

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(1) NUMERO 451.763	(15) A1
	(2) FECHA DE PRESENTACION 22-9-76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
50-113.747	22 de septiembre de 1975	JAPON
51-5422	22 de enero de 1976	JAPON

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL F28F	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA SUPERFICIE DE ABSORCION SELECTIVA DE UN COLECTOR SOLAR

(71) SOLICITANTE (S)

YAZAKI SOGYO KABUSHIKI KAISHA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

3-8-4, Nishishinbashi, Minato-ku, Tokyo, Japon.

(72) INVENTOR (ES)

Toshihiro Ishibashi, Kinya Horibe, Masaharu Ishida, Yousi Zano.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. JAIME GOMEZ ACEBO

La presente invención se relaciona con un procedimiento para producir una superficie aceptora para la absorción selectiva de radiación solar. Especialmente la presente invención se relaciona con un procedimiento para producir una superficie aceptora para la absorción selectiva de radiación solar (denominada de aquí en adelante como superficie de absorción selectiva del colector solar) en la cual una capa de revestimiento de óxido metálico, formada a partir de cierta composición metálica, se adhiere sobre un sustrato que tiene una superficie de tipo espejo, en un espesor predeterminado.

Ya es bien conocido un método para recoger radiación solar utilizando el efecto invernadero, de modo que un material de cobertura que tiene propiedades de opacidad en una longitud de onda infrarroja y transparencia en una longitud de onda visible, se recubre, sobre la superficie base pre-recubierta, con una sustancia que tiene la propiedad próxima al cuerpo negro, por ejemplo un pigmento negro, teniendo dicha sustancia de revestimiento el efecto de invernadero y el efecto de una pérdida decreciente de calor de convención procedente de una conducción convencional. El método convencional de la técnica anterior se efectúa satisfactoriamente cuando la temperatura de operación del colector solar es inferior a unos  $50^{\circ}\text{C}$ , pero cuando dicha temperatura se eleva por encima de unos  $50^{\circ}\text{C}$ , dicho método exhibe una desventaja al decrecer grandemente la eficacia de recogida de calor en el colector solar. Para eliminar esta desventaja, es bien conocido utilizar una superficie de absorción selectiva convencional que tiene las propiedades espectroscópicas de mostrar la misma absorbancia de energía que la del cuerpo negro en las longitudes de onda ( $0,3 - 2,5 \mu\text{m}$ ) de la radiación solar y la baja emitancia en las longitudes de onda de  $3 - 50 \mu\text{m}$

a la temperatura de operación de  $100^{\circ}\text{C}$ , la cual es la misma temperatura que la temperatura de funcionamiento del colector solar. Es difícil obtener la superficie de absorción selectiva del colector solar teniendo las características espectroscópicas mencionadas anteriormente por naturaleza.

Puesto que una placa de zinc suficientemente pulida y una placa de cobre oxidada naturalmente en aire, exhiben simplemente la propiedad absorbente selectiva de radiación solar, incluso si dichas placas se aplican al colector solar, es conveniente eliminar la o las desventajas del colector solar de la técnica anterior en el cual se utiliza el efecto invernadero del pigmento negro, etc., de modo que se ha llevado a cabo un intento para formar artificialmente la superficie de absorción selectiva del colector solar. Como superficie de absorción selectiva de la técnica anterior del colector solar formado artificialmente, se ha utilizado una superficie de placa de cobre revestida con óxido de cobre mediante un tratamiento químico, una superficie de lámina de hierro galvanizada depositada con sulfuro de níquel y una doble superficie revestida estando revestido el sustrato, que tiene una superficie de tipo espejo, con una película que tiene propiedades de opacidad en las longitudes de onda visibles y de transparencia en las longitudes de onda infrarroja, y a continuación con una película transparente que tiene la propiedad de evitar la reflexión de radiación solar por evaporación en vacío, salpicadura y métodos de descarga por arco, por ejemplo una superficie sustrato de aluminio revestida con silicio metálico y a continuación con dióxido de silicio para evitar la reflexión de la radiación solar. El método de evaporación en vacío ha sido considerado como uno de los más fiables entre los métodos existentes para formar la

superficie de absorción selectiva del colector solar, teniendo el efecto de evitar la reflexión por el efecto de interferencia de las películas de revestimiento, por lo que el espesor de cada película debe ser controlado y las sustancias (sustancias simples o compuestos) de cada película deben elegirse opcionalmente, teniendo especialmente cada película el índice de refracción adecuado para adherirse entre sí sobre la superficie base. Se han desarrollado métodos especiales de evaporación en vacío, por ejemplo, salpicadura y métodos de arco, puesto que cada película fabricada por el método normal de evaporación en vacío no se adhiere suficientemente entre sí al sustrato. Sin embargo, y puesto que el método de evaporación posee por sí mismo ciertos inconvenientes alrededor de la eficacia de producción y del costo, se han llevado a cabo ciertos intentos de formar la superficie de absorción selectiva con una superficie anti-refracción mediante un método distinto al método de evaporación en vacío, especialmente métodos químicos en seco y en húmedo y un método de deposición.

Por ejemplo, en el método de deposición, la superficie de absorción selectiva, que tiene los efectos de la absorción selectiva y de evitar la reflexión procedente del efecto de interferencia de las películas de revestimiento, se produce formando la película de revestimiento de sulfuro de níquel o las películas de revestimiento de sulfuro de níquel-zinc y sulfuro de zinc, sobre una placa de aluminio o sobre una placa de hierro galvanizada. Según el método de tratamiento químico, la superficie de absorción selectiva que tiene los efectos mencionados anteriormente, se produce formando óxido metálico sobre la placa de acero o sobre la placa de acero inoxidable, según el mismo método que el método antes mencionado del sulfuro de níquel,

Si bien la película de revestimiento formada por los métodos químicos en seco y en húmedo así como la formada por los métodos de evaporación en vacío y evaporación en vacío especial, exhibe la propiedad de absorción selectiva, es necesario elegir la gama de espesores de la película de revestimiento formada por los métodos químicos, para producir una superficie de absorción selectiva que tenga la misma propiedad de absorción selectiva que las formadas por los métodos de evaporación y de evaporación en vacío especial.

El objeto de la presente invención se relaciona con la producción de una superficie de absorción selectiva de un colector solar, en el cual una película de revestimiento, que consiste en una composición predeterminada de óxido metálico, se adhiere herméticamente al sustrato que tiene una superficie de tipo espejo y un acabado predeterminado, en cierto espesor, siendo elegido dicho óxido metálico de la película de revestimiento entre aquellos que tienen la propiedad de una absorción selectiva y el efecto de evitar la reflexión de radiación solar por el efecto de interferencia de la película.

La figura 1 muestra la interrelación existente entre las longitudes de onda ( $\lambda$ ) del rayo solar y la reflectancia (%) de la superficie de absorción selectiva como consecuencia de la aspereza de la superficie del sustrato.

Las figuras 2 y 3 muestran la interrelación existente entre la absorbancia ( $\alpha$ ), la emitancia ( $\xi$ ) y la eficacia ( $\gamma$ ) de la superficie de absorción selectiva y las asperezas  $R_a$  ( $\mu$ m) y  $R_z$  ( $\mu$ m) respectivamente.

La figura 4 muestra la interrelación existente entre las longitudes de onda y la reflectancia de la superficie selectiva para las diversas asperezas del sustrato.

La figura 5 muestra un ejemplo de la sección transversal de la superficie de absorción selectiva del colector solar, utilizando acero inoxidable como sustrato.

5 La figura 6 muestra la interrelación existente entre las longitudes de onda ( $\mu\text{m}$ ) y la transmitancia de dicha película de óxido.

La figura 7 muestra la interrelación existente entre las longitudes de onda ( $\mu\text{m}$ ) y la reflectancia del óxido metálico sobre el sustrato de acero inoxidable despreciando el efecto de interferencia.

La figura 8 muestra la interrelación existente entre las longitudes de onda ( $\mu\text{m}$ ) y la reflectancia (%) de la superficie de absorción selectiva del colector solar.

15 La figura 9 muestra la interrelación existente entre las longitudes de onda ( $\mu\text{m}$ ) y la reflectancia (%) de óxidos metálicos procedentes de aceros inoxidables ferríticos y austeníticos respectivamente.

La figura 10 muestra una vista en sección transversal del colector solar con la superficie de absorción selectiva.

20 La figura 11 muestra la interrelación existente entre las longitudes de onda ( $\mu\text{m}$ ) y la reflectancia (%) del óxido metálico del acero inoxidable ferrítico que tiene un bajo contenido en carbono.

La figura 12 muestra la interrelación existente entre el espesor ( $\text{Å}$ ) de la capa de revestimiento y el tiempo de tratamiento químico (minutos) para formar la capa de óxido metálico de la superficie de absorción selectiva del colector solar.

La figura 13 muestra la interrelación existente entre el espesor ( $\text{Å}$ ) de la capa de revestimiento y la absorbancia ( $\alpha$ ) y la emitancia ( $\beta$ ) de la superficie de absorción selectiva del

30

colector solar,

Composición metálica

Una de las composiciones metálicas usadas en la presente invención consiste en 0,001 - 0,15 % en peso de C, 0,005-  
5 3,00 % en peso de Si, 0,005 - 10 % en peso de Mn, 11 - 30 % en peso de Cr, 0,005 - 22,00 % en peso de Ni, opcionalmente 0,75 - 5,00 % en peso de Mo y el resto es hierro. Dicha composición metálica corresponde a la de un acero inoxidable vendido generalmente en el mercado, por ejemplo, 0,005 - 0,08 % en peso de  
10 C, 0,005 - 1,00 % en peso de Si, 0,005 - 2,00 % en peso de Mn, 8,00 - 10,50 % en peso de Ni, 18,00 - 20,00 % en peso de Cr, y el resto es Fe (683/XIII 11 (ISO), 304 (AISI)); 0,005 - 0,08 % en peso de C, 0,005 - 1,00 % en peso de Si, 0,005 - 2,00 % en peso de Mn, 10,00 - 14,00 % en peso de Ni, 16,00 - 18,00 % en  
15 peso de Cr, 2,00 - 3,00 % en peso de Mo y el resto es Fe (683/XIII 20 (ISO), 316 (AISI)); 0,005 - 0,12 % en peso de C, 0,005 - 0,75 % en peso de Si, 0,005 - 1,00 % en peso de Mn; 0,005 - 0,60 % en peso de Ni, 16,00 - 18,00 % en peso de Cr y el resto es Fe (683/XIII 8 (ISO), 430 (AISI)); 0,005 - 0,12 % en peso de C,  
20 0,005 - 1,00 % en peso de Si, 0,005 - 1,00 % en peso de Mn, 0,005 - 0,60 % en peso de Ni, 16,00 - 18,00 % en peso de Cr, 0,75 - 1,25 % en peso de Mo y el resto es Fe (434 (AISI)) y otro acero inoxidable que tiene una composición metálica similar a la mencionada anteriormente. Cuando se emplea acero inoxidable como composición metálica, el acero inoxidable marten-  
25 sítico no resulta adecuado pero si lo son los aceros inoxidables ferríticos y austeníticos para utilizarse como composición metálica del colector solar, a la vista de la capacidad de soldadura.

