

ELABORACIÓN DE SUPERFICIES ABSORBEDORAS CON RECUBRIMIENTOS REFRACTARIOS PARA APLICACIONES A ALTAS TEMPERATURAS.

N. Di Ialla¹, C. Lasorsa², P. Morando³

¹CONICET-Departamento de Materiales CNEA

²Gerencia de Investigaciones y Aplicaciones no Nucleares, CNEA y UTN, Facultad Regional Haedo.

³UA Química CNEA, e Instituto de Tecnología Jorge A. Sábato UNSAM

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

RESUMEN: Se realizaron recubrimientos, sobre sustratos de acero inoxidable, de tres materiales refractarios: oxinitruro de titanio (TiNO_x), carburo de titanio (TiC) y nitruro de silicio (Si₃N₄). El fin fue el de determinar cuál de ellos presenta mejores cualidades para una posible aplicación en absorbedores selectivos que operen a altas temperaturas. Para asegurar una posible escalabilidad futura del proceso, se empleó una técnica industrialmente muy reconocida por sus bajos costos asociados, como es la "Deposición Química en Fase Vapor Asistida por Plasma" ó PECVD ("Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition"). Los depósitos obtenidos fueron observados mediante microscopía electrónica para determinar sus microestructuras. Las propiedades ópticas y térmicas de las superficies se evaluaron mediante reflectometría visible e infrarroja respectivamente. Además, se compararon las propiedades de los distintos recubrimientos con las obtenidas de una muestra selectiva comercial. Como resultado se determinó que el Si₃N₄ se destaca por sobre los otros recubrimientos estudiados; su absorbancia solar promedio resultó del 96%, y su reflectancia promedio en el IR del 87%.

Palabras clave: selectividad, Energía solar, PECVD.

INTRODUCCIÓN

Los sistemas de conversión fototérmica utilizan regularmente absorbedores con propiedades selectivas. Esta cualidad: ser un buen absorbedor del espectro visible (alto α en este rango), y a la vez ser un buen reflector del infrarrojo (bajo ϵ en este rango), no debe alterarse significativamente con el uso en el transcurso del tiempo. Usualmente un absorbedor selectivo es elaborado a partir de un sustrato metálico de buena conductividad térmica (cobre, aluminio, acero inoxidable etc.) al que se le deposita algún recubrimiento absorbente. Las propiedades ópticas y térmicas del absorbedor así elaborado, son dadas por las características del sistema recubrimiento-sustrato. Para depósitos delgados, el color aparente que resulta en la superficie es debido a efectos de interferencia y es el responsable de las propiedades selectivas de la misma.

Durante la operación a altas temperaturas, el conjunto recubrimiento-sustrato sufre procesos físicos y químicos que producen un continuo deterioro de sus propiedades originales (Lee et al., 2000). Para obtener recubrimientos resistentes y químicamente estables a altas temperaturas, muchas veces se recurre a la utilización de materiales refractarios. En particular materiales compuestos como los carburos, nitruros, oxinitruros y carbonitruros son los que se destacan por su gran resistencia. En este sentido, se han desarrollado recientemente con este tipo de materiales sistemas de multicapas capaces de mantener sus propiedades selectivas a altas temperaturas (Barshilia et al., 2008). Una técnica viable para depositar este tipo de compuestos es la PECVD (Rosnagel et al., 1990). Está técnica asegura depósitos de buena adherencia a los sustratos y es relativamente más económica que los procesos por evaporación en vacío o PVD ("Physical Vapor Deposition"). Los recubrimientos por CVD se realizan en un reactor, que básicamente es una cámara de vacío. El material es depositado a partir de un compuesto químico denominado precursor, que es portador de cierto metal (Si, Ti etc.). Los cloruros son los precursores industriales más empleados. El compuesto precursor se disocia en una cámara, y libera el metal en el seno de una atmósfera controlada. La misma es generada por la circulación de un gas, por ej O₂, CH₄, N₂ etc. El metal liberado por el precursor reacciona con los átomos que son el resultado de la descomposición del gas, dando lugar a una reacción química en la superficie del sustrato. El resultado, es la síntesis del compuesto buscado en forma de recubrimiento. Esta técnica permite la utilización de varios tipos de sustratos metálicos o no, con distintas geometrías, y en diferentes condiciones de temperatura y potencial de proceso.

El esquema de un reactor de pared fría que se utiliza para realizar el proceso PECVD se observa en la figura 1.

