



TESIS DOCTORAL

Innovación en recubrimientos para la energía solar
térmica de concentración

Autor:

Noelia Martínez Sanz

Directores

Pedro A. Poza Gómez

Claudio J. Múnez Alba

**Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales:
Química, Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los
Materiales**

Escuela Internacional de Doctorado

2022

“Superarse a uno mismo o perder: no hay más opciones”

Haruki Murakami.

“Amo las limitaciones, porque son la causa de la inspiración”

Susan Sontag

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a los directores de esta tesis el profesor D. Pedro Poza y el Profesor D. Claudio Múñez, quienes me han acompañado en todo el proceso investigador y han apoyado la conclusión de este trabajo. También quiero agradecer el especial trabajo del “tercer director”, el Profesor D. Álvaro Rico, sin su colaboración este trabajo no estaría completo.

Esta tesis desarrollada en el departamento de durabilidad e integridad mecánica de materiales DIMME ha necesitado de todos sus profesores y compañeros de doctorado para que esté hoy finalizada. Gracias a todos.

No puedo dejar de agradecer a mi tribu, que es mi familia extensa, Beltrán, Gadea y Bosco, Alicia y Emilio, Jorge y Mónica, Lucía y Elsa, el apoyo que han sido y su manera de verme, me impulsan.

El último de los agradecimientos es el más intenso y especial, para mi compañero de vida, el que siempre está para que yo continúe y disfrutemos juntos. ¡Ya tenemos una meta más cumplida! Gracias Charfo.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN	6
ABSTRACT	9
OBJETIVOS	11
Capítulo 1.....	12
1.1 La energía solar térmica de concentración.....	12
1.2 Tecnología de torre	14
1.3 receptores centrales en la tecnología de torre.....	15
1.3.1 Estado actual de la tecnología de receptores.	17
1.3.2 Avances de la tecnología de receptores	20
1.3.3 Pérdidas térmicas en el receptor;	26
1.4 Materiales para los receptores	31
1.4.1 Materiales para receptores de agua vapor.....	31
1.5 Recubrimientos absorbentes Y recubrimientos selectivos.....	33
1.6 Estrategias para obtener superficies absorbentes.....	35
1.6.1 Técnicas de fabricación de recubrimientos.....	35
1.7 Superficies absorbentes.....	38
1.7.1 Pinturas	38
1.7.2 Recubrimientos fabricados por proyección térmica.....	39
1.8 Estado de la técnica Pyromark.....	40
1.9 Nuevos recubrimientos.....	43
Referencias capítulo 1.....	46
Capítulo 2.....	55
2.1 Materiales	55
2.1.1 Substratos.....	55
2.1.2 Pintura absorbente. Pyromark.....	56
2.1.3 Polvos para proyección.....	56
2.2 Fabricación de recubrimientos.	57
2.2.1 Recubrimientos de Pyromark.	57
2.2.2 Recubrimientos por proyección de plasma compacto de baja potencia.	61
2.3 Tratamientos térmicos	64
2.3.1 Ensayo Isotermo.	64
2.3.2 Ensayo de ciclado térmico en horno.	64

2.3.3	Ensayos de choque térmico en horno	65
2.4	Tratamientos térmicos con radiación concentrada	67
2.4.1	Tratamientos térmicos con radiación solar concentrada	67
2.4.2	Tratamientos térmicos con simulador solar.....	68
2.4.3	Absortancia.....	71
2.4.4	Emisividad	72
2.4.5	Análisis de Imagen	72
2.5	Caracterización microestructural de los recubrimientos.....	74
2.6	Caracterización mecánica de los recubrimientos	76
2.6.1	Ensayos de relajación con indentación.....	76
2.6.2	Ensayos de rayado.....	78
2.7	Ensayos de calorimetría diferencial de barrido.	80
Referencias capítulo 2.....		81
Capítulo 3.....		84
3.1	Optimización de las condiciones de fabricación de Pyromark	84
3.1.1	Espesores de los recubrimientos fabricados.....	85
3.1.2	Resultados XRD	86
3.1.3	Microestructura de los recubrimientos fabricados.	87
3.1.4	Temperatura de transición vítrea.....	89
3.1.5	Curvas de relajación	90
3.1.6	Ensayos de rayado.....	91
3.2	Análisis de la durabilidad del recubrimiento	101
3.2.1	Tratamientos térmicos sin radiación concentrada en laboratorio.....	101
3.2.1	Ensayos con radiación concentrada	114
Referencias capítulo 3.....		125
Capítulo 4.....		126
4.1	Optimización de los parámetros de fabricación por proyección por Plasma. Diseño de experimentos. Superficies de respuesta.	126
4.1.1	Diseño de experimentos.....	126
4.1.2	Caracterización microestructural de los recubrimientos de Cr₂O₃.	136
Referencias capítulo 4.....		141
Capítulo 5.....		142
3.1	Conclusiones.	142
3.2	Trabajo futuro	143

RESUMEN

Este trabajo de tesis se enmarca dentro del campo de la tecnología de concentración solar. Esta tecnología permite obtener energía eléctrica a partir de la concentración de la energía solar. La situación climática del planeta demanda una intensificación de la producción energética y eléctrica a partir de fuentes renovables. La tecnología de concentración solar es una tecnología madura y de uso industrial, pero su optimización para obtener el máximo rendimiento, así como el desarrollo de nuevas soluciones preocupa a la comunidad científica, política y social, siendo responsabilidad de los investigadores contribuir a su desarrollo.

Las plantas de torre dentro de esta tecnología hacen uso de los receptores solares, que son calderas o intercambiadores de calor que permiten el calentamiento de un fluido por concentración de la radiación solar. Una de las opciones para maximizar el rendimiento de las plantas y los receptores solares es la modificación superficial de la zona donde se realiza el intercambio energético, que puede contribuir a un aumento del aprovechamiento energético. Así, la modificación superficial de los receptores solares con recubrimientos que aumenten la ganancia de energía por absorción y disminuyan las pérdidas por reflexión, emisividad, etc... es una de las técnicas empleadas en los dispositivos actuales.