30 Otra composición metálica empleada en la presente in-

vención es un acero inoxidable que tiene un bajo contenido en carbono y que incorpora otro metal para mejorar la anticorrosión, capacidad de conformado y capacidad de soldadura, por ejemplo, 0,001 - 0,15 % en peso de C, 0,005 - 3,00 % en peso de Si, 0,005 - 10,00 % en peso de Mn, 11,00 - 30,00 % en peso de Cr y 0,001 - 5,00 % en peso de al menos uno de los elementos elegidos entre N, Cu, Al, V, Y, Ti, Nb, Ta, U, Th, W, Zr y Hf, opcionalmente 0,75 - 5,00 % en peso de Mo y el resto es Fe, siendo la relación  $Me/C + N$  superior a 5, mientras que dicha relación es superior a 8 en un acero inoxidable que comprende Nb, Ta, ó Ti como elemento adicional. Dichas composiciones metálicas corresponden a las de un acero inoxidable vendido normalmente en el mercado, por ejemplo, 0,005 - 0,03 % en peso de C, 0,005 - 0,75 % en peso de Si, 0,005 - 1,00 % en peso de Mn, 16,00 - 18,00 % en peso de Cr, 0,1 - 1,0 % en peso de Ti, y el resto es Fe; 0,005 - 0,03 % en peso de C, 0,005 - 0,75 % en peso de Si, 0,005 - 1,00 % en peso de Mn, 16,00 - 18,00 % en peso de Cr, 0,1 - 1,0 % en peso de Ti, 0,75 - 1,25 % en peso de Mo y el resto es Fe.

Otra composición metálica usada en esta invención es el acero inoxidable que tiene un bajo contenido en carbono y que incorpora otro metal para mejorar la anticorrosión, capacidad de conformado y capacidad de soldadura, por ejemplo, 0,001 - 0,15 % en peso de C, 0,005 - 3,00 % en peso de Si, 0,005 - 10,00 % en peso de Mn, 0,005 - 22,00 % en peso de Ni, 11,00 - 30,00 % en peso de Cr, y 0,001 - 5,00 % en peso de al menos uno de los elementos elegidos entre N, Cu, Al, V, Y, Ti, Nb, Ta, U, Th, W, Zr y Hf, opcionalmente, 0,75 - 5,00 % en peso de Mo y el resto es Fe, siendo la relación  $Me/C + N$  superior a 5, mientras que dicha relación es superior a 8 en el acero inoxidable que comprende Nb, Ta, ó Ti como elemento adicional.

Formación del metal óxido

El método para preparar el óxido metálico a partir de la composición metálica es el siguiente:

5 (1) Métodos para preparar óxidos metálicos mediante tratamientos químicos en seco y en húmedo.

(2) Método de tratamiento químico para preparar óxido metálico del acero inoxidable después de que el acero inoxidable, que tiene la composición metálica predeterminada, es adherido herméticamente sobre el sustrato que tiene una superficie de tipo espejo distinta a dicho acero inoxidable.

10 (3) Métodos para preparar óxido metálico del acero inoxidable por medio del método de evaporación en vacío, método de salpicadura y método de descarga por arco, después de que el acero inoxidable, que tiene la composición metálica predeterminada, se adhiere herméticamente sobre el sustrato que tiene una superficie de tipo espejo distinta a dicho acero inoxidable.

15 (4) Métodos para preparar óxido metálico del acero inoxidable adheriendo simultáneamente con oxidación el acero inoxidable, que tiene la composición metálica predeterminada, sobre el sustrato que tiene una superficie de tipo espejo distinta al acero inoxidable.

Entre los métodos antes mencionados, los métodos más preferibles son los de oxidación ácida y alcalina, del siguiente modo:

25 (a) Método de oxidación ácida

Las condiciones de oxidación son las siguientes:

Dicromato sódico o potásico	100-400 g/l
ó trióxido de cromo	40-700 g/l
ácido sulfúrico	150-800 g/l
Preferiblemente	400-800 g/l

Temperatura	50°-punto de ebullición
Preferiblemente	70-120°C
Tiempo de inmersión	3-40 minutos

5

(b) Método de oxidación alcalina

Las condiciones de oxidación son las siguientes:

Hidróxido sódico o potásico 130-200 g/l

Fosfato trisódico o tripotásico 30-40 g/l

(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

(K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

10

Nitrito sódico o potásico : Nitrate sódico o potásico

(NaNO<sub>2</sub>)

(KNO<sub>2</sub>)

(NaNO<sub>3</sub>)

(KNO<sub>3</sub>)

20-30 g/l

Hidróxido férrico

1-3 g/l

Fe(OH)<sub>3</sub>

15

Peróxido de plomo

20-30 g/l

(PbO<sub>2</sub>)

Temperatura

100-150 °C

Tiempo de inmersión

3-50 minutos

20

Es preferible pretratar la superficie del sustrato antes de llevar a cabo el tratamiento químico sobre el mismo.

Los métodos de precalentamiento preferibles son aquellos de sumergir dicho sustrato en la mezcla acuosa de 1 parte en peso de ácido nítrico y 1 parte en peso de agua durante una hora, o una mezcla acuosa de 30 % en peso de ácido perclórico y 1 % en peso de cloruro potásico durante 2 - 3 minutos.

25

El óxido metálico procedente del acero inoxidable consiste en la siguiente fórmula química FeO (FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el acero inoxidable ferrítico y (Fe, Ni) O (Fe.Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el acero inoxidable austenítico, siendo ambos óxidos metálicos de la estructura espinela con un defecto en la red cristalina.

30

### Aspereza del sustrato

5 Cuando el estado superficial del sustrato que tiene la superficie tipo espejo satisface las siguientes necesidades, no está limitada una clase del material de sustrato en el caso de adherir óxido metálico de la composición predeterminada sobre el sustrato.

10 1) Para proporcionar la característica de la superficie de absorción selectiva, especialmente la elevada reflectancia en las longitudes de onda de rayos infrarrojos, la capa de óxido metálico es la transparente en el rayo infrarrojo con lo cual el rayo infrarrojo se refleja sobre el sustrato pasando a través de la capa de óxido metálico adherida al sustrato.

15 2) La adhesión de la capa de óxido metálico al sustrato depende de la aspereza de la superficie del sustrato. La capa de revestimiento adherida sobre la superficie lisa del sustrato llega a ser densa.

20 3) Cuando la superficie del sustrato posee una superficie del tipo espejo en las longitudes de onda de los rayos visibles y casi infrarrojos, el efecto de interferencia no disminuye con lo que el efecto de evitar la reflexión aparece claro. En el caso de que la superficie del sustrato sea áspera, la absorbancia de radioación solar aumenta. De este modo, se deja a criterio del fabricante la elección del efecto de evitar la reflexión o el efecto de aumentar la absorbancia.

25 4) Es preferible preparar una superficie de tipo espejo del sustrato en forma lisa para suprimir la radioación del rayo infrarrojo. Si el sustrato llega a ser excesivamente áspero, de modo que el carácter espectroscópico de la superficie selectiva disminuirá en tal grado que las longitudes de onda absorbentes del rayo solar en la superficie de absorción selectiva al

30

canzan a las longitudes de onda infrarrojas de 3 - 8  $\mu$ m, dicho sustrato áspero resulta inadecuado. Como material de sustrato se pueden emplear varios tipos de placa metálica, placa de acero inoxidable y placa plástica.

5                   A la vista de dichas materias, se ha encontrado que el estado superficial del sustrato, al cual han de adherirse los óxidos metálicos del acero inoxidable, constituye el factor más importante para que se exhiba totalmente el caracter espectroscópico de la superficie de absorción selectiva en la cual es grande la absorbanza en las longitudes de onda de la radiación solar (especialmente la reflectancia de la misma es pequeña), mientras que es baja la emitancia en las longitudes de onda del rayo infrarrojo (especialmente es grande la reflectancia de la misma).

10                   Se sabe que, preferiblemente al objeto de mejorar la eficacia de la superficie de absorción selectiva, la rugosidad o aspereza de la superficie es grande en comparación con la longitud de onda de la radiación solar y es pequeña en comparación con la longitud de onda del rayo infrarrojo. Pero esto no ha sido confirmado por datos experimentales.

15                   Hablando en términos generales, la superficie del sustrato acabado en forma áspera tiende a exhibir el efecto de aumentar la absorbanza por la reflexión repetida, pero a disminuir el efecto de evitar la reflexión procedente del efecto de interferencia, ya que dichos efectos dependen realmente de las limitaciones de aspereza de la superficie de absorción selectiva.

20                   Otro objeto de esta invención se relaciona con la determinación de la aspereza de la superficie del sustrato cuando se forma óxido metálico del acero inoxidable sobre la superficie

5

10

15

20

25

30

del sustrato. Para determinar la aspereza del sustrato se lleva a cabo el siguiente experimento:

Un acero inoxidable que tiene la composición metálica siguiente:

5           0,005 - 0,12 % en peso de C, 0,005 - 0,75 % en peso de Si, 0,005 - 1,00 % en peso de Mn, 16,00 - 18,00 % en peso de Cr y el resto es una pequeña cantidad de metal adicional y Fe (430 (AISI), 683/XIII 8 (ISO)), se oxida en un baño acuoso ácido que contiene 100 g/l de bicromato sódico y 400 g/l de ácido sulfúrico a una temperatura de 106-108°C, durante 30-35 minutos, para formar una capa de óxido metálico sobre la superficie de dicho acero inoxidable.

15           Se examinan respectivamente las interrelaciones entre la absorbancia ( $\alpha$ ) integrada en el espectro solar, la emitancia ( $\beta$ ) integrada en la radiación de la eficacia del cuerpo negro ( $\gamma$ ).

La eficacia ( $\gamma$ ) se representa por la siguiente ecuación:

$$\gamma = \alpha - \xi \frac{\delta J^4}{J}$$

20           en donde  $\delta$  representa la constante de Stefan Boltzmann  $4,88 \times 10^{-8}$  Kcal/m<sup>2</sup>.h.K<sup>4</sup>,  $J$  representa la temperatura de funcionamiento del colector. Aquí se supone que es de 373°C.  $J$  representa la potencia de la radiación solar (800 Kcal/m<sup>2</sup>.h.). La aspereza de la superficie base se representa por la desviación en media aritmética ( $R_a$ ) y la altura de diez puntos ( $R_z$ ) según la recomendación ISO norma R 468.

