



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

19 ES	21	677101	20 A1
22		FECHA DE PRESENTACION	
		24 ENE. 1979	

30 PRIORIDADES:	22 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
3078/78	25 ENERO 1.978	INGLATERRA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23C//F24J	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO DE PREPARAR UNA SUPERFICIE SELECTIVA SOBRE UN SUBSTRATO METALICO, ADECUADA PARA USO EN UN COLECTOR DE ENERGIA SOLAR DE ALTA TEMPERATURA".

71 SOLICITANTE (S)

COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE (EURATOM).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

LUXEMBURGO (Luxemburgo).

72 INVENTOR (ES)

Don Albert SCHNEIDERS; Don Pierre BEUCHERIE; Don Gustave HOLLEBEECK; Don Giorgio POLETTI y Don Hans HEROLD.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

JULIO DE PABLOS ARRIBAS. (P. 3.779, A-R.). (Ref. I/19008 U.K.).

- El rendimiento de conversión de la energía de la radiación solar en calor depende, entre otras cosas, de las propiedades ópticas del material absorbedor. Si el material no es selectivo, la capacidad de absorción (absorbancia) α para la radiación visible es igual a la emitancia ϵ para la radiación infra-roja. En la práctica, es necesario que llegue a la superficie del absorbedor tanta energía radiante procedente del sol como sea posible mientras que, al mismo tiempo, la energía radiante térmica de infra-rojo, que escapa de las partes calientes del colector se reduce al mínimo. La variación de propiedades ópticas con las regiones del espectro se denomina "selectividad".
- En la práctica, sin embargo, casi todos los metales son ligeramente selectivos, con una mayor absorbancia a cortas longitudes de onda que a las largas. Esta favorable propiedad puede favorecerse aplicando un recubrimiento que aumente la absorbancia sin modificar la emitancia. La desventaja, en general, de tales recubrimientos es que, debido a la difusión, sus propiedades selectivas se deterioran rápidamente a temperaturas elevadas. Una superficie selectiva debe tener la absorbancia máxima posible mientras se mantiene la emitancia ϵ a sus valores más bajos, por ejemplo, para la luz incidente de una longitud de onda dada $\alpha = 0.80$ y $\epsilon = 0.20$.
- Se conocen ya colectores con una superficie absorbedo-

ra hecha de un denominado material de discriminación de frentes de onda, o recubierta por él, que hace uso de la aspereza superficial física para producir efectos ópticos en el infrarrojo y la luz visible.

- 5.- Tales superficies pueden obtenerse por depósito químico desde el estado de vapor de un metal, lo que crea sobre la superficie del colector una capa con una aspereza estructural del metal. Pero incluso si la absorbancia alfa se aumenta por la forma dendrítica de la superficie, la emitancia específica epsilon aumenta también por el tamaño de los cristales, que puede no ser homogéneo debido a las impurezas incorporadas en la película de depósito desde el estado de vapor. Además, un grave inconveniente de las capas metálicas delgadas es que tienden a aglomerarse por auto-difusión cuando se calientan, y esto hace imposible usarlas en colectores solares que trabajen a 600-700°.
- 10.-
- 15.-

- De acuerdo con el presente invento se crea un método de preparar una superficie selectiva sobre un substrato metálico adecuada para uso en un colector de energía solar de alta temperatura, cuyo método comprende depositar sobre el substrato por depósito térmico de vapor metálico una capa de un metal o aleación cuyo tamaño de cristales es tal que la superficie contiene agujeros cuyo diámetro media es del mismo orden de tamaños que la banda de longitudes de onda de la luz visible.
- 20.-
- 25.-

- La luz visible cubre una banda de longitudes de onda en el espectro de radiaciones electromagnéticas de aproximadamente 0,4 a 0,8 micras. La radiación infra-roja, en general, se considera que es la parte del espectro electromagnético con longitudes de onda mayores de 0,75 micras o 1 micra aproximadamente.
- 30.-

ximadamente hasta un máximo en la región del infra-rojo lejano de aproximadamente 1000 micras. La solicitante cree que la buena selectividad de los substratos revestidos hechos por el método de su invento se debe, en parte, a que

5.- la mayoría de la radiación de infra-rojo emitida con longitud de onda relativamente larga es atrapada por las cavidades de pequeño tamaño del recubrimiento metálico depositado. Sin embargo, la solicitante no desea quedar limitada por esta posible explicación del útil descubrimiento que

10.- ha realizado.