Los recubrimientos utilizados industrialmente son pinturas de base silicona. Estas pinturas absorbivas presentan problemas de durabilidad debido a las condiciones de trabajo a las que se ven sometidas, ciclados y gradientes térmicos, fatiga y fluencia termo-mecánica. Las pérdidas de producción y la necesidad de reparación imponen la mejora de los recubrimientos existentes conociendo sus mecanismos de fallo. También es precisa la propuesta de nuevos recubrimientos que garanticen las propiedades ópticas como los requisitos mecánicos y de durabilidad que permitan el aumento de la eficiencia de los receptores solares.

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis es la mejora del recubrimiento de pintura absorbiva existente, perfeccionando su fabricación, tanto por métodos convencionales de curado y vitrificado en horno como por nuevas alternativas con radiación infrarroja. Para evaluar los resultados de los distintos procesos de fabricación, se han estudiado las microestructuras y las propiedades mecánicas. Se han realizado ensayos de relajación para estudiar el comportamiento dependiente del tiempo de los recubrimientos debido a la naturaleza viscosa de su matriz polimérica. Para estudiar los procesos y mecanismos que provocan la pérdida de integridad estructural de estos recubrimientos, se han diseñado una serie de ensayos térmicos. Se han realizado ciclos térmicos tanto con largos periodos de exposición térmica constante, como con periodos cortos. También, se han realizado ciclos térmicos con distintas velocidades de calentamiento y enfriamiento, así como choques térmicos bruscos. Además, para evaluar el efecto del sustrato en el comportamiento del recubrimiento se han llevado a cabo estos mismos ensayos sobre los materiales utilizados como sustratos: aleaciones base níquel, con una gran resistencia a la oxidación y buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, y aceros de baja aleación, con moderada resistencia a la oxidación.

La evaluación de los resultados obtenidos tras estos ensayos se ha realizado analizando la evolución de las propiedades ópticas, absortancia y emitancia, y de la microestructura. Por último, se realizaron ensayos de degradación de los recubrimientos para evaluar el efecto de la radiación concentrada, que será la verdadera fuente energética de la aplicación en servicio. Para estos ensayos de ciclado térmico con radiación, se usó como fuentes de radiación el sol, concentrando su radiación con una lente Fresnel, y también un simulador solar de lámpara de xenón. También se midieron las propiedades ópticas y se caracterizaron las microestructuras obtenidas.

En una línea distinta de trabajo se ha planteado un recubrimiento cerámico alternativo fabricado por proyección térmica utilizando un sistema de proyección por plasma compacto. Esta técnica de fabricación permite la obtención de recubrimientos duraderos y resistentes. Se utiliza en otros sectores industriales como el aeronáutico, un ejemplo está en la fabricación de recubrimientos de barrera térmica utilizados en componentes de turbina. Se realizó un diseño de experimentos para relacionar la capacidad como absorbedor solar del recubrimiento con los parámetros de fabricación. El método de las superficies de respuesta permitió evaluar el efecto de las distintas variables de proceso con la función de deseabilidad. Tras una selección de posibles materiales candidatos, se optimizó el proceso de fabricación del óxido de cromo (Cr_2O_3) para obtener la mejor combinación de propiedades ópticas. Esta función combina los valores más altos de absortancia por encima de 92% y valores por debajo de 85% para la emisividad. Los resultados muy prometedores, muestran recubrimientos de Cr_2O_3 con valores de absortancia en el intervalo de 95 a 96.8% y de emisividad del 93.6 al 95.7% en los mejores casos. Para poder encontrar la correspondencia entre fabricación y propiedades ópticas, así como los mecanismos o especies responsables de dichas propiedades se ha realizado un extenso estudio microestructural usando técnicas de microscopía óptica, electrónica de barrido y de transmisión, así como, mediante técnicas de microanálisis de rayos X asociadas a las técnicas de microscopía electrónica. Las fases cristalinas mayoritarias en cada recubrimiento se analizaron mediante difracción de rayos X.

En este trabajo se ha conseguido diseñar un tratamiento térmico de consolidación en horno de la pintura Pyromark, que ofrece las mejores propiedades mecánicas. (curado durante 2 h a 125 °C y 1 h a 250 °C para vitrificado) La evolución de las propiedades funcionales del recubrimiento Pyromark en función de los ensayos de degradación muestran que la absortancia inicial, con un valor de 96%, sufre un aumento marginal al comienzo de la exposición a altas temperaturas. Las exposiciones a temperaturas más altas y choque térmico más severo no varían significativamente las propiedades ópticas, mientras se mantiene la integridad del recubrimiento. Sin embargo, los choques térmicos con gradiente térmico son más agresivos para la integridad de la pintura, provocando una disminución de absortancia a un número muy inferior de ciclos.

Como alternativa a la pintura siliconada, se ha depositado un recubrimiento cerámico de Cr_2O_3 con unas propiedades ópticas similares. Este recubrimiento cerámico se ha proyectado térmicamente sobre un acero ferrítico, incorporando una aleación base níquel (Ni20Cr) como capa de anclaje. Para la fabricación de los recubrimientos se utilizó un sistema compacto de proyección térmica por plasma de baja potencia. Se ha

comprobado que los parámetros de proyección afectan considerablemente al comportamiento de los recubrimientos como absorbentes solares, y que la mayor absorción solar obtenida en algunos recubrimientos de Cr_2O_3 se debe a la formación de la fase CrO_3 ortorrómbico. Otras fases presentes en la microestructura de estos recubrimientos son Cr_2O_3 romboédrico y Cr_2O_3 cúbico.

Los estos resultados y conclusiones obtenidos en esta tesis abren nuevos caminos de trabajo, por ejemplo, profundizar en la búsqueda de ensayos estandarizados que permiten calificar la durabilidad de los recubrimientos, tanto para los recubrimientos comerciales actuales, como para nuevos recubrimientos prometedores como el desarrollado de Cr_2O_3 desarrollados en esta tesis.

ABSTRACT

This thesis work is framed in the technology of solar concentration. This technology produce power from the concentrated solar energy. The climate situation of the planet demands increasing the energy and electricity production from renewable sources. The solar concentrated technology is mature and employed today. Its optimization to obtain the maximum performance, and new solutions development, are matters that worry the scientific, political, and social community. The responsibility for this developmenst rests on the research comunity.