25           Los resultados experimentales se muestran en las figuras 1 y 2.

30           En la figura 1, la curva 1 muestra la interrelación

existente entre la reflectancia y la longitud de onda cuando la aspereza superficial es de Pa 0,36  $\mu\text{m}$  ó Rz 3,5  $\mu\text{m}$ ; la curva 2 muestra la aspereza en Ra 0,19  $\mu\text{m}$  ó Rz 0,6  $\mu\text{m}$ ; la curva 3 muestra la aspereza en Ra 0,12  $\mu\text{m}$  ó Rz 0,5  $\mu\text{m}$ ; la curva 4 muestra la aspereza en Ra 0,08  $\mu\text{m}$  ó Rz 0,3  $\mu\text{m}$ ; y la curva 5 muestra la aspereza en Ra 0,04  $\mu\text{m}$  ó Rz 0,1  $\mu\text{m}$ .

Se ha observado que la variación de la reflectancia es pequeña en comparación con la variación de la aspereza de la superficie de absorción selectiva del colector solar en una longitud de onda del rayo visible, mientras que dicha variación es grande en la longitud de onda del rayo infrarrojo. Cuanto más pequeña es la relación Ra/Rz más grande es la reflectancia.

La figura 2 muestra la interrelación existente entre el vapor Ra, la absorbancia ( $\alpha$ ), la emitancia ( $\xi$ ) y la eficacia ( $\gamma$ ). En la figura 2, el valor de la absorbancia ( $\alpha$ ) de la superficie de absorción selectiva no es afectado demasiado por el valor de Ra. El valor de la emitancia ( $\xi$ ) disminuye repentinamente cuando el valor de Ra es inferior a 0,07, mientras que dicho valor aumenta proporcionalmente cuando el valor de Ra es superior a 0,07. El valor de la eficacia ( $\gamma$ ) aumenta repentinamente cuando el valor de Ra es superior a 0,07, mostrando un valor superior al 75 %.

A partir de la figura 2 puede observarse que el superior resultado procede de una superficie de absorción selectiva producida por oxidación química de la superficie de la placa de acero inoxidable que tiene un valor Ra inferior a 0,07.

En la figura 3, el valor de la absorbancia ( $\alpha$ ) de la superficie de absorción selectiva no es afectado en demasía por el valor de Rz. El valor de la emitancia ( $\xi$ ) disminuye repentinamente cuando el valor Rz es inferior a 0,2 y la eficacia

(7) muestra un valor elevado, por encima del 75 %, cuando Rz es inferior a 0,2.

Se ha observado que se obtiene un resultado superior a partir de la superficie de absorción selectiva producida por oxidación química de la superficie del acero inoxidable que tiene la aspereza de Rz inferior a 0,2. La superficie de absorción selectiva que tiene una aspereza de Ra inferior a 0,07 ó Rz inferior a 0,2 respectivamente, proporciona una superficie totalmente lisa a la longitud de onda del rayo infrarrojo y proporciona una pequeña relación de reflectancia difusa a la reflexión semiesférica (la suma de la reflectancia del espejo y la reflectancia difusa) y evita la disminución de la reflectancia procedente de la reflexión multiplicada, mostrando con ello un valor superior al 80 % de la reflexión semiesférica a la longitud de onda infrarroja superior a 7  $\mu$ m, mejorando sobresalientemente la propiedad de absorción selectiva de la citada superficie del colector solar. Es necesario acabar la superficie de la placa metálica para que sea uniforme, al objeto de fabricar una película de óxido uniforme y estable cuando se efectúa el tratamiento de oxidación de la superficie del acero inoxidable.

Hablando en términos generales, la superficie de acero inoxidable no es homogénea debido a la estructura metalográfica, composición, procedimiento de trabajo, tratamiento térmico local y distribución de las tensiones internas. En tanto en cuanto la superficie de la placa de acero inoxidable sea heterogénea, no se forma una película de óxido uniforme.

Uno de los efectos de la presente invención consiste en mejorar la propiedad de absorción selectiva de la superficie de absorción selectiva del colector solar, acabando la superficie del sustrato de acero inoxidable con una aspereza Ra infe-

rior a 0,07 ó Rz inferior a 0,2, mediante un pulido mecánico, abrasión química y pulido electrolítico, eliminando muchas desventajas que proceden de la heterogeneidad de la superficie de la placa metálica. Uno de los ejemplos que muestran la eficacia de la superficie de absorción selectiva del colector solar que tiene una aspereza adecuada, se muestra en la figura 4. En el ejemplo, se trata un acero inoxidable (304 (AISI) 683/XIII 11 (ISO)) mediante un método realizado en líquidos utilizando polvos de cristal de un tamaño de partícula de 20 a 100  $\mu\text{m}$ , para formar una superficie limpia que tiene una aspereza superficial de Ra 0,2  $\mu\text{m}$  ó Rz 1,0  $\mu\text{m}$  y a continuación se oxida dicha superficie según el método de oxidación ácido del punto (3a) anterior.

La reflectancia espectral de la película de óxido del acero inoxidable se muestra en la curva (a) de la figura 4. Según otro ejemplo, dicho acero inoxidable se sumerge en una solución acuosa que contiene 10 % en peso de ácido nítrico y 2 % en peso de ácido fluorídico, para formar una superficie limpia que tiene una aspereza superficial de Ra 0,14  $\mu\text{m}$  ó Rz 0,6  $\mu\text{m}$  y a continuación se oxida dicha superficie por el método del punto (3a) anterior.

La reflectancia espectral de la película de óxido del acero inoxidable se muestra en la curva (b) de la figura 4. Según el ejemplo de la presente invención, el acero inoxidable se pule después de llevar a cabo o no tratamientos mecánicos y/o químicos como se muestra en dicho ejemplo, para formar una superficie tratada que tiene una aspereza de Ra inferior a 0,07  $\mu\text{m}$  ó Rz inferior a 0,2  $\mu\text{m}$  y a continuación se oxida mediante el método de oxidación ácida del punto (3a) anterior. El resultado del ensayo se muestra en la curva (c) de la figura 4. Se

ha observado que la película de óxido de la presente invención (curva (c)) muestra una alta reflectancia en las longitudes de onda del rayo infrarrojo, en comparación con aquella de las curvas (a) y (b).

5                    Espeesor de la película de óxido

Constituye un problema cómo determinar el espesor de la película de óxido cuando se adhieren óxidos metálicos de la composición metálica sobre la superficie del sustrato según, en especial, los siguientes procedimientos.

10                    (1) El método para efectuar la oxidación ácida o alcalina de la superficie del acero inoxidable que tiene una composición metálica predeterminada.

15                    (2) El método de evaporación en vacío reactivo particular, por ejemplo, los métodos de salpicadura y descarga por arco, para mejorar la propiedad adhesiva entre la película de óxido y el sustrato.

20                    (3) El método para adherir los polvos de óxido metálico de la composición metálica predeterminada sobre el sustrato, utilizando un aglutinante que tiene una transparencia relativa para el rayo infrarrojo, por ejemplo polietileno y resina de sílica, etc.

25                    (4) El método para llevar a cabo los tratamientos de oxidación del acero inoxidable adherido herméticamente al sustrato, excepto para el acero inoxidable, por ejemplo metal de cromado oxidado o metal de revestimiento, etc.

30                    El caracter espectroscópico de la superficie de absorción selectiva del colector solar y el efecto anti-reflexión de la película de óxido, se explican del siguiente modo: El caracter espectroscópico de la superficie de absorción selectiva reside en tener menos reflexión en las longitudes de onda (0,3 -

2,5  $\mu\text{m}$ ) de la radiación solar y una gran reflexión en las longitudes de onda infrarrojas (3 - 50  $\mu\text{m}$ ).

5 La figura 5 muestra una vista en sección transversal del absorbedor del colector solar, en el cual la película de óxido está adherida sobre el sustrato que tiene una superficie de tipo espejo, para mostrar la reflexión del rayo incidente sobre las superficies interfaciales entre aire y la película y entre la película y el sustrato respectivamente.

10 En la figura 5, el rayo incidente que viene del aire 1 se refleja parcialmente sobre la superficie interfacial entre el aire 1 y la película de óxido 2, para formar el rayo de reflexión 4. El restante rayo incidente penetra a través de la película de óxido 2, siendo atenuado y reflejado sobre la superficie interfacial entre la película 2 y el sustrato 3, para formar el rayo reflejado 5. La interferencia entre los rayos 4 y 15 5 depende del espesor de la película de óxido, de modo que el espesor de dicha película de óxido debe ser elegido para que se presente la acción de interferencia y se obtenga el efecto de evitar la reflexión. La curva 6 de la figura 7 muestra el carácter espectroscópico del óxido metálico del acero inoxidable adherido a la superficie de absorción selectiva, sobre la superficie del sustrato que tiene una superficie tipo espejo, despreciando el efecto de interferencia. La figura 6 muestra el poder de transmisión espectroscópico del óxido metálico del acero 20 inoxidable. Dicho acero inoxidable posee la composición metálica correspondiente a 683/XIII 8 (ISO), y 430 (AISI).

25 La película de óxido que comprende principalmente óxidos crómicos y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$  ó  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se produce sumergiendo en una solución ácida de bicromato sódico (100 grs/l) y ácido 30 (400 grs/l) a una temperatura de 106-108°C, durante 30-35 minu-

tos.

La película de óxido del acero inoxidable, que tiene el espesor adecuado de la capa de revestimiento adherida sobre el sustrato que tiene una superficie tipo espejo, exhibe un considerable caracter de absorción selectiva despreciado el efecto de interferencia.

La curva 7 de la figura 7 muestra el superior caracter espectroscópico de la superficie de absorción selectiva que tiene dicho grado de espesor de la capa de revestimiento, por lo que el efecto de interferencia reduce la reflectancia a la longitud de onda de la radiación solar.

En general, se ha proporcionado una capa de revestimiento de material dieléctrico que tiene un valor intermedio del índice de refracción de los materiales que tienen diferentes caracteres ópticos, para disminuir la reflectancia en la superficie interfacial entre dichos materiales. Si dichos materiales poseen una transparencia perfecta, la banda de absorción procedente del efecto de interferencia aparecerá de forma fuerte. Incluso si dichos materiales poseen propiedades intermedias entre los dieléctricos y conductores eléctricos, el efecto de interferencia aparecerá por la existencia del rayo penetrante. El óxido metálico del acero inoxidable no posee la propiedad dieléctrica perfecta, pero por sí mismo tiene propiedades de absorción selectiva considerables.