El metal o la aleación a depositar sobre el substrato puede ser, por ejemplo, níquel, cromo o acero y, con preferencia, el metal o la aleación se vaporiza y se deposita en una atmósfera gaseosa controlada, por ejemplo de aire, oxígeno,

15.- nitrógeno, argón o uno o más hidrocarburos gaseosos.

El metal o la aleación a vaporizar pueden contener un pasivante, tal como cobalto, tungsteno, aluminio o una aleación de dos o más de estos metales, en una cantidad de, con preferencia, 2 a 4% en volumen del metal o aleación a vaporizar.

20.-

Otro descubrimiento útil que la solicitante ha hecho es que pueden obtenerse superficies con diferentes perfiles y, por tanto, con diferentes características de absorción realizando la vaporización y el depósito del metal o aleación

25.- en diferentes atmósferas gaseosas. Adicionalmente, el perfil cristalino puede variarse también útilmente modificando la velocidad y la temperatura de vaporización y depósito. Así, una temperatura de vaporización de 1500 a 2000° y una velocidad de depósito en el margen de 1 a 10 mecras producirán

30.- una superficie con características diferentes que cuando se

emplean una temperatura de vaporización relativamente baja de, por ejemplo, no más de 100° mayor que el punto de fusión del metal o aleación y una velocidad de depósito de no más de 0,05 micras por minuto.

5.- Con preferencia, el substrato se mantiene a una temperatura constante durante el depósito del metal o aleación sobre él.

Es también una característica particularmente preferida del método del invento que el metal o la aleación a vaporizar y depositar en el substrato se mantenga en estado fundido durante un período de, al menos, una hora antes de que se permita que su valor se deposite sobre el substrato. Esto se logra convenientemente disponiendo un tamiz entre la superficie del metal fundido y el substrato, impidiendo así que lleguen al substrato impurezas y material pulverizado proyectado.

10.- Al llevar a la práctica el método del invento se prefiere que la distancia media entre los cristales generador quede entre, por una parte, la mayoría de las longitudes de onda de la luz visible y, por otra, las longitudes de onda principales de emisión en el infra-rojo, de modo que la absorbancia de la superficie aumente sin cambio importante en su emitancia. Un tratamiento superficial sucesivo, cuando se necesite, puede proporcionar un aumento adicional de la absorbancia, con una influencia favorable sobre el rendimiento de la conversión.

15.- Con el método específico que describimos a continuación, la solicitante ha obtenido sobre un substrato constituyente de la superficie de un colector, solar capas con un espesor situado entre unas pocas micras hasta varios centenares de micras, con una clase predeterminada y seleccionada de perfil

20.-
25.-
30.-

cristalográfico, por ejemplo: mariposa, dendrítico, acicular cónico o esponjoso, siendo las cavidades creadas entre los cristales de estos perfiles citados de un orden de magnitud similar a la banda de longitudes de onda de la luz visible, pero menos que las longitudes de onda de la radiación infra-roja emitida, disminuyendo con ello la emitancia específica epsilon.

En el dibujo adjunto se muestra en sección transversal un aparato que puede usarse en el método del invento.

10.- El crisol 1 contiene el metal 2 a vaporizar térmicamente, por ejemplo níquel, cromo, o acero al níquel-cromo.

Una bobina de inducción 3 alimentada por un generador de RF (no mostrado en detalle) de 12 KVA, calienta el metal o la aleación metálica hasta su punto de fusión. Una atmósfera controlada de un gas tal como aire, argón, oxígeno o nitrógeno, a una presión de 10^{-3} a 10^{-5} Torr está presente en la cámara de vaporización. Un tamiz metálico u obturador 5, colocado a mitad de camino entre la parte alta del crisol y la superficie 6 a tratar, por ejemplo a unos 5 cm desde ambos, impide que lleguen gotitas a la superficie 6. Este tamiz, que se asegura al brazo 7, observado a través de una mirilla 4, se mantiene en la posición mostrada en el dibujo para proteger la superficie 6 contra impurezas expulsadas desde el metal del crisol 1, no sólo inicialmente, sino también durante cierto período de tiempo para permitir que el metal fundido esté totalmente purificado en toda su masa. Este período de tiempo es del orden de 1h20min. En la práctica, la solicitante ha observado que el metal, después de haber sido desgasificado de impurezas, produce durante el proceso de caldeo, sobre la capa cristalina, algunos núcleos

de cristalización que representan impurezas en la homogeneidad de la capa final.