Tower plants within this technology make use of solar receivers, which are boilers or exchangers, where a fluid is heated by solar radiation concentration. To maximize power plants and solar receivers performance, surface engineering is usually employed. The receivers surface modification with coatings, has to that increase the energy gain, by absorption and decrease the losses by reflection, emissivity etc.

The coatings used industrially are silicone-based paints. These absorptive paints have durability problems. The operating conditions are very severe, including cycling, and thermal gradients, as well as fatigue and thermo-mechanical creep. It is mandatory coating failure that forces the need for reparations, as well as production losses, consequently the improvement of existing coatings and knowing their failure mechanisms. It is also necessary to propose new coatings that guarantee the optical properties, mechanical and durability requirements for increasing the efficiency of the receivers.

The objectives of this thesis work are the improvement of the existing coating. The improvement of its manufacture, using conventional oven methods for curing and vitrification or by new infrared radiation alternatives. The different manufacturing processes results were evaluated to study the durability. It was carried out the durability study through the micro-wear performance of the coatings assessed by scratch tests. The different microstructures obtained have also been studied.

A series of thermal tests have been designed to study the processes and mechanisms and to explain the loss of structural integrity of these coatings. Thermal cycles have been carried out with long periods of constant thermal exposure and as well as short periods. The heating and cooling rates were slow and fast, and sudden thermal shocks. These tests have been carried out with Nickel base materials, with a high resistance to oxidation and good mechanical properties at high temperatures. Low alloy steels, with only a certain resistance to oxidation, have been employed to evaluate the substrate effect on the coating performance. The evaluation of the results obtained after these tests has been carried out by measuring the evolution of the optical properties, absorptance and emittance and that of the microstructure. It is not possible to assess the degradation of coatings without assessing the effect of concentrated radiation that will be the true energy source of the application. Thermal cycling tests have been carried out with radiation, using the sun and concentrating its radiation with a Fresnel lens and with a xenon lamp in a solar simulator. In these tests, the optical

properties have also been measured and the microstructures obtained have been characterized.

In a different line of work, an alternative ceramic coating manufactured by compact plasma spraying has been proposed. This manufacturing technique obtains durable and resistant coatings, it is used in other industrial sectors like aeronautics, an example is the manufacture of thermal barrier for turbine components. After a selection of candidate materials, the manufacturing process of chromium oxide (Cr_2O_3) was optimized to obtain the best combination of optical properties. A design of experiments was used to concentrate the coating solar absorptance capacity with the process parameters. The response surface methodology was used to optimized the impact of each deposition variable on the desirability function. This function combines the highest absorptance values above 92% and values below 85% for emissivity. The very promising results show coatings of Cr_2O_3 with absorptance values in the range of 95 to 96.8% and emissivity of 93.6 to 95.7% in the best cases. In order to find the correspondence between manufacturing and optical properties, as well as the mechanisms or species responsible for these properties, an extensive microstructural study has been carried out using optical microscopy and scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), as well as using X-ray microanalysis techniques associated with SEM and TEM. The majority crystalline phases in each coating were analyzed by X-ray diffraction.

In this work it has been possible to design a thermal treatment of pyromark paint consolidation, (cured 2 h at 125 °C and 1 h at 250 °C vitrified) in oven that offers the best mechanical properties. The evolution of the functional properties of the Pyromark coating with the tests that evaluate its degradation show that the initial absorptance around 96%, suffers a marginal increase at the beginning of exposure to high temperatures. The optical properties after treatments at higher temperatures and more severe thermal shock do not vary significantly when the integrity of the coating is maintained. Thermal shocks, when thermal gradients are more aggressive causes a decrease in absorptance in a much smaller number of cycles due to the coating lack of integrity.

As an alternative to silicone paint, it has been proved that Cr_2O_3 ceramic coatings can be deposited on ferritic steel with a nickel-based alloy as an overlay coating projected with portable compact plasma spray. It has been proved that thermal spray parameters considerably affect the behavior of coatings as solar absorbers. The microstructure of these coatings includes Cr_2O_3 rhombohedral, CrO_3 orthorhombic and Cr_2O_3 cubic. It has been proved that the greater solar absorption obtained in some Cr_2O_3 coatings is due to the formation of orthorhombic CrO_3 .

All these results and conclusions open new paths of work, such as the search for standardized tests for the qualification of the durability of coatings including the silicon base paints actually in use, and the new developments, like the Cr_2O_3 coatings proposed in this thesis.

OBJETIVOS

El principal objetivo de ese trabajo es evaluar el recubrimiento actualmente usado en los receptores de torre de las plantas de energía solar térmica concentrada, obteniendo las mejores propiedades funcionales, absorptancia solar y emisividad, mejorando su durabilidad y profundizando en el conocimiento de su degradación. Para conseguir este objetivo se ha buscado:

- Establecer las condiciones óptimas de deposición, curado y vitrificado, de la pintura absorbadora más utilizada comercialmente, el Pyromark, con sistemas convencionales y alternativos para conseguir valores adecuados de las propiedades funcionales junto con propiedades mecánicas adecuadas. Se busca también el método de evaluación de las propiedades mecánicas que permita una selección del recubrimiento.
- La durabilidad de los recubrimientos en la energía solar térmica de concentración se ve comprometida por las exigentes condiciones de trabajo que se requieren. Por tanto, se necesita un sistema de evaluación que permita conocer los procesos de degradación y las causas de fallo de estos recubrimientos. Se plantea como un objetivo en esta tesis, concluir con un sistema de evaluación de la durabilidad de los recubrimientos y aplicarlo al Pyromark. Se busca un sistema de evaluación fácilmente replicable en distintos laboratorios y que permita la comparación entre diferentes recubrimientos, analizando la posible mejora respecto al actualmente empleado.
- Otro de los objetivos de este trabajo se centrará en el análisis de las causas y los principales mecanismos de fallo de los recubrimientos utilizados en los receptores

El segundo de los objetivos principales que se plantea es desarrollar alternativas a las pinturas, con potencial en cuanto a la durabilidad y las propiedades ópticas, alta absorptancia y baja emisividad. Este trabajo se centrará en recubrimientos basados en sistemas cerámicos, que han demostrado su fiabilidad para usos en aplicaciones con requerimientos de resistencia al choque térmico. Para la consecución de este segundo objetivo se plantea:

- Selección de un sistema adecuado de recubrimiento y la optimización de sus parámetros de deposición, maximizando sus propiedades ópticas. Se estudiará la estructura y la microestructura de los recubrimientos y se tratará de relacionar con la absorptancia y la emisividad.