Por consiguiente, dicha película de óxido se puede utilizar como superficie que tiene la propiedad de absorción selectiva teniendo en consideración el efecto de interferencia. Es posible hacer que la reflectancia de la superficie de absorción selectiva tenga un valor mínimo, si se satisfacen las siguientes ecuaciones:

$$n_1^2 = n_0 \cdot n_2 = n_2 \dots\dots\dots 1$$

$$n_1 d = \frac{\lambda}{4}, \frac{3\lambda}{4}, \frac{5\lambda}{4}, \frac{7\lambda}{4} \dots\dots 2$$

5 en donde  $n_1$  representa el índice de refracción del material de  
 revestimiento;  $n_0$  representa el índice de refracción del aire  
 ( $n_0 = 1$ );  $n_2$  representa el índice de refracción del sustrato;  $d$   
 representa el espesor de la película;  $n_1 d = \frac{\lambda}{4}$  representa la  
 longitud de onda de la banda de absorción primaria. Si se uti-  
 10 liza acero inoxidable como sustrato (3), tal y como se muestra  
 en la figura 5, el índice de refracción  $n_2$  es de 3,5 - 3,9, mien-  
 tras que el índice de refracción  $n_1$  es de 2 - 2,5, según puede  
 determinarse mediante un analizador elipsométrico. Aunque el  
 índice de refracción (2 - 2,5) de la película de óxido metálico  
 15 del acero inoxidable no satisfaga la ecuación (1) y el índice de  
 refracción a la longitud de onda de absorción primaria no llegue  
 a ser nulo cuando el espesor óptico de dicha película es  $\frac{\lambda}{4}$ ,  
 dicha película exhibe las propiedades superiores de absorción  
 selectiva, tal y como se muestra en las curvas 8 y 9 de la figu-  
 20 ra 8.

La figura 8, las curvas 8 y 9 muestran la reflectancia  
 espectral cuando la longitud de onda de la absorción primaria es  
 de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , a la cual el poder emisor espectral  
 alcanza un valor máximo, y de aproximadamente 0,8  $\mu\text{m}$ , respecti-  
 25 vamente. Aunque a partir de la curva 8 se deduce que la propie-  
 dad de absorción selectiva más superior se presenta cuando la  
 longitud de onda de absorción primaria (11) es de 0,5  $\mu\text{m}$ , y que  
 la absorbancia máxima de la superficie de absorción selectiva se  
 encuentra en la longitud de onda (11) de la absorción primaria  
 30 de 0,8  $\mu\text{m}$  aproximadamente, teniendo en consideración la distri

bución espectral de la radiación solar. Ahora, cuando la absor-  
bancia ( $\alpha$ ) de la radiación solar de las curvas 8 y 9 se calcu-  
la suponiendo que la masa de aire es 2, dichos valores ( $\alpha$ ) de  
las curvas 8 y 9 ascienden a 0,90 y 0,94 respectivamente.

5                    En las curvas 8 y 9 de la figura 8, la emitancia ( $\epsilon$ )  
asciende al mismo valor de aproximadamente 0,12 para largas lon-  
gitudes de onda. Los valores que muestran la reflectancia míni-  
ma en la absorción primaria (11) y la cresta primaria de reflec-  
tancia espectral (12) en el espesor óptico de la película de  $\frac{\lambda}{2}$ ,  
10 son algo diferentes en las curvas 8 y 9 respectivamente, ya que  
las constantes ópticas de dispersión en la capa de revestimen-  
to de óxido metálico y en la placa base, para cierta longitud  
de onda, son también algo diferentes, respectivamente. La mejor  
selectividad se obtendrá en la longitud de onda de absorción  
15 primaria de 0,8  $\mu\text{m}$  que en la longitud de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Especialmente, la reflectancia mínima de la curva 9  
es más pequeña que aquella de la curva 8 en la longitud de onda  
de absorción primaria (11), mientras que la reflectancia máxima  
de la curva 9 es más pequeña que la de la curva 8 en la longi-  
tud de onda de cresta primaria (12).  
20

La línea 10 de la figura 8 muestra la curva ideal de  
reflectancia espectral de la superficie de absorción selectiva  
a la temperatura de operación de 100°C.

25                    Proporcionando los particulares completos del índice  
de refracción del óxido metálico de dicho acero inoxidable, el  
citado óxido metálico es poroso, crecienco sobre la superficie  
del acero inoxidable en cierta dirección.

30                    Generalmente, cuanto más grande es la porosidad, ma-  
yor será el valor del índice de refracción, llegando a ser pró-  
ximo al del aire, mientras que cuanto más pequeña sea la poro-

sidad, mayor será el valor del índice de refracción llegando a ser próximo al del óxido metálico.

El índice de refracción de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) es de 2,4 - 2,5 en la longitud de onda del rayo visible, mientras que el índice de refracción del óxido metálico del acero inoxidable es de 2 - 2,5, medidos por el analizador elipsométrico.

Se llega a la conclusión de que la porosidad del óxido metálico del acero inoxidable corresponde a 0 - 20 % sobre una base en volumen de la capa de óxido metálico. Dicho factor ha sido confirmado por la medición del microscopio por transmisión.

El espesor adecuado ( $d_c$ ) de la capa de revestimiento de óxido metálico del acero inoxidable, que tiene dicho efecto anti-reflexión, asciende a un valor comprendido entre 500 y 1.250 Å, cuando el espesor óptico ( $n_1 d$ ) de dicha capa representa  $1.250 \text{ Å} \leq n_1 d \leq 2.500 \text{ Å}$ , y el índice de refracción ( $n_1$ ) representa  $2,0 \leq n_1 \leq 2,5$ . Incluso si el espesor de la capa se encuentra fuera de dicha gama, la propiedad de absorción selectiva de la superficie aparece considerablemente de modo que se llega a la conclusión de que el espesor adecuado de la capa de revestimiento tiene que ser de 500 Å - 2.000 Å. Dicho espesor adecuado de la capa de revestimiento se puede aplicar al acero inoxidable así como al sustrato distinto al acero inoxidable. Si el sustrato se elige entre los materiales que tienen un elevado índice de refracción, superior a 4, la superficie de absorción de radioacción solar, producida a partir de dicho sustrato, se mejora en comparación con la superficie del sustrato de acero inoxidable.

#### Ejemplo 1.

Los dos tipos de aceros inoxidables ferrítico y austenítico, que tienen las composiciones metálicas de 683/XIII 8

(ISO), 430 (AISI) y 638/XIII 11 (ISO), 304 (AISI), se oxidan químicamente mediante las siguientes condiciones, respectivamente, para formar la película de óxido sobre la superficie del acero inoxidable.

5                                    Condiciones de oxidación:

                                  Bicromato sódico                                    100 g/l

                                  ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

                                  Acido sulfúrico                                    400 g/l

                                  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

10                                    Inmersión durante 30 - 35 minutos a la temperatura de 106 - 108°C.

                                  La figura 9 muestra la reflectancia espectral de la superficie de absorción selectiva que se obtiene a partir de dichos aceros inoxidables en comparación con aquella de la superficie de absorción selectiva ordinaria del colector solar.

15                                    En la figura 9, la curva 1 muestra la reflectancia de la superficie de absorción selectiva de la película de óxido fabricada a partir del acero inoxidable ferrítico; la curva 2 muestra la reflectancia de la película de óxido fabricada a partir del acero inoxidable austenítico; la curva 3 muestra la reflectancia de la superficie revestida con óxido de cobre producida por oxidación alcalina de placa de cobre; la curva 4 muestra la reflectancia del sulfuro de níquel sobre níquel, ambos depositados sobre el acero; la curva 5 muestra la reflectancia espectral ideal de la superficie de absorción selectiva del colector solar a la temperatura de operación de 100°C.

25                                    La superficie de absorción selectiva revestida con óxido de cobre muestra una reflectancia enormemente alta para las largas longitudes de onda superiores a 4  $\mu\text{m}$ . La misma corresponde a una reflectancia de 3 - 5 % mayor que la reflectan-

30

cia de la superficie de absorción selectiva de la película de óxido del acero inoxidable, tal y como se muestra en las curvas 1 y 2, para las longitudes de onda de radiación solar de 0,3 - 2,5  $\mu\text{m}$ , teniendo en consideración la reflectancia difusa, mientras que en la superficie de absorción selectiva fabricada a partir del acero inoxidable ferrítico, como se muestra en la figura 1, la reflectancia es excesivamente pequeña para longitudes de onda inferiores a 2  $\mu\text{m}$  y considerablemente alta para longitudes de onda superiores a 2  $\mu\text{m}$ . La superficie de absorción selectiva fabricada a partir del acero inoxidable ferrítico es superior, en el mismo grado que aquella fabricada a partir de la superficie selectiva de óxido de cobre. Como se muestra en la curva 2 de la figura 9, la reflectancia de la superficie de absorción selectiva fabricada a partir del acero inoxidable, es algo inferior a la que posee la fabricada a partir del acero inoxidable ferrítico, en las longitudes de onda del cuerpo negro a la misma temperatura, a la temperatura de operación del colector solar. Aunque la superficie de absorción selectiva fabricada a partir del acero inoxidable austenítico es algo inferior en lo que respecta a la propiedad espectroscópica, dicha superficie es característica de la superficie de absorción selectiva del colector solar comercial, teniendo en cuenta las propiedades superiores de anticorrosión y capacidad de soldadura del acero inoxidable austenítico.

Como anteriormente se ha mencionado, la superficie de absorción selectiva de la presente invención, fabricada a partir de los aceros inoxidables ferríticos y austeníticos, son utilizables ventajosamente en relación con la superficie de absorción selectiva del colector solar, ya que dichas superficies poseen las buenas propiedades espectroscópicas y superiores propiedades

de anticorrosión y resistencia térmica, que constituyen los caracteres específicos del acero inoxidable. Las superficies de revestimiento de óxido metálico, fabricadas a partir de los aceros inoxidables ferríticos y austeníticos mediante el proceso de oxidación química, son uniformes y estables sin perjudicar a las propiedades de anticorrosión inherentes del acero inoxidable.

La propiedad de resistencia térmica de la superficie de absorción selectiva fabricada según la presente invención, se encuentra al mismo grado que aquella del acero inoxidable, incluso si el sustrato es distinto a uno de acero inoxidable.

La figura 10 muestra una vista en sección transversal de un colector solar adecuado, empleado para la superficie de absorción selectiva fabricada a partir de los aceros inoxidables ferríticos y austeníticos.

