

EVALUACIÓN TÉRMICA DE SUPERFICIES ABSORBEDORAS ELABORADAS A PARTIR DE RECUBRIMIENTOS DE Si_3N_4 SOBRE SUSTRATOS DE ACERO.

N. Di lalla¹, C. Lasorsa^{2,3}, P. Pineda Ramos³, J. I. M. Volosín³

¹CONICET-Departamento de Materiales, CNEA.

²Gerencia de Investigaciones y Aplicaciones no Nucleares, CNEA.

³UTN, Facultad Regional Haedo.

Tel (011) 6772-7764. e-mail: ndilalla@gmail.com

RESUMEN: Se evaluó la estabilidad térmica de recubrimientos absorbedores de la radiación solar a base de nitruro de silicio (Si_3N_4) depositados sobre sustratos de acero al carbono. Se realizó a través de recocidos térmicos de larga duración en presencia de aire. Se caracterizaron las absorbancias en el espectro visibles y las reflectancias infrarrojas, con el objeto de determinar los posibles deterioros. Se observó que, por lo menos hasta temperaturas cercanas a los 300°C no se vieron afectadas las propiedades originales de las superficies, ya que mantuvieron sus valores promedios: de 96% para sus absorbancia en el rango visible, y de 81% para sus reflectancias en el infrarrojo.

Palabras clave: Absorbedores, selectivos, Energía solar.

INTRODUCCIÓN

Los sistemas conversores solares térmicos que operan a altas temperaturas, para ser eficientes deben utilizar superficies absorbedoras selectivas. En la práctica, existen variadas formas de lograrlas, como así, diversos materiales y técnicas asociadas para su obtención (Kennedy, 2002; Kennedy et al, 2004). En lo concerniente a las plantas de generación solar eléctrica, a nivel mundial, los esfuerzos están destinados a bajar el costo del KWh generado, esto se lograría aumentando la selectividad de las superficies, mejorando su estabilidad a altas temperaturas y bajando los costos de elaboración. De esta manera, se ha fijado como meta lograr superficies de absorbancias mayores que 0,96, emitancias a 450°C menores que 0,07 (selectividad > 13,7), con gran estabilidad, idealmente en aire, por lo menos hasta 450°C (Kennedy, 2008). A raíz de lo expuesto, en los últimos años, se están investigando nuevos materiales, que aplicados en formas de multicapas, proporcionen las propiedades ópticas y térmicas requeridas. En relación a esto, podemos citar propuestas de sistemas de multicapas del tipo: cerámico/ metal-cerámico/ metal (Antonaia et al, 2010). En estos casos, un film metálico, que es depositado sobre el sustrato base, actúa como reflector infrarrojo, mientras que una, o más capas, de un compuesto metal-cerámico, denominado CERMET, actúa como absorbente; por último, una capa dieléctrica actúa como film antirreflectante del espectro visible.

Si bien los sistemas de multicapas poseen muy buenas propiedades ópticas y térmicas, la superposición de distintos materiales, acelera los procesos interdifusivos a altas temperaturas, ya que se producen en cada interfase presente. A su vez, el deterioro de las propiedades selectivas originales aumenta si el sistema opera en un ambiente oxidante.

En reportes anteriores (Di Lalla et al, 2010) destacamos que el Si_3N_4 presentaría propiedades refractarias necesarias para la elaboración de superficies altamente absorbentes que operen en regímenes de temperaturas medias o intermedias ($T < 400^\circ\text{C}$). Nuestra propuesta, en ese reporte, se basó en depositar una monocapa de Si_3N_4 sobre un sustrato de acero previamente pulido, este último actúa de superficie reflectora del infrarrojo. La simplicidad del sistema de monocapa reduce la cantidad de efectos interdifusivos a altas temperaturas, y baja sustancialmente los costos de elaboración asociados. Destaquemos que, además, el nitruro de silicio actúa como recubrimiento protector, impidiendo la oxidación del sustrato de acero a elevadas temperaturas, manteniendo su brillo y por ende su baja emisividad térmica.

Finalmente como resumen digamos que, la finalidad de estos trabajos es la de obtener, a bajos costos de elaboración, superficies estables altamente absorbentes y de baja emitancia térmica, utilizando sustratos tubulares de acero. Material que cuenta con las propiedades mecánicas necesarias, ya que se pretende que estos operen en condiciones de concentración, utilizando vapor de agua como fluido de trabajo.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las probetas sobre las que se hicieron los depósitos fueron recortadas de un tubo Schedule 40 de acero al carbono. Este material es comúnmente utilizado para transporte de gases a alta presión. Los detalles y condiciones en las cuales fueron crecidas las películas de Si_3N_4 , y las caracterizaciones de las mismas, se reportaron en (Di Lalla et al, 2010). Las absorbancias de las superficies fueron determinadas a partir de la obtención de las reflectancias en el rango visible, a través de un espectrofotómetro de esfera integradora. Mientras que las emisividades térmicas fueron estimadas por intermedio de las mediciones, a temperatura ambiente, de las reflectancias infrarrojas. Esto último se logró con el empleo de un FTIR, utilizando un patrón recubierto con plata como referencia. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno eléctrico, con control de temperaturas regulado a $\pm 1^\circ$.