RETOS DE LA ENERGÍA SOLAR TERMOELÉCTRICA.

1.1 LA ENERGÍA SOLAR TÉRMICA DE CONCENTRACIÓN.

La energía solar concentrada (“Concentrated Solar Power” CSP) es la tecnología que utiliza la energía proveniente de la radiación solar para generar electricidad. Este proceso se lleva a cabo en las llamadas plantas termosolares, donde concentrando la radiación solar directa mediante superficies espejadas, denominadas concentradores, se aumenta la temperatura de un fluido caloportador de calor (“Heat transfer fluid”, HTF) que circula a través de un receptor. El receptor es el componente donde se concentra la radiación y por donde el fluido circulante aumenta su energía. De este modo realiza el ciclo de conversión termodinámica en la turbina de la central eléctrica también puede utilizarse como fluido intermedio transfiriendo su energía en un intercambiador de calor a otro fluido final que llega a la turbina.

Los sistemas CSP capturan el componente de haz directo de la radiación solar. A diferencia de las placas fotovoltaicas, o calentadores de agua solar domésticos, no pueden usar radiación que haya sido difundida por nubes, polvo u otros factores. Esto los hacen más adecuados para áreas con un alto porcentaje de días de cielo despejado, en lugares que no tengan contaminación o polvo. La densidad energética de la radiación directa no es suficiente para poder realizar el trabajo termodinámico que llegue a generar electricidad, por lo que es necesario utilizar sistemas de concentración.

Las configuraciones que se usan actualmente, por orden de nivel de implementación, para la concentración energética son:

- Cilindro parabólico (Figura 1. 1c y d)
- Torre con receptor central. (Figura 1. 1 a y b)
- Fresnel lineal (Figura 1. 1 e y f)
- Discos parabólicos (Figura 1. 1 g y h)

Cada tecnología cuenta con ventajas particulares y, en algunos casos, se utilizan para segmentos particulares de mercado. Además de estos conceptos que se aplican comercialmente, también existen instalaciones solares de investigación como, por ejemplo, la disposición de horno solar, o discos parabólicos para tratamientos térmicos.

Se describen, a modo orientativo, cada una de las tecnologías enumeradas, aunque la que es objeto de aplicación del trabajo desarrollado en esta tesis la tecnología de torre se describe en un epígrafe separado, para exponerlo con mayor detalle.

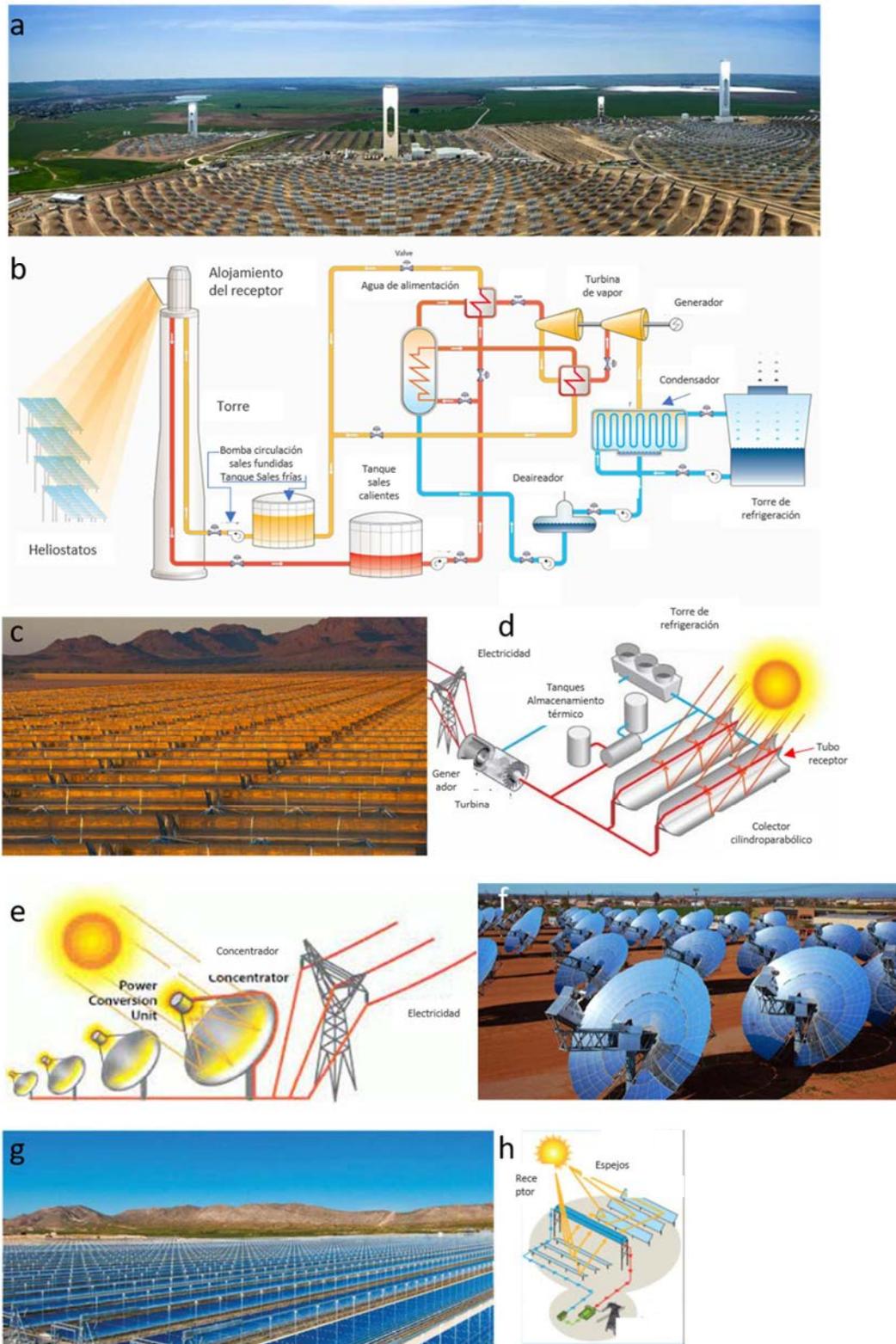


Figura 1. 1 a) Plantas de tecnología de torre en Sevilla propiedad de Atlántica Yield (AY). b) esquema de planta de torre con sales fundidas como fluido caloportador adaptado de [1] c) Campo solar de la planta de Solana propiedad AY.d) Esquema de una planta de Colectores cilindroparabólicos.[1] E) Esquema de

discos cilindroparábolicos con motor stirling y su generación [2] f) Planta de Maricopa. g) Fotografía del campo de colectores fresnel de Puerto errado y H) esquema de una planta CSP con fresnel. Se modificado del original publicado por EDF. [3]

Tecnología de colectores cilindroparábolicos.