Por esta razón, el tamiz se mantiene en posición incluso cuando el metal se ha calentado a las altas temperaturas 5.- (1800-1900°) a las cuales puede ocurrir evaporación rápida durante un período de una hora aproximadamente.

Después de este período, el tamiz se aparta y comienza el depósito del vapor sobre el sustrato. Una doble pantalla 10.- térmica 8 y un dispositivo calentador usual (no mostrado en detalle) mantienen constante la temperatura de la base o sustrato 6. En el metal a evaporar puede incluirse un pasivante, tal como Co, W, Al o una aleación de dos o más de estos metales en cantidad de 2 a 4% en volumen del metal a vaporizar. La cantidad del metal vaporizada es, por ejemplo, 15.- de 2,5 g para una superficie de un sustrato con un área de 25 cm², correspondiente a un espesor de unas 200 micras.

El material del sustrato es, con preferencia, acero (AISI 304) que puede resistir bien las temperaturas de trabajo de los receptores de la energía solar.

20.- Si la temperatura del sustrato se mantiene a un valor alto, puede obtenerse un mayor número de agujeros en la capa cristalina.

Un resultado muy importante usando el método del invento es que con el mismo metal vaporizado pueden obtenerse 25.- diferentes perfiles o capas cristalinas variando la clase de gas en que ocurre la vaporización. Otro factor que puede cambiar el perfil cristalino es la temperatura de depósito.

En lo que sigue se dan algunos ejemplos de diferentes tipos de capas depositadas que se han obtenido:

30.- a) evaporando Ni en una atmósfera de aire a 10⁻⁴ Torr se ob-

- tuvo una capa con el perfil de pelillos;
- b) evaporando Ni en una atmósfera de oxígeno a 10^{-4} Torr se obtuvo un perfil dendrífico (agujas cónicas);
- c) evaporando Cr en una atmósfera de aire a 10^{-4} Torr se obtuvo un perfil de capa de aspecto de mariposa;
- 5.- d) Evaporando Ni en una atmósfera de nitrógeno a 10^{-4} Torr se obtuvo una capa esponjosa.

Con una alta temperatura del crisol y alta velocidad de vaporización, y manteniendo la temperatura del substrato a un valor alto, se obtuvo una estructura puntiforme de la capa cristalina.

10.-

Usando una baja temperatura del crisol y baja velocidad de vaporización y manteniendo a un valor bajo la temperatura del substrato, se obtuvo una estructura de capa cristalina con la característica de planos superpuestos.

15.-

En cualquier caso, empleando el método que hemos descrito específicamente en lo que antecede, se obtuvo una superficie de capa final que era estable a una temperatura de trabajo elevada, resistente a la corrosión, fuerte y con una absorbancia alfa muy alta, baja emitancia epsilon y, prácticamente sin reflexión.

20.-

Se comprenderá que el presente invento incluye dentro de su ámbito un substrato con una superficie selectiva preparada por el método del invento, y también colectores de la energía solar siempre que comprendan tales substratos.

25.-

N O T A.-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

- 5.- 1º.- Un método de preparar una superficie selectiva sobre un substrato metálico, adecuada para uso en un colector de energía solar de alta temperatura, cuyo método comprende depositar sobre el substrato por depósito térmico de vapor metálico una capa de un metal o aleación cuyo tamaño de cristales es tal que la superficie contiene agujeros cuyo diámetro medio es del mismo orden de tamaño que la banda de longitudes de onda de la luz visible.
- 10.- 2º.- Un método según el punto 1º, en el cual el metal o la aleación se elige de entre el níquel, el cromo y el
- 15.- acero.
- 3º.- Un método según el punto 1º i el 2º, en el cual el metal o la aleación se vaporiza o se deposita en una atmósfera gaseosa controlada.
- 20.- 4º.- Un método según el punto 3º, en el cual la atmósfera gaseosa es aire, oxígeno, nitrógeno, argón o uno o más hidrocarburos gaseosos.
- 25.- 5º.- Un método según cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el metal o la aleación a vaporizar y depositar sobre el substrato se mantiene en estado fundido durante un período de al menos una hora antes de que se permita que su vapor se deposite sobre el substrato.
- 6º.- Un método según cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el metal o la aleación a vaporizar y depositar sobre el substrato continene un pasivante.
- 30.- 7º.- Un método según el punto 6º, en el cual el pasivan-