¹ Profesional Principal CONICET

² Investigador Principal CNEA

³ Investigador Independiente CONICET

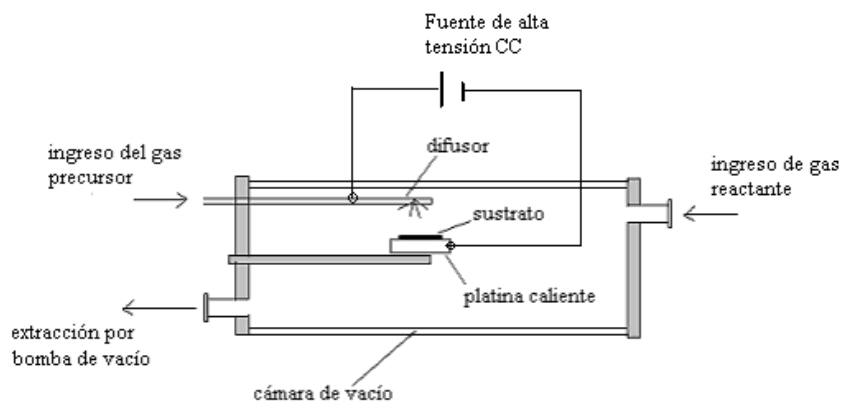


Figura 1. Esquema del reactor de pared fría para deposición por PECVD.

Las presiones de los gases en el reactor tienen gran influencia en la cinética de la reacción. Las menores presiones favorecen la reacción en superficie, denominada reacción homogénea, lo cual es ventajoso si se quieren recubrimientos uniformes en superficies grandes y complejas. Los depósitos PECVD a baja presiones además garantizan economía de proceso por el menor consumo de gases reactantes. Para incrementar la tasa de depósito y reducir los tiempos del proceso, se aplica un campo eléctrico en el interior de la cámara, esto genera la ionización de los gases (plasma) que aumenta la reactividad química de estos. Dicho campo puede ser de descarga continua “globe discharge”, radio frecuencia, o micro ondas. La eficiencia del proceso mejora si se logra la presesión de los iones mediante un campo magnético. Más recientemente, otra forma utilizada para lograr la activación de los gases reactantes, es la aplicación de luz láser (LCVD).

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

METODOLOGÍA EMPLEADA

Fueron depositados los compuestos: $TiNO_x$, TiC y Si_3N_4 mediante la técnica PECVD en un reactor horizontal de pared fría. Se realizaron sobre sustratos planos de acero inoxidable (AISI 410) de aproximadamente 2 cm x 2 cm y 1 mm de espesor, que fueron pulidos mecánicamente hasta granulometría 600. Durante el proceso los sustratos fueron mantenidos a una temperatura adecuada para lograr buena adherencia del recubrimiento. El plasma en la cámara se generó con la utilización de una fuente de alta tensión descarga continua. El vacío dinámico en la cámara se realizó a través de una bomba mecánica.

Para ajustar y evaluar las mejores condiciones de formación de las películas, se hicieron pruebas de depósitos en sustratos a diferentes temperaturas, con distintos flujos de gases y con distintos potenciales de ionización. De esta manera se eligieron las condiciones de proceso que permitían, para cada recubrimiento, las mejores condiciones de adherencia y propiedades ópticas. Para aminorar los costos de elaboración, minimizando los espesores del recubrimiento, el tiempo de depósito se fijó hasta obtener la primera tonalidad oscura sobre el sustrato.

Las propiedades de los recubrimientos obtenidos se compararon con las de una muestra comercial de $TiNO_x$ de procedencia alemana. Esta última, si bien presenta muy buenas cualidades selectivas ($\alpha = 0.95$ y $\epsilon = 0.04$), muestra muy pobre adherencia al sustrato, no resistiendo la prueba de fricción con paño. Según el catálogo de su fabricante, esta superficie no es apta para operaciones a temperaturas elevadas (no se aconseja someterla a 275 °C por más de 20 minutos).

Las absorbancias de los recubrimientos obtenidos se caracterizaron por intermedio de las mediciones de las reflectancias espectrales en el visible. Para ello se empleó un espectrofotómetro “LI-COR 1800” con esfera integradora, perteneciente al INENCO - UNSA. Por otra parte, las emisividades térmicas de las superficies fueron evaluadas a partir de los espectros de reflectancias IR en el rango de 2,5 a 15 μm ; esto último se realizó mediante un espectrofotómetro por transformada de Fourier (FTIR) Nicolet-Magna 560, perteneciente a la Unidad de Actividades Químicas de la CNEA. Las microestructuras de las películas depositadas fueron observadas a través de un microscopio electrónico marca Philips perteneciente al Departamento de Materiales de la CNEA.

DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS DE $TiNO_x$

Los depósitos de $TiNO_x$ se realizaron a partir de una fuente líquida de isopropóxido de titanio ($Ti(OC_3H_7)_4$), en un flujo aproximado de 100 cm^3/min . Como gas reactante se utilizó aire, en un caudal de 10 cm^3/min . Durante el proceso se mantuvo al sustrato a una temperatura de 700°C y se aplicó un potencial de -800V de corriente continua.

La primera tonalidad azul oscura en la superficie se observó al cabo de aproximadamente 5 minutos de iniciado el depósito, lográndose un recubrimiento adherente cuyo espesor fue de aproximadamente 10 micrones.

La morfología superficial de un recubrimiento de $TiNO_x$ se muestra en una micrografía de figura 2.

DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS DE TiC

En este caso también se utilizó isopropóxido de titanio como compuesto precursor, pero como gas reactante se empleó metano. Los caudales fueron: para el isopropóxido de titanio $500 \text{ cm}^3/\text{min}$, y para el CH_4 $400 \text{ cm}^3/\text{min}$. Los sustratos fueron mantenidos a 700°C . En este caso se aplicó un potencial de -900V de corriente continua. Al cabo de 15 min de depósito se logró una superficie muy opaca de tonalidad gris oscura, muy adherente al sustrato. Se estableció que el espesor de la película fue de aproximadamente 5 micrones. La figura 2 muestra una micrografía superficial de un depósito de TiC.

DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS DE Si_3N_4

Para producir la síntesis del nitruro de silicio, se utilizó como precursor una fuente líquida de Hexametildisilazano ($\text{CH}_3\text{Si}_2\text{NHSiCH}_3$). Como gas reactivo se empleó N_2 de grado industrial. Durante el depósito los caudales utilizados fueron 350 y $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ respectivamente. Los sustratos fueron mantenidos a 700°C , y para generar el plasma de ionización se aplicó al sustrato un potencial de -800V de corriente continua.

Al cabo de 30 segundos de proceso se obtuvo un depósito adherente de Si_3N_4 de tonalidad azul oscura, de aproximadamente 200 nm de espesor. Los difractogramas de rayos X mostraron un film cristalino de estructura hexagonal simple, con dirección preferencial (322), una imagen de la superficie, obtenida por microscopía electrónica, se muestra en la figura 2.

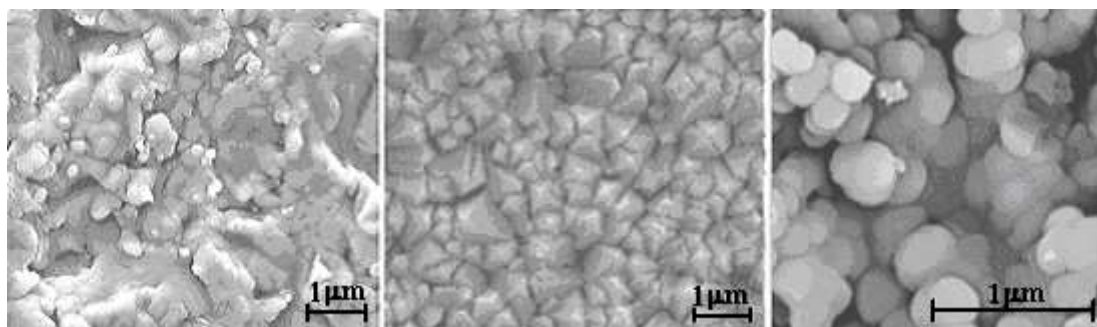


Figura 2. Micrografías. Izquierda: depósito de TiNO_x . Centro: depósito de TiC . Derecha: depósito de Si_3N_4 .

Como se observa en la figura 2, la morfología superficial, y por lo tanto la cristalización, son totalmente distintas en los tres casos. En el caso del TiNO_x se observan estructuras amorfas. Mientras que el TiC se depositó en forma de cristales piramidales. Y por último, el depósito de Si_3N_4 presenta una estructura granular.

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y TÉRMICA

ABSORBANCIAS EN EL ESPECTRO VISIBLE

Para evaluar las características absorbentes en el espectro solar de las superficies de TiNO_x , TiC y Si_3N_4 obtenidas en nuestro laboratorio, se midieron sus absorbancias espectrales en el visible. Las mismas fueron comparadas con las de una muestra comercial recubierta con TiNO_x .