En la figura 10, un rayo solar incidente, tal y como se muestra mediante una flecha, se convierte a calor mediante transmisión a través de materiales de recubrimiento transparentes (una a tres láminas de placas de cristal o de resina) que se proporcionan como protección contra la pérdida de calor por convección y de aquella que se exfolia en la radiación solar y aire (2) y es absorbida en la película de óxido (3) de los aceros inoxidables ferríticos o austeníticos. El calor absorbido se transmite a un medio de calentamiento, tal como aire, agua, etc, a través del sustrato (4) o de otros materiales convencionales (5) aglutinados sobre dicho sustrato (4) mediante el método de revestimiento y mediante los procesos de aglomeración por difusión. En la figura 10, el número (6) representa la capa de aire proporcionada como aislante del calor, (7) es el material aislante que comprende lana de cristal, asbestos o una estructura

ra de paneles. Se ha observado que la superficie de absorción selectiva fabricada a partir del acero inoxidable ferrítico o austenítico, mediante el proceso de oxidación química, muestra el superior efecto de recoger calor cuando dicha superficie se utiliza en el colector solar.

Ejemplo 2.

Aunque la superficie de absorción selectiva fabricada a partir del acero inoxidable ferrítico que tiene una composición metálica como la mostrada en el ejemplo 1, muestra unas mejores propiedades espectroscópicas y es de menor precio, posee ligeramente inconvenientes en la capacidad de soldadura, conformabilidad y propiedades anti-corrosión. Al objeto de mejorar estos inconvenientes, el acero inoxidable de bajo contenido en carbono se trata bajo condiciones de oxidación químicas tal y como se muestra en el ejemplo 1. En la figura 11, la curva 1 muestra la interrelación existente entre las longitudes de onda y la reflectancia de la superficie de absorción selectiva fabricada a partir de dicho acero inoxidable de bajo contenido en carbono que contiene titanio, molibdeno y otros metales; la curva 2 muestra la interrelación de la superficie de absorción selectiva fabricada a partir del acero inoxidable ferrítico de bajo contenido en carbono y que no contiene titanio, molibdeno, ni otros metales; la curva 3 muestra la curva ideal de dicha interrelación.

A partir de la figura 11 se ha observado que la superficie de absorción selectiva fabricada a partir del acero inoxidable que contiene metales adicionales, posee las mejores propiedades espectroscópicas en comparación con el acero inoxidable ferrítico convencional que no contiene metales adicionales.

---

Ejemplo 3.

5 Se lleva a cabo el siguiente experimento para averiguar el efecto de la superficie de absorción selectiva del colector solar que tiene la propiedad de anti-reflexión mediante el efecto de interferencia y la mejor reflectancia espectral que se obtiene seleccionando las condiciones de oxidación al formar la película de óxido con un espesor adecuado de 500 - 2.000 Å sobre la superficie del acero inoxidable.

10 La placa de acero inoxidable que corresponde a la composición metálica de 683/XIII 8 (ISO), 430 (AISI), se oxida químicamente sumergiéndola en una solución acuosa de las composiciones (A) y (B), variando el tiempo de inmersión respectivamente para formar la película de óxido sobre la superficie del acero inoxidable.

15 Se examinan respectivamente la interrelación existente entre el espesor ( $\bar{A}$ ) de la capa de revestimiento y el tiempo de inmersión (tiempo de tratamiento) (figura 12) y las interrelaciones existentes entre la absorbancia ( $\alpha$ ) en el espectro solar (peso de aire = 2), la emitancia ( $\xi$ ) integrada sobre la radiación del cuerpo negro a la temperatura de operación (50 - 100°C) del colector solar y el espesor  $\bar{A}$  de la capa de revestimiento (figura 13).

Las condiciones de oxidación de la superficie del acero inoxidable son las siguientes:

25	(A)	Dicromato sódico ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )	100 g/l
		Acido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	400 g/l
		Temperatura de tratamiento	106 - 108 °C
	(B)	Trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ )	250 g/l
		Acido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	500 g/l
30		Temperatura de tratamiento	70 °C

La figura 12 muestra la interrelación existente entre el espesor ( $\text{\AA}$ ) de la capa de revestimiento y el tiempo de tratamiento (minutos) obtenido midiendo la variación de la posición (longitud de onda) de la absorción primaria en el cual el espesor óptico  $n_1 d = \frac{\lambda}{4}$ , en donde  $n_1$  representa el valor medio 2,2 de la gama antes mencionada de 2,0 - 2,5.

En la figura 12, la curva 13 es la obtenida a partir de la condición de tratamiento (A), mientras que la curva 14 es la obtenida a partir de la condición de tratamiento (B). La figura 13 muestra la interrelación existente entre la absorbancia ( $\alpha$ ) y la emitancia ( $\xi$ ) a la temperatura de operación de  $100^\circ\text{C}$  del colector solar y el espesor  $\text{\AA}$  de la capa de revestimiento.

En la figura 12, la curva 15 es aquella que existe entre la absorbancia ( $\alpha$ ) y el espesor de la capa de revestimiento, mientras que la curva 16 es la que existe entre la emitancia ( $\xi$ ) y el espesor de la capa de revestimiento.

A partir de las curvas 15 y 16 se ha observado que el valor ( $\alpha$ ) es superior a 0,80 cuando el espesor de la capa de revestimiento es de 500 - 2.000  $\text{\AA}$  y que el valor ( $\alpha$ ) es de 0,94 cuando el espesor de la capa de revestimiento es de aproximadamente 900  $\text{\AA}$ , cuando la longitud de onda de la absorción primaria procedente del efecto de interferencia es de 0,8  $\mu\text{m}$ , habiéndose encontrado que el valor ( $\alpha$ ) disminuye lentamente cuando el espesor de la capa de revestimiento es superior a 1.000  $\text{\AA}$ .

A partir de la figura 13 se ha observado también que la emitancia ( $\xi$ ) aumenta lentamente hasta que el espesor de la capa de revestimiento alcanza un valor de aproximadamente 1.500  $\text{\AA}$  y que el valor ( $\xi$ ) es superior a 0,2 cuando el espesor de la capa de revestimiento alcanza un valor superior a 2.000  $\text{\AA}$ , habiéndose encontrado que la superficie de absorción selectiva que

tiene la mejor propiedad de absorción selectiva puede producirse cuando el espesor de la película de óxido del acero inoxidable alcanza un valor de 500 - 2.000 Å.

5 A la vista de lo anterior, se ha encontrado que se puede obtener una superficie de absorción selectiva que tenga las mejores características, independientemente del proceso de operación de la superficie de revestimiento, cuando el espesor de la capa de revestimiento alcanza un valor de 500 - 2.000 Å.

10 Las características de la superficie de absorción selectiva de la presente invención, son las siguientes:

(1) La superficie de absorción selectiva que tiene las mejores propiedades de duración, resistencia térmica, anticorrosión y adherencia, se fabrica según el proceso de esta invención cuando se utiliza como sustrato acero inoxidable.

15 (2) En la superficie de absorción selectiva convencional, que comprende óxido de cobre, su propiedad espectroscópica no disminuye notablemente a una temperatura de 180-200°C (24 horas) cambiando con ello la superficie de color, sino que disminuye a una temperatura superior a 210°C (24 horas), ya que se destruye la estructura superficial del óxido metálico.

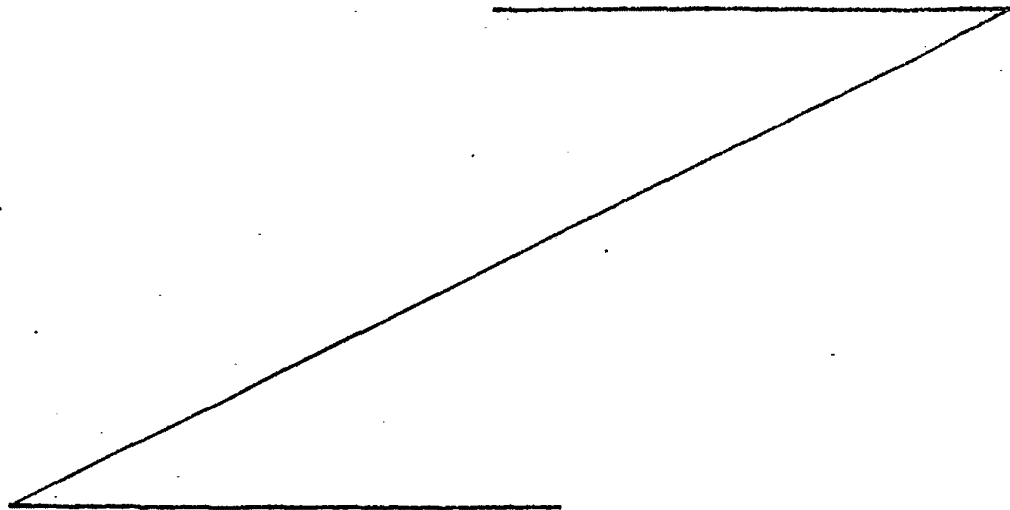
20 (3) En la superficie de absorción selectiva de cobre, convencional, se ha observado, a partir de las variaciones del estado superficial y del carácter espectroscópico de dicha superficie cuando la misma se expone al aire, que la estructura superficial de dicha superficie disminuye notablemente al exponerse al agua de lluvia, causando con ello la exfoliación del óxido metálico, y que la emitancia aumenta rápidamente en el rayo infrarrojo disminuyendo con ello notablemente la reflectancia y ausencia de la propiedad espectroscópica como superficie de absorción selectiva. En la superficie de absorción selectiva de

25

30

la presente invención, dichas propiedades inferiores, como las mencionadas anteriormente, no son observadas.

(4) La superficie de absorción selectiva que tiene mejor caracter espectroscópico y un bajo costo de fabricación; se produce según el proceso de esta invención cuando se utiliza el acero inoxidable ferrítico como material de sustrato, exhibiendo dicha superficie sin embargo, las propiedades de ausencia de capacidad de soldadura, conformabilidad y propiedades anticorrosión en comparación con las propiedades del acero inoxidable austenítico. Para mejorar dichos inconvenientes, la citada superficie se fabrica a partir de una composición metálica de un acero inoxidable ferrítico de bajo contenido en carbono o de una pequeña cantidad de los metales adicionales especificados presentes en el acero inoxidable ferrítico o una pequeña cantidad de los metales adicionales específicos en el acero inoxidable ferrítico de bajo contenido en carbono, evitando con ello la aparición de la corrosión por tensión que se genera siempre en el acero inoxidable austenítico y exhibiendo una resistencia mecánica en el mismo grado que el acero inoxidable austenítico.