te es cobalto, Tungsteno, aluminio o una aleación de dos o más de estos metales.

5.- 8º.- Un método según el punto 6º o el 7º, en el cual el pasivante se añade al metal o aleación a vaporizar en una cantidad de 2 a 4% en volumen del metal o aleación a vaporizar.

9º.- Un método según cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el substrato se mantiene a temperatura constante.

10.- 10º.- Un método según cualquiera de los puntos precedentes, en el cual se prepara una pluralidad de superficies con diferentes perfiles realizando la vaporización y el depósito del metal o aleación en diferentes atmósferas gaseosas.

15.- 11º.- Un método según cualquiera de los puntos precedentes, en el cual la vaporización se lleva a cabo a una temperatura en el margen de 1500 a 2000º y el depósito se realiza a una velocidad en el margen de 1 a 10 micras por minuto.

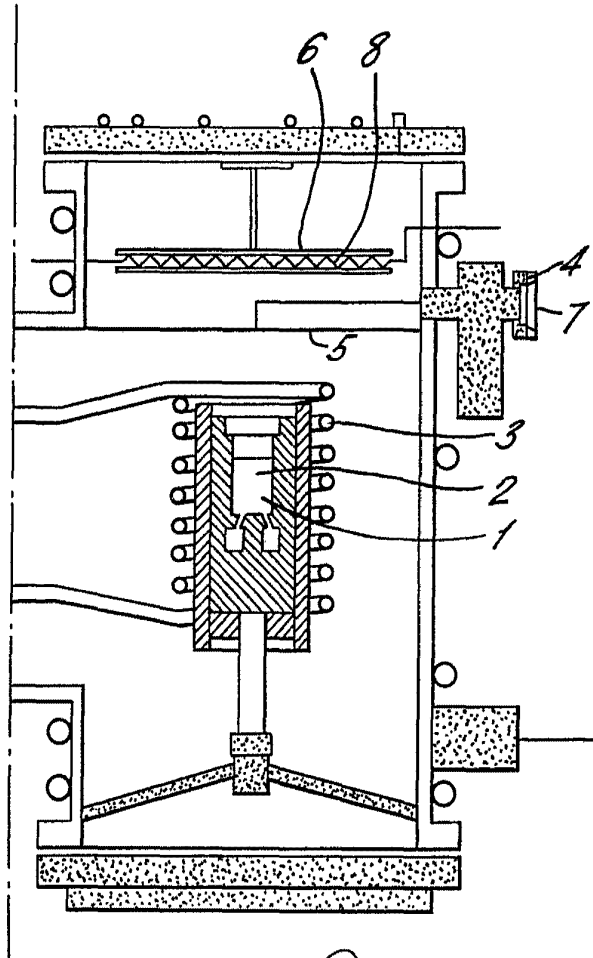
20.- 12º.- Un método según cualquiera de los puntos 1º a 10º, en el cual la vaporización se lleva a cabo a una temperatura no más de 100º más alta que el punto de fusión del metal o aleación y el depósito se realiza a una velocidad de no más de 0,05 micras por minuto.

25.- 13º.- "UN METODO DE PREPARAR UNA SUPERFICIE SELECTIVA SOBRE UN SUBSTRATO METALICO, ADECUADA PARA USO EN UN COLECTOR DE ENERGIA SOLAR DE ALTA TEMPERATURA", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de diez folios mecanografiados por una sola cara.

Madrid, 24 ENE. 1979



ESCALA VARIABLE.



Madrid, 24 ENE. 1979

A handwritten signature or set of initials, possibly 'RMB', written in black ink over the date stamp.