La tabla 1 expone los valores obtenidos de las absorbancias promedio, mientras que los comportamientos espectrales se muestran en la figura 3.

Recubrimiento	Absorbancia promedio
TiNO_x	88%.
TiC	94%.
Si_3N_4	96%.
TiNO_x comercial	96%

Tabla 1. Absorbancias promedio en el visible de muestras obtenidas en nuestro laboratorio y de muestra comercial.

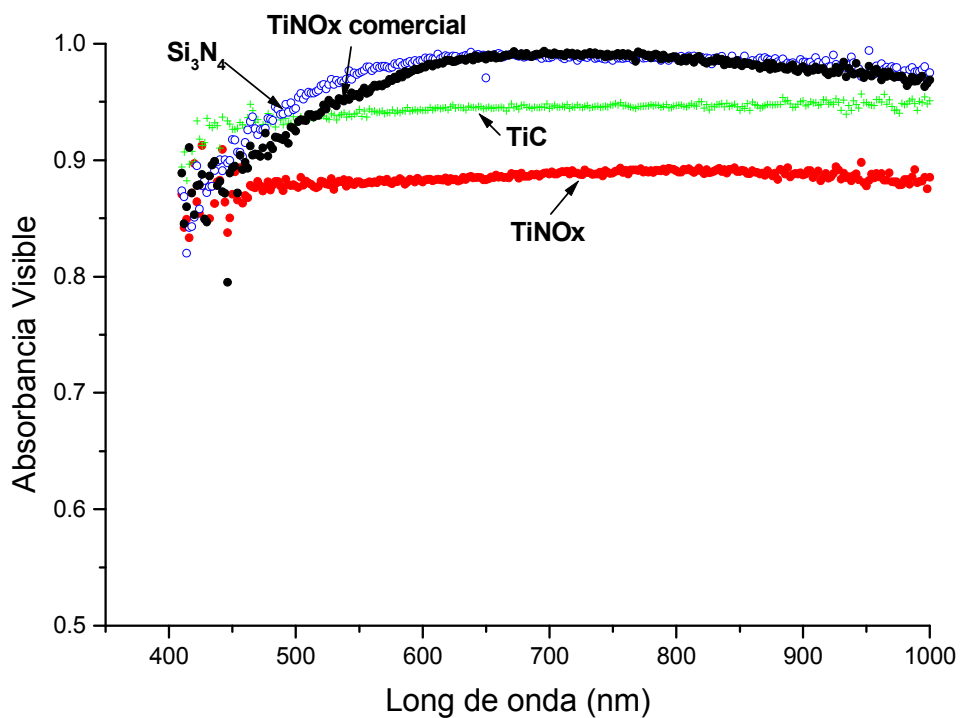


Figura 3. Curvas de absorbancias: de los depósitos realizados en nuestro laboratorio, y de una muestra comercial de TiNOx.

REFLECTANCIAS EN EL ESPECTRO INFRARROJO

Se obtuvieron los comportamientos espectrales de las reflectancias IR de las superficies recubiertas con los distintos materiales estudiados. A continuación, en la figura 4, se expone solo lo obtenido de la superficie recubierta con Si₃N₄, por ser, comparativamente, la que mejor se comportó como reflector IR. Además se compara con el espectro dado por la muestra comercial.