En esta tecnología el concentrador es un reflector parabólico con seguidor solar, que concentra la radiación en un receptor lineal ubicado en el foco de la parábola. El concentrador es un espejo cilindroparábólico ensamblado en una estructura de acero que asegura la alineación, para reflejar la radiación en la línea focal de la parábola, donde se encuentra un tubo absorbente por el que circula el fluido caloportador. Este fluido aumenta su temperatura y se utilizará para la posterior generación de electricidad.

Tecnología Fresnel.

En esta tecnología la concentración es lineal, al igual que la anterior los reflectores son planos, se sitúan en el suelo y realizan el seguimiento solar en un eje. Los sistemas de reflectores lineales de Fresnel producen un enfoque lineal en un sistema de receptor fijo situado sobre en una serie de pequeñas torres como se muestra en la Figura 1. 1 h En esta disposición hay largas filas de espejos planos que se mueven independientemente sobre un eje para reflejar los rayos del sol sobre el receptor estacionario. Para sistemas térmicos, el receptor fijo no solo evita la necesidad de juntas rotativas para el fluido de transferencia de calor, sino que también puede ayudar a reducir las pérdidas por convección de un receptor térmico, mediante el empleo de una cavidad permanentemente orientada hacia abajo [4]

Discos Parabólicos

Dentro de esta tecnología el concentrador está constituido por un reflector en forma de paraboloides de revolución que concentra la radiación solar en el foco siguiendo al sol con un sistema de seguimiento de dos ejes. En este foco se ubica un motor térmico que transforma la radiación solar en energía térmica y luego genera electricidad mediante un ciclo stirling [5](Figura 1. 1 e) y f)).

1.2 TECNOLOGÍA DE TORRE

Una planta con sistema de receptor central solar consiste en una serie de espejos concentradores o helióstatos, espaciados en un campo para evitar interferencias mecánicas u ópticas entre sí al girar para reflejar la luz solar directa sobre un receptor elevado o reflector secundario[6].

El receptor está diseñado para interceptar eficazmente la luz solar concentrada (energía solar) y por lo general absorberla como calor a una temperatura elevada. Esta energía es recogida por un fluido de trabajo y se almacena como energía térmica, que más tarde se utiliza para accionar un generador eléctrico, o como calor de proceso. Son muchas las cuestiones adicionales que deben abordarse en el diseño, la construcción y el funcionamiento de una central termosolar, que han sido discutidas en diferente

detalle en informes técnicos de instituciones públicas [7], y en una cada vez más extensa bibliografía [8–10].

Alternativamente, paneles fotovoltaicos podrían reemplazar el receptor térmico, o la radiación concentrada se puede utilizar directamente para impulsar una reacción química o incluso un láser.

El diseño óptico y la optimización de los sistemas de receptor central (“Central Receiver” CR) también conocidos como tecnología solar de torre, son complicados por la multitud de variables que hay que tener en cuenta y la variación continua en la configuración y el rendimiento de cada uno de los helióstatos a medida que realizan el seguimiento del sol e interactúan entre sí. Sin embargo, la reflexión eficiente, la alta concentración, y las elevadas temperaturas conseguidas por el calor concentrado son de interés para muchas aplicaciones.

Los receptores centrales tienen la ventaja de realizar toda la conversión de energía solar en un único punto, el receptor. Esto permite que este sea fijo, evitando, en gran medida, la necesidad de extensas redes de transporte de energía, y favorece una inversión más rentable, diseñada para mejorar la eficiencia de la conversión energética. En el caso de colectores cilindroparabólicos la colección de energía se hace en kilómetros de tubos receptores, al igual que en la tecnología Fresnel.

Una desventaja técnica de esta tecnología es el sistema concentrador, ya que, en los helióstatos, no toda el área del espejo es efectiva. Esto es, toda la superficie reflectante que concentra la energía solar en el receptor se ve reducida durante la operación diaria, ya que hay bloqueos y sombras. Los bloqueos se dan cuando un helióstato tiene otro delante y no permite que la radiación dirigida al receptor llegue a este. Los efectos de sombra se dan cuando un helióstato no permite que llegue la radiación total o parcialmente a otro por la proyección de su sombra.

Los sistemas de torre con receptor central se han construido a menudo, como grandes sistemas para alimentar un ciclo de vapor. Sin embargo, sistemas más pequeños o modulares, como son los sistemas que emplean múltiples torres, tienen atractivo para algunas aplicaciones, sobre todo en las que el aprovechamiento de campo solar tiene que ser máximo. [11–13].

