



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01282

(22) Data de depozit: 30.11.2011

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. 8/2013

(71) Solicitant:
• 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

(54) STRATURI SUBȚIRI, NANOSTRUCTURATE, PENTRU
COLECTORI FOTOTERMALI DE RADIAȚIE SOLARĂ, CU
TEMPERATURĂ ÎNALTĂ DE FUNCȚIONARE

(57) Rezumat:

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 până la temperaturi înalte, cu caracteristici optice specifice colectoarelor fototermali de radiație solară, cu selectivitate ridicată pentru radiația solară, materialul fiind format din cinci straturi individuale, diferite. Materialul multistrat, conform invenției, este format dintr-un strat metalic de Zr și un strat metalic de ZrAl, având, fiecare, o grosime de câțiva zeci de nanometri, un strat de nitruură ZrAlN și un strat de oxinitruură de ZrAlON, având aproximativ aceeași grosime de 1 μm, ultimul strat, cu o grosime de 500nm, fiind fie un oxid ZrAlO, fie o oxinitruură de AlON, fie o nitruură de AlN, ansamblul

având 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 un strat fie de ZrAlO, fie de AlON, fie de AlN: Zr/ZrAl/ZrAlN, ZrAlON/ZrAlO sau Zr/ZrAl/ZrAlN/ZrAlON/AlON sau Zr/ZrAl/ZrAlN/ZrAlON/AlN, 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 întreg spectrul solar, forțele normale, critice, măsurate prin zgâriere la testul de aderență, fiind de 15...30 N.

Revendicări: 3



STRATURI SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE PENTRU COLECTORI FOTOTERMALI DE RADIAȚIE SOLARĂ CU TEMPERATURĂ ÎNALTĂ DE FUNCȚIONARE

DESCRIERE

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 caracteristici optice specifice colectoarelor fototermali de radiație solară, cu selectivitate ridicată pentru radiația solară.

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

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 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 prin utilizarea de generatoare cu ciclu Stirling. Având în vedere randamentul ridicat al generatoarelor cu ciclu Stirling ($\geq 40\%$), prin realizarea unui ansamblu eficient de concentrare și colectare a radiației solare se poate obține un sistem generator care depășește eficiența sistemelor actuale de conversie fotovoltaică. Temperatura ridicată la colector este favorabilă creșterii randamentului generatorului Stirling.

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 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 mai mare. În acest context, materialul care face conversia fototermală are un rol esențial.

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 fenomenelor de oxidare/coroziune care să diminueze rapid caracteristicile acestuia.

Problema pe care o rezolvă invenția este creșterea randamentului de conversie a energiei solare în energie termică în sistemele fototermale, prin realizarea unor straturi subțiri nanostructurate cu temperatură înaltă de funcționare, care să determine creșterea temperaturii de funcționare peste 400°C, creșterea duratei medii de viață în exploatare a colectoarelor cu peste 30%.

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

- zirconiu;
- zirconiu și aluminiu;
- nitruță zirconiu și aluminiu;
- oxinitruță de zirconiu și aluminiu, respectiv nitruță de zirconiu și aluminiu bogată în aluminiu;
- oxid de zirconiu și aluminiu, respectiv oxinitruță de aluminiu, respectiv nitruță de aluminiu.

Materialul multistrat, pentru acoperirea colectoarelor fototermali cu funcționare la temperatură înaltă, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- este stabil și inert chimic până la temperaturi de 600°C;
- este stabil structural până la temperaturi de 600°C;
- nu modifică tipo-dimensiunea colectoarelor solari și nu induce modificări funcționale ale acestora;
- are o absorbție optică sporită și o emisivitate scăzută.
- are o rezistență îmbunătățită la acțiunea agenților erozivi care se găsesc în mediul înconjurător;
- are o rezistență îmbunătățită la oxidare la temperaturile înalte de funcționare specifice colectoarelor fototermali (aproximativ 600 °C);
- crește randamentul conversiei termo-electrice a unui generator clasic, întrucât straturile sunt depuse direct pe substraturi metalice (cupru, oțel inoxidabil), care constituie și peretele schimbătorului de căldură.