Evaluación de la reflectividad infrarroja

Destaquemos que se fijó un espesor de 200 nm para el depósito de Si_3N_4 , ya que con este mínimo valor se observa, por efecto de interferencia destructiva, la primera tonalidad oscura sobre el sustrato. Y además, con este mínimo espesor se reduce la atenuación de la reflectividad natural de la base de acero. Esto último pudo verificarse a través de la comparación de las reflectancias del sustrato desnudo y del sustrato recubierto, figura 1. Se observa que la reflectividad infrarroja no se altera de gran manera, sobre todo para valores de $\lambda < 6 \mu\text{m}$.

Por otra parte se determinó, que no se ve alterada esta propiedad si el conjunto Si_3N_4 /sustrato es sometido a un tratamiento térmico en presencia de aire durante 40 días a 300°C . El resultado también se muestra en la misma figura 1. Durante el recocido térmico, la capa de Si_3N_4 impidió la oxidación y deterioro del sustrato de acero, preservando su brillo y, por ende, su reflectividad infrarroja.

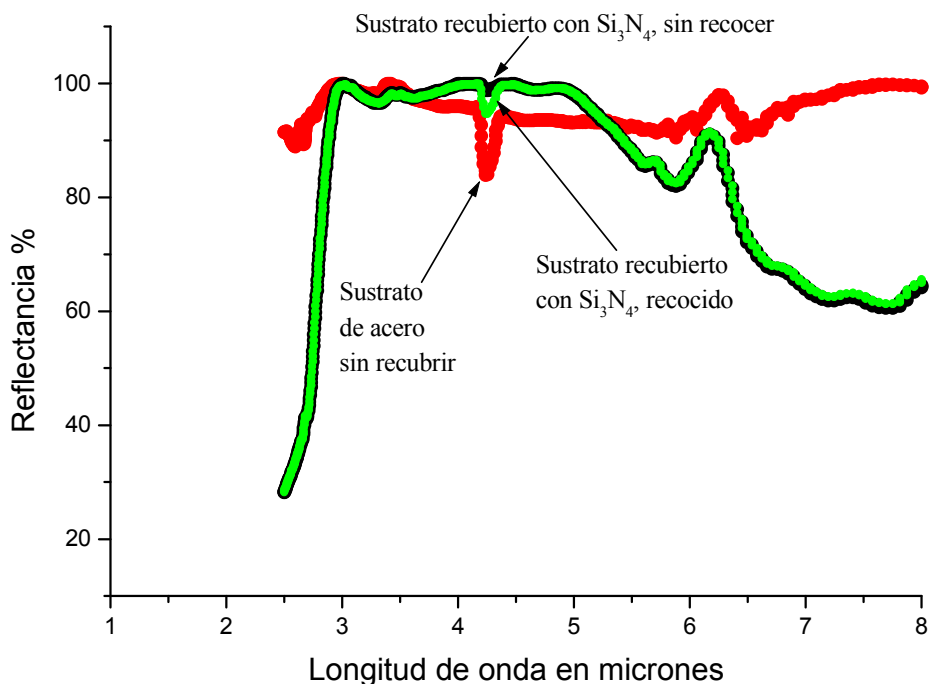


Figura 1. Comparación de reflectancias infrarrojas: sustrato desnudo, sustrato recubierto sin recocer, sustrato recubierto y recocido en aire a 300°C .

La tabla 1 muestra los valores promedio obtenidos.

Sistema medido	Reflectancias % IR promedio λ (2,5 – 10 μm)
Superficie de acero pulida sin recubrir	95
Superficie recubierta sin tratamiento térmico posterior	81,7
Superficie recubierta con tratamiento térmico en presencia de aire (40 días, 300°C)	81,8

Tabla1. Valores promedio de reflectancias infrarrojas graficados de la figura 1.

Evaluación de la absorbancia solar

Para evaluar los posibles cambios de las absorbancias en el rango visible, por efecto de la temperatura, muestras con depósitos de Si_3N_4 fueron recocidas en presencia de aire atmosférico. Las temperaturas, los tiempos de recocidos utilizados y los valores promedio, se observan en la tabla 2.

Sistema Si ₃ N ₄ /Acero: tiempos y temperaturas de recocidos	Absorbancias promedio λ (400 - 1100 nm)
Muestra 1 (de control)	0,96
Muestra 2 (30 días, 250°C)	0,96
Muestra 3 (40 días, 300 °C)	0,95

Tabla 2. Absorbancias en el rango visible de muestras recocidas en aire comparadas con muestra de control.