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para producir una superficie de absorción selectiva de un colector solar, caracterizado porque un acero inoxidable que tiene una superficie tipo espejo y la siguiente composición: 0,001 a 0,15 % en peso de C; 0,005 a 3,00 % en peso de Si; 0,005 a 10,00 % en peso de Mn; 16,00 a 30,00 % en peso de Cr; 0,005 a 22,00 % en peso de Ni, opcionalmente 0,75 a 5,00 % en peso de Mo, y el resto es hierro, se oxida químicamente en un baño ácido consistente en 150-800 g/l de ácido sulfúrico y 100-400 g/l de bicromato sódico o potásico ó 40-700 g/l de trióxido de cromo, a una temperatura comprendida entre 50°C y el punto de ebullición y con un tiempo de inmersión de 3 a 40 minutos, hasta formar una película de óxido.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un acero inoxidable que tiene una superficie tipo espejo y la siguiente composición: 0,001 a 0,15 % en peso de C; 0,005 a 3,00 % en peso de Si; 0,005 a 10,00 % en peso de Mn; 11,00 a 30,00 % en peso de Cr; 0,005 a 22,00 % en peso de Ni, opcionalmente 0,75 a 5,00 % en peso de Mo, y el resto es hierro, se oxida químicamente en un baño alcalino consistente en 130-200 g/l de hidróxido sódico o potásico, 30-40 g/l de fosfato trisódico o potásico, 20-30 g/l de nitrato sódico o potásico o nitrito sódico o potásico, 1-3 g/l de hidróxido férrico y 20-30 g/l de peróxido de plomo, a una temperatura de 100 a 150°C y con un tiempo de inmersión de 3 a 50 minutos, hasta formar una película de óxido.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un acero inoxidable que tiene una superficie tipo espejo y la siguiente composición: 0,001 a 0,15 % en peso de C; 0,005 a 3,00 % en peso de Si; 0,005 a 10,00 % en peso de Mn;

11,00 a 30,00 % en peso de Cr; 0,001 a 5,00 % en peso de al menos un elemento adicional elegido entre N, Cu, Al, V, Y, Ti, Nb, Ta, U, Th, W, Zr y Hf, opcionalmente 0,75 a 5,00 % en peso de Mo, y el resto es hierro, se oxida químicamente en un baño ácido consistente en 150-800 g/l de ácido sulfúrico y 100-400 g/l de bicromato sódico o potásico ó 40-700 g/l de trióxido de cromo, a una temperatura comprendida entre 50°C y el punto de ebullición y con un tiempo de inmersión de 3 a 40 minutos, hasta formar una película de óxido.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un acero inoxidable que tiene una superficie tipo espejo y la siguiente composición: 0,001 a 0,15 % en peso de C; 0,005 a 3,00 % en peso de Si; 0,005 a 10,00 % en peso de Mn; 11,00 a 30,00 % en peso de Cr; 0,001 a 5,00 % en peso de al menos un elemento adicional elegido entre N, Cu, Al, V, Y, Ti, Nb, Ta, U, Th, W, Zr y Hf, opcionalmente 0,75 a 5,00 % en peso de Mo, y el resto es hierro, se oxida químicamente en un baño alcalino consistente en 130-200 g/l de hidróxido sódico o potásico, 30-40 g/l de fosfato trisódico o potásico, 20-30 g/l de nitrato sódico o potásico o nitrito sódico o potásico, 1-3 g/l de hidróxido férrico y 20-30 g/l de peróxido de plomo, a una temperatura de 100 a 150°C y con un tiempo de inmersión de 3 a 50 minutos, hasta formar una película de óxido.

5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un acero inoxidable que tiene una superficie tipo espejo y la siguiente composición: 0,001 a 0,15 % en peso de C; 0,005 a 3,00 % en peso de Si; 0,005 a 10,00 % en peso de Mn; 11,00 a 30,00 % en peso de Cr; 0,005 a 22,00 % en peso de Ni; 0,001 a 5,00 % en peso de al menos un elemento adicional elegido entre N, Cu, Al, V, Y, Ti, Nb, Ta, U, Th, W, Zr y Hf; opcio-

5 nalmente 0,75 a 5,00 % en peso de Mo, y el resto es hierro, se oxida químicamente en un baño ácido consistente en 150-800 g/l de ácido sulfúrico y 100-400 g/l de bicromato sódico o potásico ó 40-700 g/l de trióxido de cromo, a una temperatura comprendida entre 50°C y el punto de ebullición y con un tiempo de inmersión de 3 a 40 minutos, hasta formar una película de óxido.

10 6º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un acero inoxidable que tiene una superficie tipo espejo y la siguiente composición: 0,001 a 0,15 % en peso de C; 0,005 a 3,00 % en peso de Si; 0,005 a 10,00 % en peso de Mn; 11,00 a 30,00 % en peso de Cr; 0,005 a 22,00 % en peso de Ni; 0,001 a 5,00 % en peso de al menos un elemento adicional elegido entre N, Cu, Al, V, Y, Ti, Nb, Ta, U, Th, W, Zr y Hf, opcionalmente 0,75 a 5,00 % en peso de Mo, y el resto es hierro, se oxida químicamente en un baño alcalino consistente en 130-200 g/l de hidróxido sódico o potásico, 40-40 g/l de fosfato trisódico o potásico, 20-30 g/l de nitrato sódico o potásico o nitrito sódico o potásico, 1-3 g/l de hidróxido férrico y 20-30 g/l de peróxido de plomo, a una temperatura de 100 a 150°C y con un tiempo de inmersión de 3 a 50 minutos, hasta formar una película de óxido.

20 7º.- Procedimiento para producir una superficie de absorción selectiva de un colector solar, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

25 Esta Memoria consta de 32 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 15 ABR. 1977  
YAZAKI SOGYO KABUSHIKI KAISHA

*[Firma manuscrita]*

FIG. 1

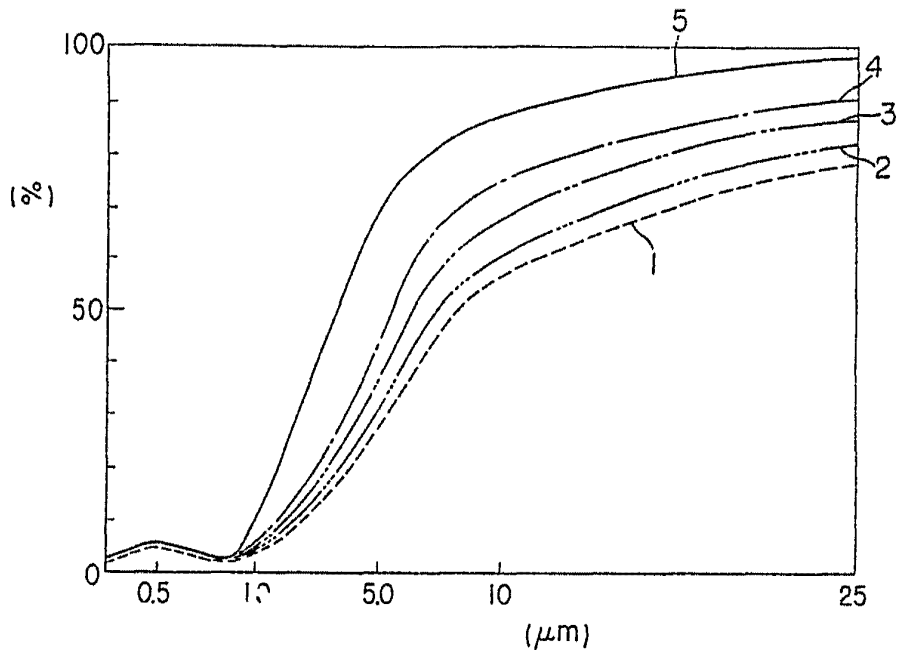
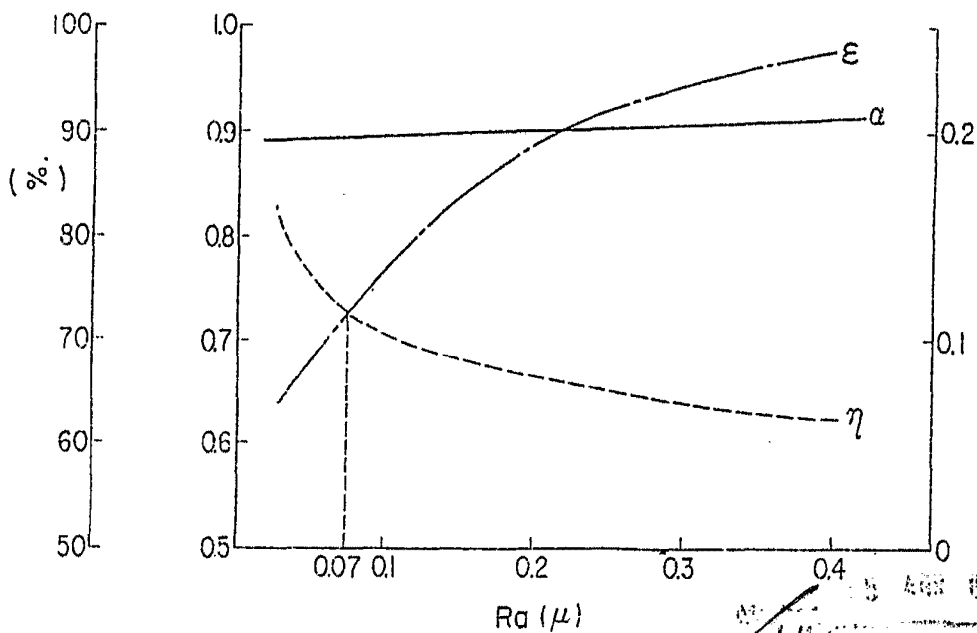
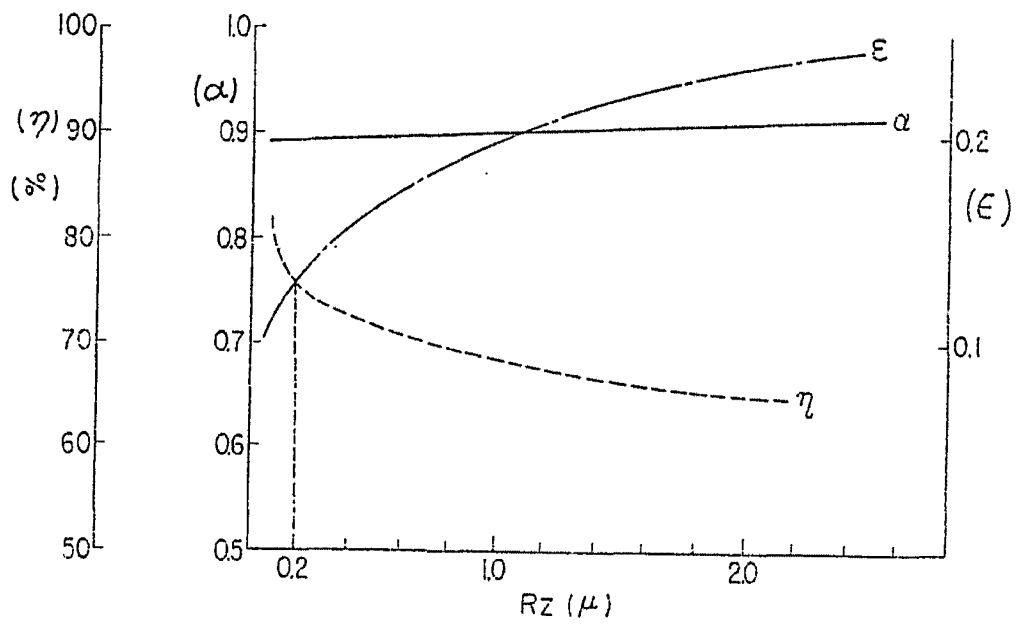


FIG. 2



APR 1973  
J. M. ...  
...  
...

