



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01282**

(22) Data de depozit: **30/11/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/09/2017** BOPI nr. **9/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2013 BOPI nr. **8/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO**

(72) Inventatori:
• **BRAIC MARIANA, STR.TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 122134 B1; RO 123356 B1

(54) **MATERIAL MULTISTRAT PENTRU COLECTORI
FOTOTERMALI CU FUNCȚIONARE LA TEMPERATURĂ
ÎNALTĂ**



1 Invenția se referă la un material multistrat rezistent la oxidare la temperatură înaltă,
aderent la suportul pe care a fost depus, stabil chimic și structural la temperaturi înalte, cu
3 caracteristici optice specifice colectoarelor fototermali de radiație solară, cu selectivitate ridi-
cată pentru radiația solară.

5 În prezent colectarea selectivă a radiației solare este un domeniu de interes major,
cu extinse aplicații în dezvoltarea de surse de energie regenerabile.

7 Radiația solară poate fi utilizată pentru producerea de energie electrică prin conversie
fotovoltaică, sau pentru producerea de energie termică prin colectarea cât mai completă a
9 energiei spectrului solar. Energia termică poate fi utilizată direct (conversie fototermală de
temperatură joasă) sau transformată în energie electrică, fie prin acționarea de turbine, fie
11 prin utilizarea de generatoare cu ciclu Stirling. Având în vedere randamentul ridicat al gene-
ratoarelor cu ciclu Stirling ($\geq 40\%$), prin realizarea unui ansamblu eficient de concentrare și
13 colectare a radiației solare, se poate obține un sistem generator care depășește eficiența
sistemelor actuale de conversie fotovoltaică. Temperatura ridicată la colector este favorabilă
15 creșterii randamentului generatorului Stirling.

17 Randamentul sistemului de conversie este dat de randamentul de concentrare a
radiației solare (reflectivitatea și alinierea oglinzilor), de randamentul de colectare a radiației
concentrate (absorbția lungimilor de undă specifice spectrului solar, și reflectivitatea la lungimi
19 de undă corespunzătoare emisiei corpului negru la temperatura de lucru), precum și de
randamentul generatorului, care este cu atât mai eficient cu cât temperatura de lucru este
21 mai mare. În acest context, materialul care face conversia fototermală are un rol esențial.

23 Pentru menținerea unui randament mare de conversie la temperatură ridicată (peste
400°C), este necesar ca suprafața colectoare să reziste în timp la aceste temperaturi de
lucru, în mediul ambiant extern, pe durate mari de timp (10...20 ani), fără apariția fenome-
25 nelor de oxidare/coroziune care să diminueze rapid caracteristicile acestuia.

27 Este cunoscut, din documentul **RO 122134 B1**, un material multistrat pe bază de
nitruuri, carburi și carbonitruuri de titan, format dintr-un număr impar n de grupuri din 5 până
la 9 straturi individuale, în care straturile individuale sunt de tipul TiC_xN_{1-x} , straturile indivi-
29 duale din cadrul aceluiași material multistrat au aceeași grosime, grosimea totală a mate-
rialului multistrat fiind cuprinsă între 3 și 4 μm , material destinat protecției prin acoperire cu
31 straturi subțiri a rotoarelor de turbină ce echipează compresoarele centrifugale de aer, cu
funcționare la temperaturi de maximum 150°C.

33 De asemenea, documentul **RO 123356 B1** prezintă un material multistrat, format din
straturi individuale alternate de ZrN și TiN, sau ZrN și TiAlN, sau ZrON și TiO, sau ZrON și
35 TiAlON, cu grosimi ale perechilor de straturi și grosimi totale diferite, material biocompatibil
destinat acoperirii aliajelor cu memoria formei, la temperaturi specifice organismelor vii.

37 Problema pe care o rezolvă invenția constă în creșterea randamentului de conversie
a energiei solare în energie termică în sistemele fototermale, respectiv, prin conceperea unui
39 material format din straturi subțiri nanostructurate, care determină creșterea temperaturii de
funcționare peste 400°C, și a duratei medii de viață în exploatare a colectoarelor fototermali.

41 Materialul multistrat, conform invenției, este realizat sub forma a cinci straturi
individuale de:

- 43 - zirconiu;
- zirconiu și aluminiu;
- 45 - nitruură de zirconiu și aluminiu;
- oxinitruură de zirconiu și aluminiu, respectiv, nitruură de zirconiu și aluminiu bogată
- 47 în aluminiu;
- oxid de zirconiu și aluminiu, respectiv, oxinitruură de aluminiu, respectiv, nitruură de
- 49 aluminiu.