1.3 RECEPTORES CENTRALES EN LA TECNOLOGÍA DE TORRE

Los receptores centrales se han investigado y desarrollado para aplicaciones de energía solar concentrada (CSP) desde la década de 1970. El uso de receptores centrales para CSP permite mayores concentraciones solares y eficiencias, que los sistemas de enfoque en línea como los cilindros parabólicos. Los receptores centrales pueden almacenar térmicamente de manera más fácil que otras tecnologías de enfoque puntual como los discos parabólicos. En cuanto al medio de transferencia de calor en los receptores centrales se han utilizado distintos medios: líquidos (agua, sal fundida,), gas (aire) y sólidos (partículas cerámicas), al igual que para el almacenamiento. Los receptores que emplean líquido suelen utilizar paneles de tubos que se irradian por la luz solar concentrada y se enfrían por el fluido que fluye. Estos paneles de tubos se disponen para formar el receptor dentro de una cavidad, o en una configuración cilíndrica o cubica

externa. Los receptores de cavidad pueden reducir las pérdidas de calor radiativas y convectivas, en comparación con los diseños de receptores externos. En cuanto a la eficiencia óptica anual, un receptor orientado al norte (en el hemisferio norte) o un receptor orientado al sur (en el hemisferio sur) es típicamente mayor (en un 10% o más) que un diseño de receptor externo con un campo de heliostatos envolventes [14]. Sin embargo, los receptores de cavidad requieren torres más altas para "ver" todos los heliostatos en un campo solar norte o sur con la misma ubicación y una potencia determinada. Las pérdidas térmicas de cada uno de ellos se estudian con más detalle en el punto 1.3.2 Avances de la tecnología de receptores. Los receptores centrales de generación de vapor directo son comerciales y tienen la ventaja de evitar pérdidas y gastos de exergía asociados con los intercambiadores de calor entre el receptor y el bloque de potencia. Sin embargo, el almacenamiento del vapor de alta presión es difícil. Las sales fundidas se pueden almacenar fácilmente y calentar a altas temperaturas (hasta 600 °C para sales de nitrato) [15], pero se requiere en el sistema de distribución de las sales un trazado eléctrico que mantenga la temperatura para evitar la congelación de las sales. En las sales más utilizadas, compuestas por nitratos de sodio / potasio se produce a los 263 °C la congelación

Los receptores de gas pueden usar tubos o paneles tipo nido de abeja ("honeycomb") y canales para calentar el aire u otros gases a altas temperaturas, en ciclos de potencia o para calentar fluidos de almacenamiento térmico (por ejemplo, partículas sólidas, hormigón, grafito, material de cambio de fase). Los primeros, los receptores tubulares, emplean un sistema de circuito cerrado que bombea gas, a altas presiones de más de 100 bar, a través de los tubos irradiados. Las limitaciones de transferencia de calor, desde las paredes del tubo sólido hasta el gas son un desafío importante para esta tecnología. Los receptores volumétricos, constituidos por paneles y canales o microcanales, suelen utilizar un sistema de bucle abierto con aire como fluido de transferencia de calor. El aire se extrae a través de los canales o los paneles tipo "honeycomb", que son irradiados por la luz solar concentrada. El aire se calienta a medida que fluye a través de la estructura irradiada, idealmente la radiación penetra profundamente en el receptor, así la parte interior es la más caliente. Sin embargo, la mayoría de los estudios han demostrado que la apertura del receptor volumétrico es la parte más caliente, produciéndose significativas pérdidas radiativas al medio. Los receptores basados en partículas utilizan pequeñas partículas sólidas que se calientan por la luz solar concentrada. Las partículas pueden alcanzar temperaturas superiores a 1000 °C, almacenarse y utilizarse para la producción de calor o electricidad de proceso. Una ventaja significativa de los receptores de partículas es que las partículas se pueden irradiar directamente, eliminando la resistencia a la transferencia de calor y las limitaciones de flujo relacionadas con el calentamiento indirecto a través del tubo.

Evolución histórica de los receptores.

Siguiendo una línea temporal para describir los desarrollos avanzados de los receptores de CSP, empezaremos desde la década de 1970. En 1978, se construyó la primera central, una instalación de ensayo de receptores en Sandia National Laboratories en Albuquerque, NM. La instalación incluía una torre de 61 m de altura con más de 200 heliostatos (cada uno de 37 m²) en configuración de campo norte para probar varios diseños y materiales de receptores. En las décadas de 1980 y 1990, encontramos el

primero de los sistemas de torre con receptor central a escala piloto que utilizan receptores de vapor (Solar One) y de sal fundida (Solar Two) se instalaron en Daggett, CA, con una capacidad de 10 MWe. En Europa se realizaban los proyectos como “Small Solar Power Systems” SSPS de 0.5 MWe con receptor de sodio líquido en 1981 y un año después CESA 1 en la plataforma solar de Almería [16]. Con una capacidad de 1 MWe, en Italia, un receptor de vapor e igual tecnología de generación con un medio de almacenamiento sal / agua, EURELIOS. En Francia el proyecto THEMIS de 2,5 MW ensayaba un receptor de sales nitrato HI-TEC [17] y el mismo medio para el almacenamiento. Las primeras plantas cilindro parabólicas comerciales se construyeron en la década de 1980 en el sur de California y todavía están operativas hoy en día. En 2007–2009, las primeras centrales eléctricas comerciales se construyeron cerca de Sevilla, España, dos plantas con receptores centrales de vapor saturado de 10 MWe y 20 MWe. En 2011, la primera torre comercial de sales fundidas, la planta Gemasolar, se construyó en Fuentes de Andalucía cerca de Sevilla, España. En 2014, tres grandes receptores de vapor sobrecalentado se construyeron en Ivanpah, CA, con una capacidad bruta de 390 MWe. En 2016 se construye en Sudáfrica Khi Solar One la primera planta de torre en África de vapor sobrecalentado de 50 MW. En 2018 se inaugura NOOR III, planta de receptor exterior de 150 MWe de capacidad con 7.5 horas de almacenamiento, siete veces mayor que Gemasolar. La última planta con tecnología de torre que contribuye a la generación eléctrica es la de Cerro Dominador en Chile de 100 MWe y con almacenamiento para completar las 24h de operación ininterrumpida, siendo la primera planta de tecnología de torre en Sudamérica.

1.3.1 Estado actual de la tecnología de receptores.

De los casi 9 GWe de capacidad operativa de CSP en torno a finales de 2019 [18], poco más de 900 MWe (13%) de capacidad era de plantas de torre de receptor central [19]. El resto fue predominantemente de plantas cilindro-parabólicas. Sin embargo, a medida que la investigación y el desarrollo logran una mayor eficiencia y menor coste, a través del almacenamiento directo y temperaturas más altas, cada vez más tecnologías de receptores centrales se están desarrollando. A continuación, se enumera el estado actual de la técnica, según la tecnología del receptor.