FIG. 3



15 ACP 1977

*[Handwritten signature]*

FIG. 4

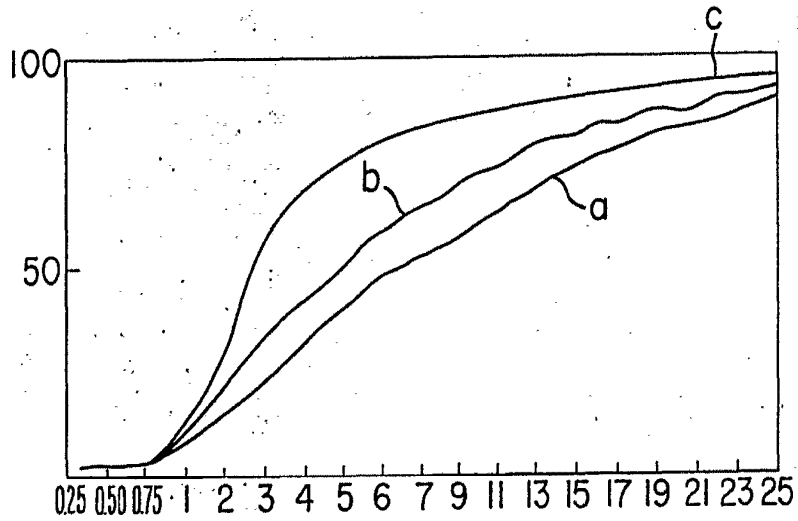
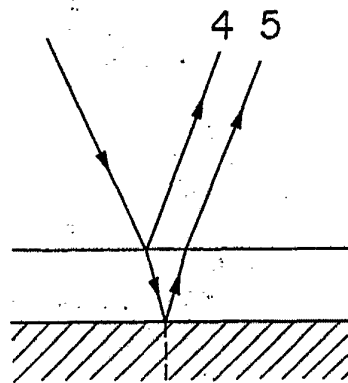


FIG. 5



- 1  $n_0 = 1$
- 2  $n_1$
- 3  $n_2$

ESCALA  
VARIABLE

15 ABR. 1977

Madrid

J. M. GOMEZ ARBORE & PONS

Ap. Correos 1, C/Agto. Fernand

*[Handwritten signature]*

FIG. 6

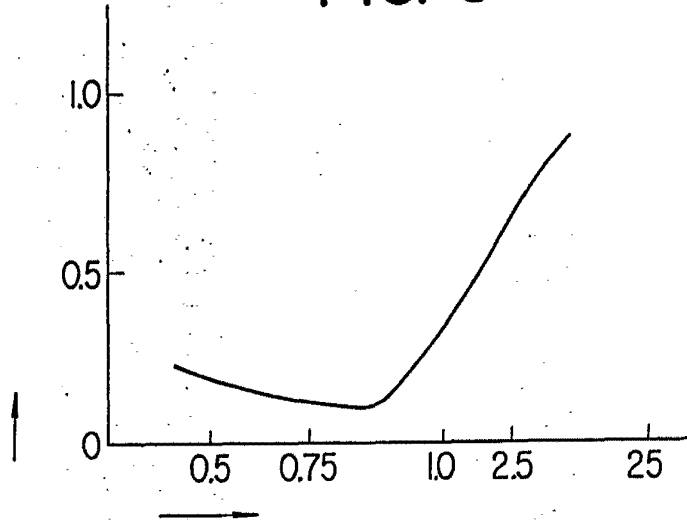
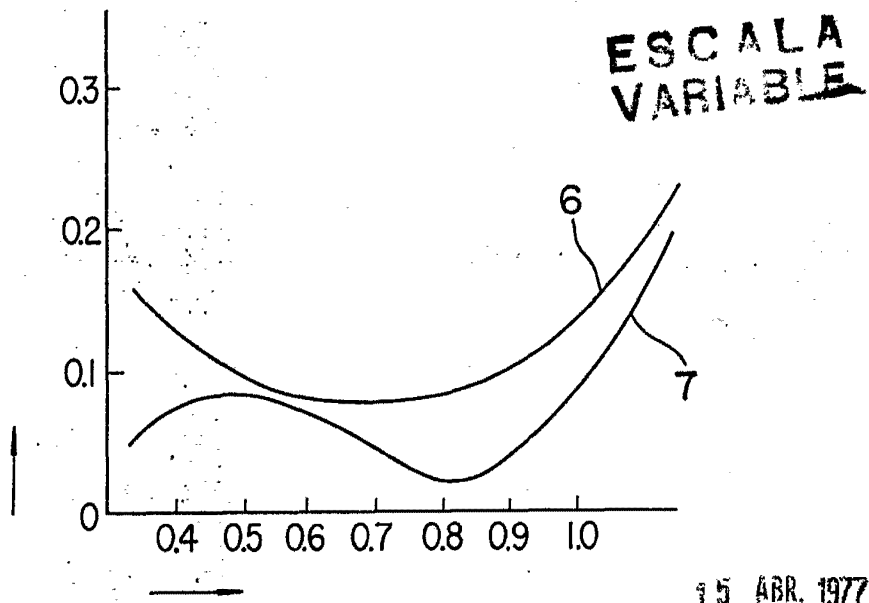