Materialul multistrat, pentru acoperirea colectoarelor fototerma- li cu funcționare la temperatură înaltă, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	1
- este stabil și inert chimic până la temperaturi de 600°C;	3
- este stabil structural până la temperaturi de 600°C;	
- nu modifică tipodimensiunea colectoarelor solari, și nu induce modificări funcționale ale acestora;	5
- are o absorbție optică sporită, și o emisivitate scăzută;	7
- are o rezistență îmbunătățită la acțiunea agenților erozivi care se găsesc în mediul înconjurător;	9
- are o rezistență îmbunătățită la oxidare la temperaturile înalte de funcționare, specifice colectoarelor fototerma- li (aproximativ 600°C);	11
- crește randamentul conversiei termoelectrice a unui generator clasic, întrucât stratu- rile sunt depuse direct pe substraturi metalice (cupru, oțel inoxidabil), care constituie și peretele schimbătorului de căldură.	13
Materialul multistrat, conform invenției, este obținut printr-o metodă de tip depunere din fază fizică de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic, placare ionică). Proprietățile supe- rioare ale materialului care face obiectul invenției sunt generate de structura de tip multistrat, care împiedică propagarea fisurilor în adâncimea straturilor, fisuri rezultate ca urmare a:	15
- tensiunilor intrinseci dezvoltate în straturile subțiri, în timpul creșterii acestora;	17
- tensiunilor mecanice induse de funcționarea la temperatură înaltă, sporindu-se astfel durabilitatea și performanțele materialelor acoperite.	19
Se știe că atât oxidul, cât și oxinitrura de aluminiu prezintă o bună rezistență la oxidare, reprezentând un strat protector care împiedică oxidarea materialelor pe care sunt depuse, chiar la temperaturi înalte de funcționare. De asemenea, se știe că straturile de nitruri și oxinitruri pe bază de Zr și Al sunt dure, stabile chimic și structural până la tempera- turi înalte, având, de asemenea, proprietăți optice care pot fi alese prin modificarea stoichio- metriei straturilor, prin varierea atât a raportului metalelor (Zr, Al) sau a nemetalelor (O, N) componente, cât și a raportului între metale și nemetale.	21
Invenția este prezentată în continuare în mod detaliat. Materialul multistrat cuprinde cinci straturi individuale de zirconiu, zirconiu și aluminiu, nitrură de zirconiu și aluminiu, oxini- trură de zirconiu și aluminiu, respectiv, nitrură de zirconiu și aluminiu bogată în aluminiu, precum și oxid de zirconiu și aluminiu, respectiv, oxinitrură de aluminiu, respectiv, nitrură de aluminiu.	23
Materialul multistrat, conform invenției, este constituit, într-o primă variantă de reali- zare (Zr/ZrAl/ZrAlN/ZrAlON/ZrAlO), dintr-o structură multistrat de bază, în care stratul de zirconiu, având o grosime de 10...20 nm, este plasat în imediata vecinătate a materialului substrat, iar la suprafața materialului multistrat este stratul de oxid de zirconiu și aluminiu, ce are raportul $1,5 \leq O/(Zr+Al) \leq 2$, și o grosime de 200...500 nm. În vecinătatea stratului de zirconiu este un al doilea strat metalic de zirconiu și aluminiu, având o grosime de 10...20 nm. Urmează al treilea strat individual, de nitrură de zirconiu și aluminiu (ZrAlN), care este cvasistoichiometric ($0,95 \leq N/(Zr+Al) \leq 1,10$), cu raportul $Zr/(Zr+Al)$ în domeniul 0,65...0,90, având grosimea de 500...1000 nm. Al patrulea strat, de oxinitrură de zirconiu și aluminiu ZrAlON, prezintă concentrații atomice ale componentelor Zr și Al definite de raportul $Zr/(Zr+Al)$, cu valori cuprinse în domeniul 0,25...0,90, un raport relativ $O/(O+N)$ al concentra- țiilor atomice ale componentelor O și N în domeniul 0,2...0,8, precum și un raport între nemetale și metale $(O+N)/(Zr+Al)$ în domeniul 1,1...2,1, având grosimea de 500...1000 nm. Grosimea totală a materialului multistrat poate fi cuprinsă în intervalul 1,2...2,5 μm.	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

Într-o altă variantă de realizare a materialului multistrat, conform invenției, primele patru straturi rămân identice cu cele prezentate în exemplul precedent, iar ultimul strat al materialului multistrat ($\text{Zr/ZrAl/ZrAlN/ZrAlON/AlON}$) este oxinitură de aluminiu AlON, cu un raport $1,4 < (\text{O+N})/\text{Al} < 2,1$, concentrația oxigenului și azotului putând fi constantă în strat ($0,28 < \text{O}/(\text{O+N}) < 1,05$), sau putând varia progresiv, astfel încât la suprafață concentrația de oxigen în strat să fie întotdeauna mai mare decât concentrația de azot; stratul are o grosime de 200...500 nm.