En la figura 2 se grafican las absorbancias espectrales de las muestras referidas en la tabla 2.

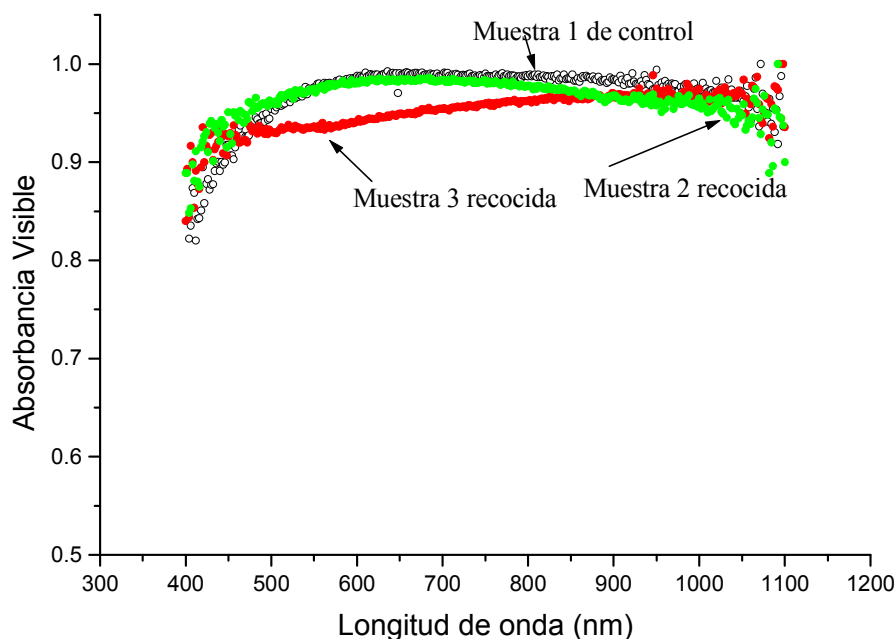


Figura 5. Absorbancias espectrales de muestras recocidas y de muestra de control.

CONCLUSIONES

Las superficies de acero recubiertas con Si₃N₄ mostraron estabilidad en las condiciones de recocido evaluadas, esto es, T= 300°C, en presencia de aire durante 40 días. Manteniendo los valores: de absorbancias (96 % en promedio en el espectro visible), y de reflectancias infrarrojas (81,7 % en promedio en el rango de 2,5 a 10 μ m).

La estabilidad del conjunto Si₃N₄/ sustrato, se debe: principalmente a la simpleza del sistema, a las propiedades refractarias intrínsecas del Si₃N₄, y la protección que este material cerámico brinda al sustrato base, impidiendo así su degradación por oxidación a altas temperaturas.

Se concluye entonces, que pueden obtenerse, a relativo bajo costo, superficies de selectividad cercana a 5, estables en aire a temperaturas cercanas a los 300°C, para una posible aplicación en concentradores de foco lineal.

Agradecimientos:

Se agradece a Ricardo Echazú y a Martín Altamirano del INENCO (UNSA), por sus importantes colaboraciones en la obtención de los espectros de absorbancias. También se agradece a Pedro Morando de la Gerencia de Investigaciones y Aplicaciones no Nucleares de la CNEA, por la obtención de los espectros de reflectancias IR.

REFERENCIAS

Antoniaia A. Stability of W-Al₂O₃ Cermet Based Solar Coating for Receiver Tube Operating at High Temperature. Solar Energy Materials and Solar Cells. Volume 94, Issue 10, October 2010, Pages 1604-1611.

Di lalla N., Lasorsa C. y Morando P. Elaboración de Superficies Absorbedoras con Recubrimientos Refractarios Para Aplicaciones a Altas Temperaturas. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. Vol 14. pag 03.09 - 03.13. 2010

Kennedy C. Review Of Mid -To High -Temperature Solar Selective Absorber Materials. Technical Report Nrel, (July 2002).

Kennedy C. and Price H. Development and Testing of High-Temperature Solar Selective Coatings. ENREL Conference-Paper. Presented at the 2004, DOE. Solar Energy Technologies October 2004.

Kennedy C. Progress to develop An Advances Solar-Selective Coatings.

14Th biennial Solar Power and Chemical Energy Sistem Symposium. 4-7 March 2008 Nevada, Las Vegas

ABSTRACT

Thermal stability of silicon nitride (Si_3N_4) solar absorbing coatings deposited on carbon steel substrates has been evaluated. It was performed through long-term thermal annealing in air. Solar absorptance and infrared reflectance were characterized in order to determine possible changes. It was observed that, at least up to temperatures around 300°C , original properties of surfaces were not affected, keeping average values of 96% for their solar absorptance, and 81% for their reflectance in the infrared.

Keywords: Absorber, Selective, Solar Energy.