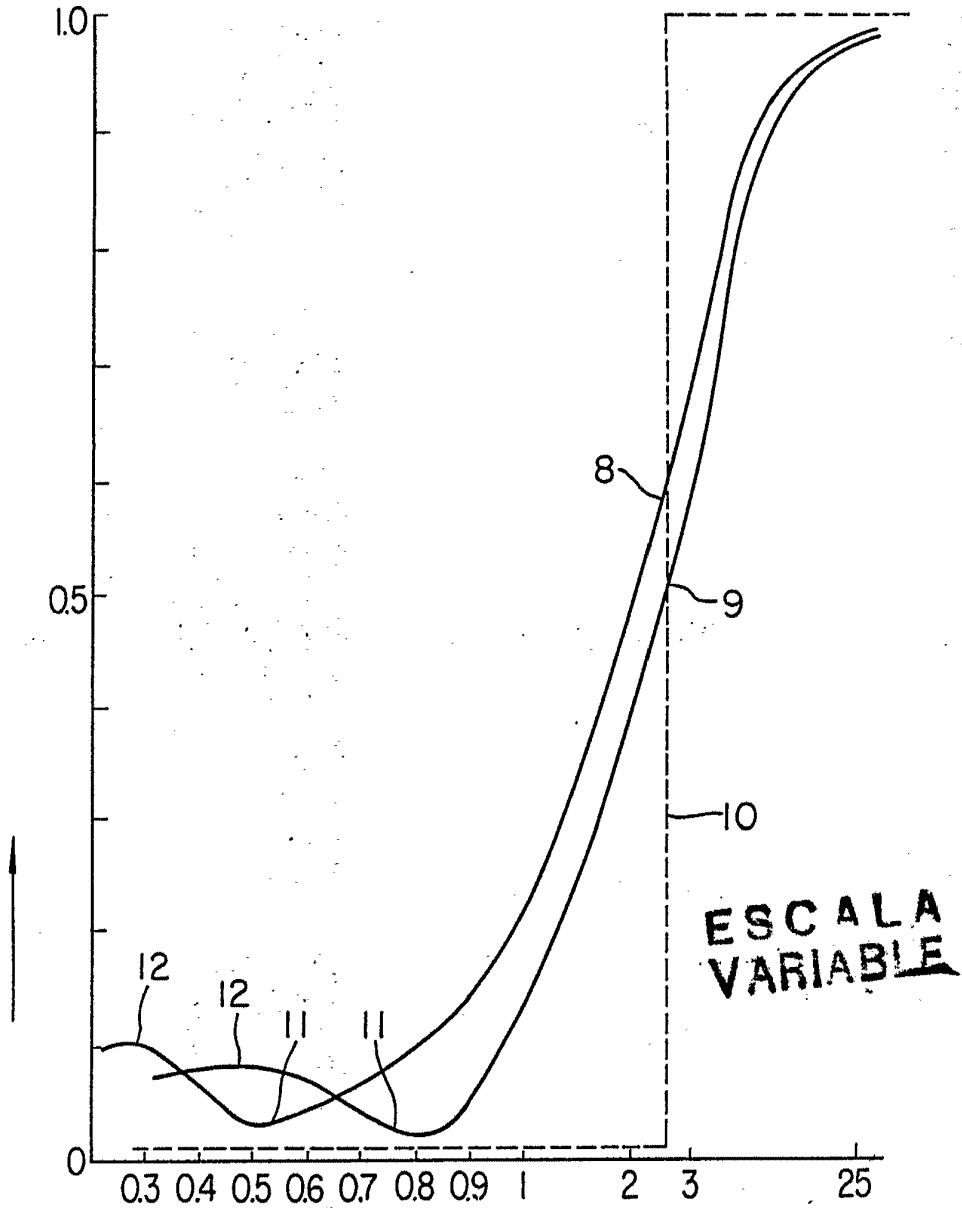
FIG. 7



Madrid 15 ABR. 1977

M. GOMEZ ACEDO Y PARRA  
Firmados L. Costa Fundador

FIG. 8



ESCALA VARIABLE

15 ABR. 1977

Madrid

J. M. GOMEZ ACEDO Y PARRAS

p. p. Firmador: L. Goeta Fernández

FIG. 13

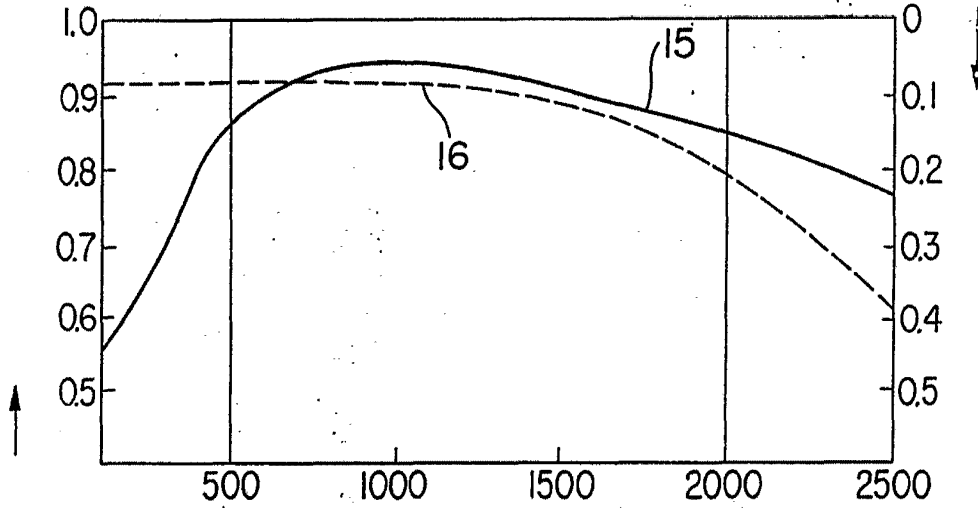
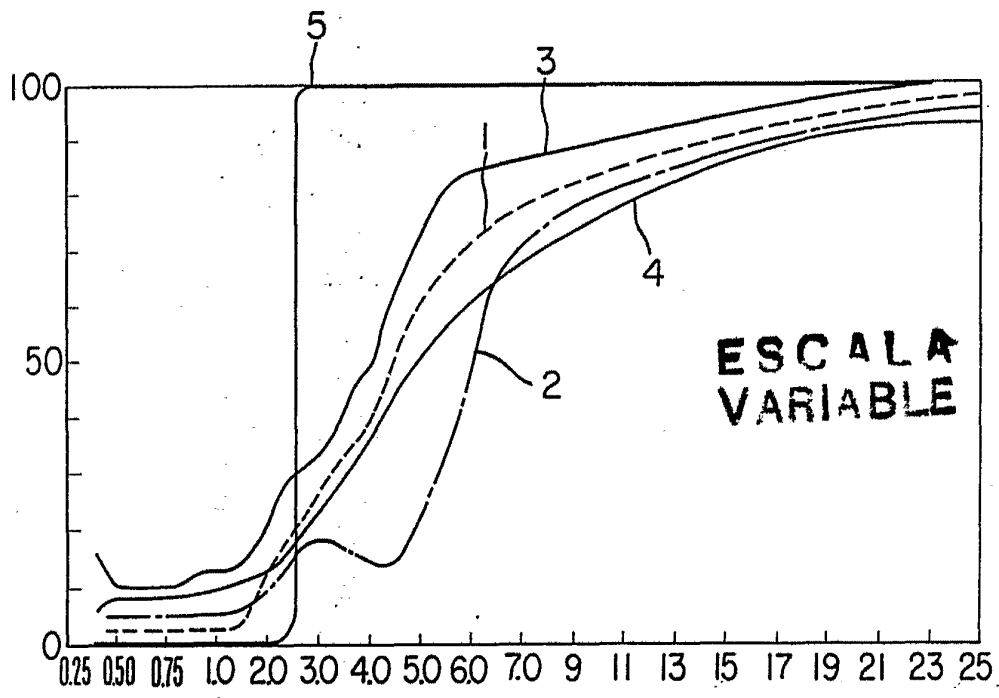


FIG. 9



Madrid 15 ABR. 1977

FIG. 10

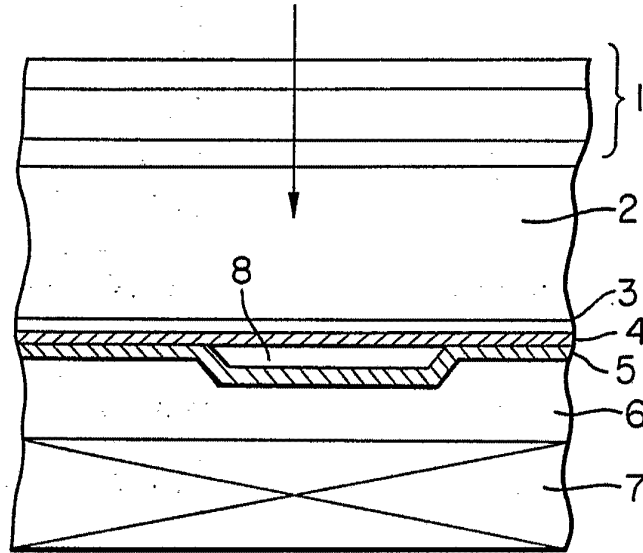
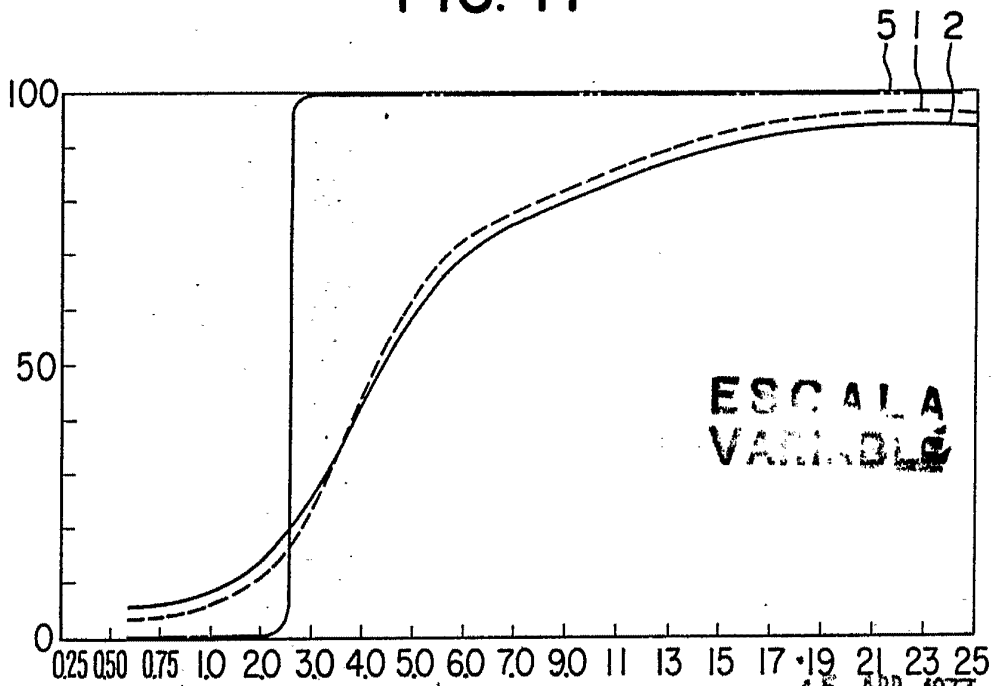


FIG. 11

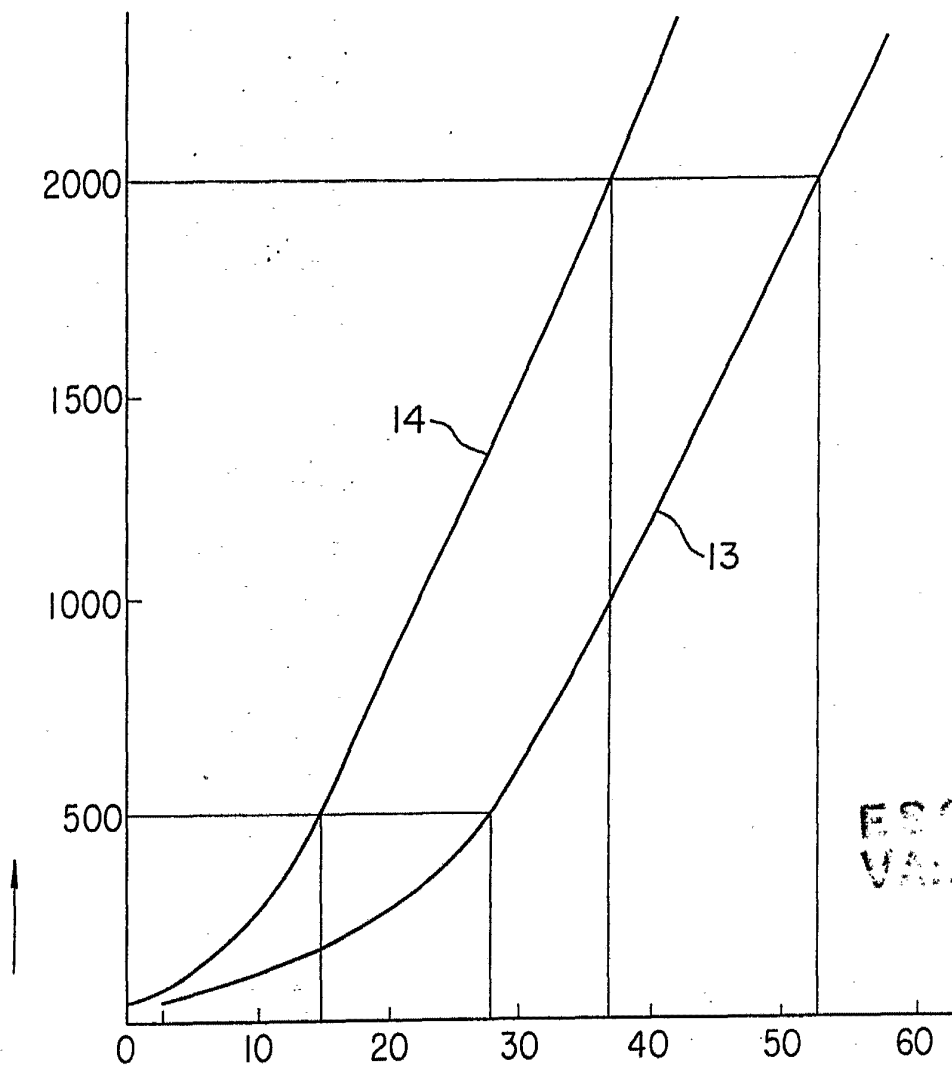


ESCALA VARIABLE

15 ABR. 1977

*[Handwritten signature]*  
I. E. PÉREZ MORA Y PÉREZ  
Ingeniero en Ciencias Físicas

FIG. 12



ESCALA  
VARIABLE

15 ABR. 1977

Madrid

A. M. GOMEZ ASESOR Y PORTO

P. Firmado: L. Gracia Font