Într-o a treia variantă de realizare a materialului multistrat, conform invenției, primele trei straturi rămân identice cu cele prezentate în exemplul precedent ($\text{Zr/ZrAl/Zr}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N/Zr}_{0,2}\text{Al}_{0,8}\text{N/AlN}$). Al patrulea strat de nitrură de zirconiu și aluminiu (ZrAlN) este cvasistoichiometric ($0,95 \leq \text{N}/(\text{Zr+Al}) \leq 1,10$), cu raportul $\text{Zr}/(\text{Zr+Al})$ în domeniul 0,25...0,65, având grosimea de 500...1000 nm. Ultimul strat al materialului multistrat este constituit din nitrură de aluminiu cvasistoichiometrică $0,98 \leq \text{N}/\text{Al} \leq 1,03$, cu o grosime de 200...500 nm. Grosimea totală a materialului multistrat poate fi cuprinsă în intervalul 1,2...2,5 μm .

Colectorii fototermali acoperiți cu materialele multistrat sunt stabili până la o temperatură de 600°C, prezintă coeficienți de absorbție mai mari de 0,95 și coeficienți de emitanță mai mici de 0,08 pentru întregul domeniu solar, și o aderență la substratul metalic, cuantificată prin valoarea forțelor normale critice, măsurate la testul de aderență prin zgâriere, de 15...30 N.

Materialele multistrat sunt obținute într-o plasmă reactivă care poate conține atomi și ioni de zirconiu, aluminiu, azot și oxigen, la presiuni cuprinse între 5×10^{-2} și 1 Pa, la temperaturi ale substratului pe care se face depunerea cuprinse între 150 și 450°C, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia. Timpul de depunere a straturilor individuale metalice este de 5...15 min, al straturilor individuale de nitruri și oxinitruri este cuprins în intervalul 30...120 min, al straturilor de oxid de zirconiu și aluminiu, de oxinitură de aluminiu și, respectiv, de nitrură de aluminiu este de 30...90 min, timpul total de depunere fiind cuprins în intervalul 100...360 min.

1. Material multistrat rezistent la oxidare la temperatură înaltă, cu caracteristici optice specifice colectoarelor fototermali de radiație solară, cu selectivitate ridicată pentru radiația solară, stabil chimic și structural la temperaturi înalte, aderent la materialul suport pe care a fost depus (cupru sau oțel inoxidabil), format din cinci straturi subțiri diferite, **caracterizat prin aceea că** straturile subțiri diferite sunt compuse din zirconiu, zirconiu și aluminiu, nitrură de zirconiu și aluminiu, oxinitură de zirconiu și aluminiu, precum și oxid de zirconiu și aluminiu, cu o grosime totală cuprinsă între 1,2 și 2,5 μm , straturile individuale succedându-se astfel încât în vecinătatea materialului de bază este zirconiu, iar la suprafață este oxidul de zirconiu și aluminiu (Zr/ZrAl/ZrAlN/ZrAlON/ ZrAlO), stratul individual de zirconiu, ca și cel de zirconiu și aluminiu având fiecare o grosime de câteva zeci de nanometri, straturile individuale de nitrură și, respectiv, de oxinitură de zirconiu și aluminiu având aproximativ aceeași grosime de 1 μm , iar stratul individual de oxinitură de zirconiu și aluminiu având grosimea de aproximativ 500 nm; sunt stabile până la o temperatură de 600°C, prezintă coeficienți de absorbție a radiației solare mai mari de 0,95, și coeficienți de emitanță mai mici de 0,08, pentru întregul domeniu al spectrului solar, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere fiind de 15...30 N. 3
2. Material multistrat conform revendicării 1, **în care** stratul final de oxinitură de zirconiu și aluminiu este înlocuit de un strat de oxinitură de aluminiu (Zr/ZrAl/ZrAlN/ZrAlON/AION). 5
3. Material multistrat conform revendicării 1, **în care** stratul al patrulea de oxinitură de zirconiu și aluminiu este înlocuit cu un strat de nitrură de zirconiu și aluminiu, bogată în aluminiu, iar stratul final de oxinitură de zirconiu și aluminiu este înlocuit cu un strat de nitrură de aluminiu (Zr/ZrAl/Zr_{0,5}Al_{0,5}N/Zr_{0,2}Al_{0,8}N/AIN). 7