1.3.1.1 Receptores de vapor directo

En 2007 y 2009, las primeras centrales de CSP con receptor central comerciales entraron en funcionamiento en el sur de España. Las plantas Planta Solar 10 (PS10) y Planta Solar 20 (PS20) utilizan receptores centrales de vapor directo, que producen vapor saturado a 250–300 C, 45 bar, para un ciclo de potencia que emplea refrigeración vía húmeda con capacidades netas de turbina de 11 MWe y 20 MWe, respectivamente (Figura 1. 2a) Ambas plantas utilizan receptores de cavidad que albergan paneles tubulares para calentar el agua / vapor, y ambas plantas utilizan sistemas de almacenamiento térmico de agua a presión para proporcionar hasta una hora de capacidad de almacenamiento. La generación anual de las plantas es de 23 y 48 GW h de electricidad por año, respectivamente.



Figura 1. 2 a) Vista aérea de las centrales PS 10 y PS 20. b) Imagen de la torre de PS10 c) Receptor PS20 alojado en la cavidad durante su construcción

En 2014, el Sistema de Generación Eléctrica Solar Ivanpah entró en operación en el sur de California. Ivanpah consta de tres unidades CSP de receptor central separadas, cada una considerablemente más grande que PS10 y PS20, con una capacidad neta total de 377 MWe (Figura 1. 3). Cada unidad produce vapor sobrecalentado a $540\text{ }^{\circ}\text{C}$, 160 bar, para impulsar un ciclo de potencia de Rankine de vapor refrigerado por aire potencialmente de mayor eficiencia en la conversión de energía térmica a energía eléctrica que las plantas de vapor saturado. Las torres tienen 160 m de altura, y los receptores son de forma cúbica con secciones para precalentar, saturar y sobrecalentar el sistema agua / vapor. El sistema está diseñado para generar casi 1000 GWh por año.



Figura 1. 3 Imagen del complejo de Ivanpah foto de BrightSource [20] .

En 2016, Khi Solar One comenzó a operar en Sudáfrica y se convirtió en la primera planta de torre en África Figura 1. 4. Khi Solar One, produce vapor sobrecalentado para una turbina Rankine de vapor de 50 MWe y utiliza un condensador de enfriamiento por aire de corriente ascendente natural para reducir el uso de agua. Tres receptores de cavidad situados sobre una cara de la torre de 205 m de altura sur, este y oeste para saturar y sobrecalentar el vapor a temperaturas de hasta $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ a presiones de 120 bar . El sistema tiene dos horas de capacidad de almacenamiento, utilizando sal fundida, y su generación anual es de 48 GWh.

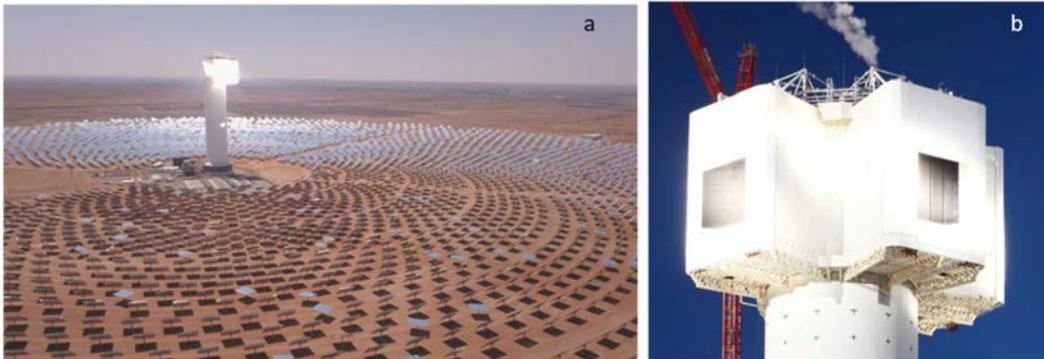


Figura 1. 4 a) Vista general de la planta Khi Solar One. B) Detalle de dos cavidades del receptor de Khi Solar One.

1.3.1.2 Receptores de Sales fundidas

Los receptores de sales fundidas tienen la ventaja de almacenar directamente el líquido de transferencia de calor, típicamente una mezcla de nitrato de potasio y nitrato de sodio. La sal fundida se puede utilizar en un amplio intervalo de temperatura (de 200 °C a 600 °C), lo que aumenta la capacidad de almacenamiento volumétrico y reduce el inventario y por tanto el coste. Sin embargo, se deben utilizar intercambiadores de calor para extraer el calor del fundido de sal para generar vapor (o calentar otro fluido de trabajo) para el ciclo de alimentación. Como se explicó anteriormente son varias las plantas comerciales que usan esta tecnología, Gemasolar, Tonopah, Noor III ó Cerro Dominador.

1.3.1.3 Receptores basados en sólidos

En 2011 entró en funcionamiento la planta de Lake Cargellio una planta CSP única en su clase, posee ocho receptores de almacenamiento solar compuesto por bloques de grafito (Figura 1. 5). Cada bloque de grafito se asienta sobre una torre con una abertura hacia abajo que está iluminada por helióstatos circundantes. Se utiliza el bloque de grafito para calentar vapor de 200 °C a 500 °C, lo que alimenta un ciclo de vapor Rankine de 3 MWe. En 2014 se ha reproducido la misma tecnología en Jiangyin, China.



Figura 1. 5 Foto de la planta de Lake Cargellio en Australia primera de su clase con receptores de grafito. [21]

Los Receptores basados en partículas (por ejemplo, descendentes, fluidizados, centrifugos, encerrados) también se están investigando extensamente, pero aún no son comerciales. En 2016, un proyecto de demostración que emplea un receptor modular de partículas de lecho fluidizado de 2 MWt (STEM – Solar Thermo Electric Magaldi) entró en funcionamiento en Sicilia. Un receptor de lecho fluidizado situado en el suelo se ilumina por un reflector secundario de haz hacia abajo “beam down”, iluminado por un campo de helióstatos que lo circunda. El receptor calienta vapor hasta 520°C con hasta 6 h de almacenamiento [22].