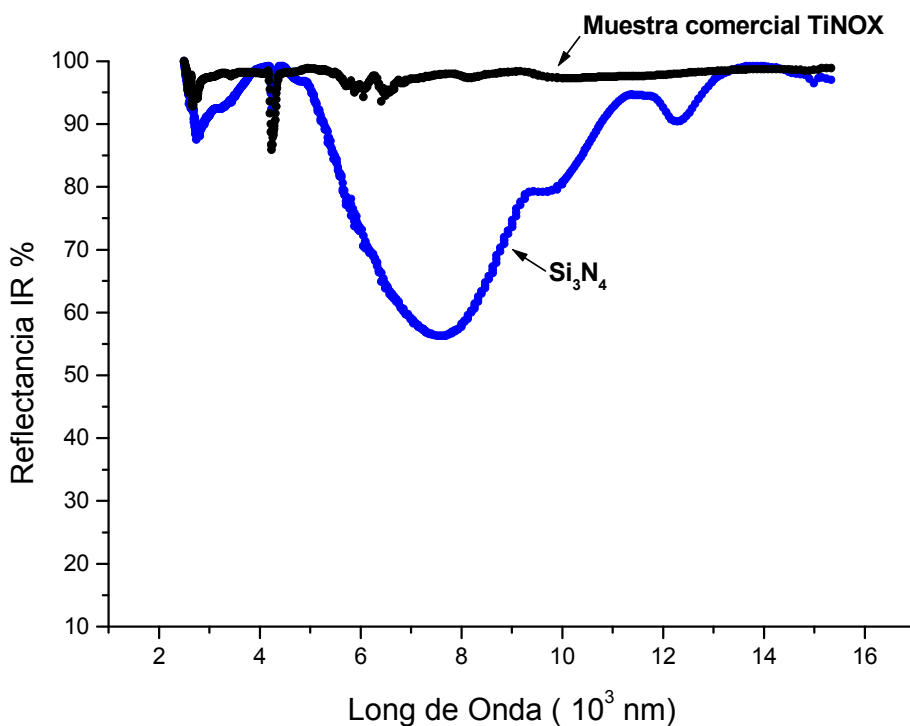


Fig. 4. Reflectancias IR de una muestra de Si₃N₄ y de una muestra de TiNOx comercial.

El valor promedio de reflectancia IR en el rango de 2,5 a 15 μm de la muestra con Si₃N₄ fue de 87.4 %.

CONCLUSIONES

Todas las superficies elaboradas presentaron buenas cualidades absorbentes. Los valores promedios porcentuales de α en el espectro visible fueron: 88% para el TiNOx, 94% para el TiC y 96% para el Si₃N₄. La muestra comercial de TiNOx presentó un valor promedio de 96%.

Las adherencias a los sustratos de nuestros recubrimientos resultaron buenas. Superando ampliamente a la adherencia que presenta la muestra comercial.

De los depósitos realizados, se destaca el de Si₃N₄ debido a la repetitividad del proceso y al muy reducido tiempo requerido (30 segundos) para obtener una superficie con cualidades aceptables.

Destacamos que el espectro de absorbancia solar del recubrimiento de Si₃N₄ es muy similar al de la muestra de TiNOx comercial.

En cuanto a la reflectancia espectral en el IR, las superficies recubiertas con Si₃N₄ presentan el rango de 2,5 a 15 μm un valor promedio de 87.4 %. Y en particular para $\lambda = 5 \mu\text{m}$ el valor de reflectancia IR es de aproximadamente 96%.

La técnica PECVD sugerida en este trabajo es económica y fácil de operar, por lo tanto potencialmente útil para su implementación industrial. Permitiendo recubrimientos uniformes en superficies con geometrías complejas, en tiempos cortos de operación.

Actualmente se están realizando ensayos de degradación térmica de recubrimientos de Si₃N₄ para evaluar la posible pérdida de adherencia y los cambios de las propiedades ópticas y térmicas de las superficies.

Agradecimientos:

Se agradece a Ricardo Echazú y a Martín Altamirano del INENCO, por su importante colaboración en la obtención de los espectros de reflectancia visible. Como así a la Dra Fanny Dymont por sus importantes recomendaciones.

REFERENCIAS

- Barshilia H.C., Selvakumar N., Rajam K.S., Biswas A. (2008). "Spectrally selective NbAlN/NbAlON/Si₃N₄ tandem absorber for high-temperature solar applications". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 92, Issue 4, Pages 495-504.
- Lee K.D, Jung W.Ch. and Kim J.H. (2000). "Thermal degradation of black chrome coatings". *Solar Energy Materials and Solar Cell*, Volume 63, Issue 2, 1, Pages 125-137.
- Rosnagel, J.J. Cuomo & Westwood W.D. (1990). *Handbook of Plasma Processing Technology*. Cap 2, Ed. by S. M., Noyes Publications, New Jersey.

ABSTRACT: Coverings of refractory materials: titanium oxinitride (TiNOx), titanium carbide (TiC) and silicon nitride (Si₃N₄) on stainless steel substrate were performed. The aim was to study the possibility of elaborating selective coverings adequated to operate at high temperatures. To assure the possible future scalability of the process, a technology industrially very well recognized by his low associate costs was used: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). The microstructures of the surfaces obtained were characterized with a Scanning Electron Microscope (SEM). The optical and thermal properties were evaluated by means of reflectometry. The properties of the different coverings obtained were compared with a selective commercial sample. The Si₃N₄ covering resulted the more convenient one: his average solar absorbance was 96 %, and his average infrared reflectance 87 %.

Keywords: Selectivity, Solar Energy, PECVD.