Materialul multistrat, conform invenției, este obținut printr-o metodă de tip depunere din fază fizică de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic, placare ionică). Proprietățile superioare 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:

- tensiunilor instrinseci dezvoltate în straturile subțiri în timpul creșterii acestora;
- tensiunilor mecanice induse de funcționarea la temperatură înaltă, sporind astfel durabilitatea și performanțele materialelor acoperite.

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 temperaturi înalte, având de asemenea proprietăți optice care pot fi alese prin modificarea stoechiometriei straturilor, prin varierea atât a raportul metalelor (Zr, Al) sau a nemetalelor (O, N) componente, cât și raportul între metale și nemetale.

Invenția este prezentată în continuare în mod detaliat. Materialul multistrat cuprinde cinci straturi individuale de zirconiu, zirconiu și aluminiu, nitrură de zirconiu și aluminiu, oxinitrură 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.

Materialul multistrat, conform invenției, este constituit într-o primă variantă de realizare (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, care 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 cvasistoechiometric ($0,95 \leq N/(Zr+Al) \leq 1,10$), 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 concentrațiilor 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.

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 (Zr/ ZrAl/ ZrAlN / ZrAlON/ AlON) este oxinitrura de aluminiu AlON, cu un raport $1,4 < Al/(O+N) < 2,1$, concentrația oxigenului și azotului putând fi constantă în strat ($0,28 < O/(O+N) < 1,05$) 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 (Zr/ ZrAl/ Zr_{0,5}Al_{0,5}N/ Zr_{0,2}Al_{0,8}N/ AlN). Al patrulea strat de nitrură de zirconiu și aluminiu (ZrAlN), este cvasistoechiometric ($0,95 \leq N/(Zr+Al) \leq 1,10$), cu raportul Zr/(Zr+Al) în domeniul 0,25 - 0,65, având grosimea de de 500 - 1000 nm. Ultimul strat al materialului multistrat este constituit din nitrură de aluminiu, cvasistoechiometrică $0,98 \leq N/Al \leq 1,03$, cu o grosime de 200 - 500 nm. Grosimea totală a materialului multistrat poate fi cuprinsă în intervalul 1,2 - 2,5 μm.

Colectorii fototermați 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°C și 450°C, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia. Timpul de depunere al straturilor individuale metalice este de 5 - 15 minute, al straturilor individuale de nitruri și oxinitruri este cuprins în intervalul 30 - 120 minute, al straturilor de oxid de zirconiu și aluminiu, de oxinitrură de aluminiu și, respectiv de nitrură de aluminiu este de 30 - 90 minute, timpul total de depunere fiind cuprins în intervalul 100 - 360 min.

STRATURI SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE PENTRU COLECTORI FOTOTERMALI DE RADIAȚIE SOLARĂ CU TEMPERATURĂ ÎNALTĂ DE FUNCȚIONARE

REVENDICĂRI

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), **caracterizat prin aceea că** este realizat dintr-un număr de cinci straturi subțiri diferite de zirconiu, zirconiu și aluminiu, nitruură de zirconiu și aluminiu, oxinitruură 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 nitruură și respectiv de oxinitruură de zirconiu și aluminiu având aproximativ aceeași grosime de 1 μm , iar stratul individual de oxinitruură de zirconiu și aluminiu având grosimea de aproximativ 500 nm; sunt stabile până la o temperatură de 600⁰C, prezintă coeficienți de absorbție ai 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.

2. Material multistrat conform revendicării 1, în care stratul final de oxinitruură de zirconiu și aluminiu este înlocuit de un strat de oxinitruură de aluminiu (Zr/ ZrAl/ ZrAlN / ZrAlON/ AlON).

3. Material multistrat conform revendicării 1, în care stratul al patrulea de oxinitruură de zirconiu și aluminiu este înlocuit cu un strat de nitruură de zirconiu și aluminiu, bogată în aluminiu, iar stratul final de oxinitruură de zirconiu și aluminiu este înlocuit cu un strat de nitruură de aluminiu (Zr/ ZrAl/ Zr_{0,5}Al_{0,5}N/ Zr_{0,2}Al_{0,8}N / AlN).