En las siguientes secciones se presentan algunos avances basados en partículas investigación, junto con centrales emergentes a base de gas y líquidos tecnologías de receptores para adaptarse a temperaturas más altas (>700 C)

1.3.2 Avances de la tecnología de receptores

Los sistemas de receptor central comercial actuales funcionan a temperaturas inferiores a 600 °C. Actualmente se está buscando un aumento de las temperaturas de funcionamiento de los receptores centrales para aumentar la eficiencia de la conversión de energía térmica a energía eléctrica del ciclo de potencia. Sin embargo, el aumento de las temperaturas de funcionamiento también aumenta las pérdidas de calor radiativo y convectivo del receptor. Según aumenta la temperatura del receptor, la eficiencia de la conversión energía solar a térmica disminuye, (η_{th}) mientras que la eficiencia de la conversión térmica a eléctrica, (η_e), del ciclo de potencia, aumenta según el teorema de Carnot. Las eficiencias solar-térmica y termo-eléctrica se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\eta_{th} = \frac{\alpha Q_{in} - Q_{loss}}{Q_{in}} = \alpha - \frac{\varepsilon \cdot \sigma \cdot T_R^4 + h(T_R - T_{amb})}{\eta_{campo} \cdot E_{DNI} \cdot C} \quad \text{Ec. (1. 1)}$$

$$\eta_e = 0.7 \cdot \eta_{carnot} = 0.7 \cdot \left(1 - \frac{T_c}{T_h}\right) \quad \text{Ec. (1. 2)}$$

donde Q_{in} es la irradiancia en el receptor (W/m^2), Q_{loss} es el total de pérdidas de energía radiativas y convectivas del receptor (W/m^2), α es la absorción solar del receptor, ε es la emisividad térmica del receptor, σ es la constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} W/m^2 K^4$), T_R es la temperatura de la superficie del receptor (K), h es el coeficiente de transferencia por convección (W/m^2K), T_{amb} es la temperatura ambiente (K), η_{campo} es la eficiencia del campo de helióstatos (incluidas las pérdidas de coseno, pérdidas de reflectancia y desbordamiento), E_{DNI} es la irradiancia normal directa (W/m^2), C es la relación de concentración (área de apertura del colector dividida por el área del receptor), T_c es la temperatura de la fuente de enfriamiento del ciclo de alimentación (K) y T_h es la temperatura del calentamiento del ciclo de alimentación fuente (K). Un factor de 0,7 se utiliza en Ec. (1. 1) para tener en cuenta las ineficiencias de la ingeniería en relación con el ciclo de Carnot.

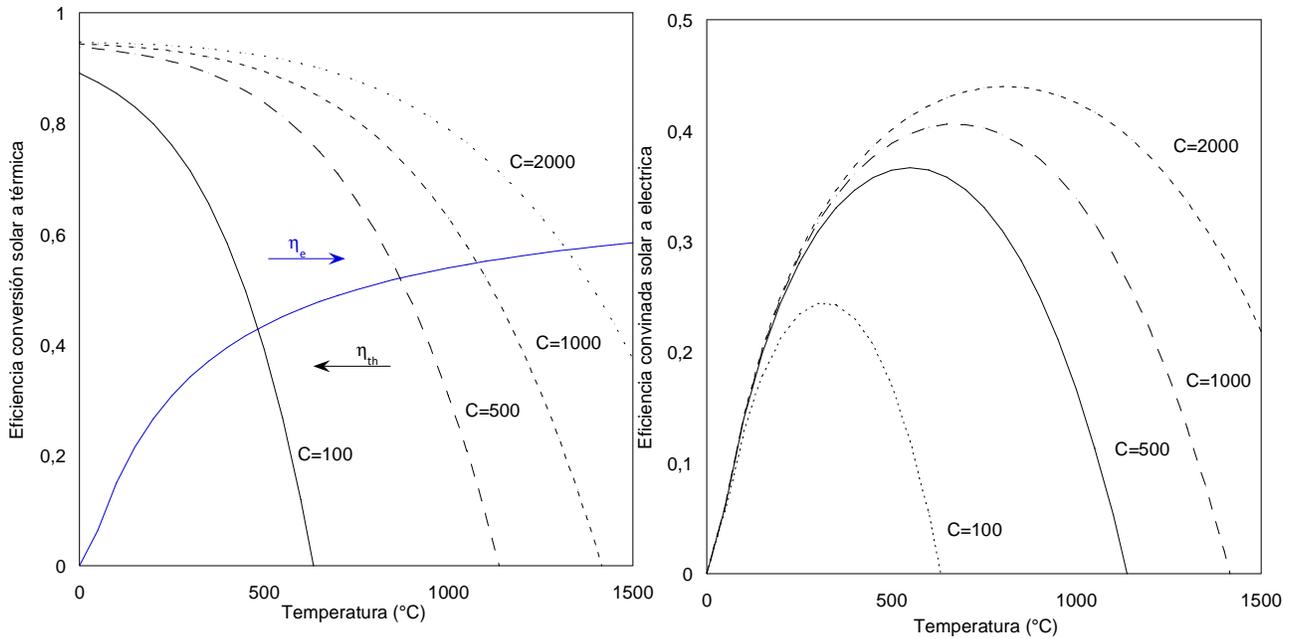


Figura 1. 6 Izquierda: gráfica del rendimiento de la conversión energía solar a térmica y de térmica a eléctrica. Derecha Rendimiento de la conversión de energía solar a eléctrico. (Valores tomados $\alpha=\epsilon = 0.95$, h 10 W/m², $T_{amb}=T_c = 20$ °C).

La Figura 1. 6 (izquierda) muestra las eficiencias de la conversión energía solar a térmica y térmica a eléctrica en función de la temperatura para diferentes concentraciones, tomando la emisividad y absortancia iguales a 0.95 y un coeficiente h de 10 W/Km². El producto de Ec. (1. 1) por Ec. (1. 2) da como resultado la eficiencia combinada (solar-a-eléctrica) en función de la temperatura para diferentes relaciones de concentración. Según aumenta la temperatura, la eficiencia combinada aumenta hasta que las pérdidas radiativas y convectivas del receptor sobrepasan la eficiencia de ciclo, donde la eficiencia combinada empieza a descender. Así para una concentración dada hay una temperatura para la que la eficiencia solar a eléctrica es máxima. La Figura 1. 6 también muestra que la eficiencia combinada se puede aumentar incrementando la relación de concentración. Aumentar la relación de concentración significa que la misma cantidad de energía se concentra en una superficie más pequeña, lo que reduce las pérdidas de calor radiativas y convectivas, directamente proporcionales a la superficie.

Los sistemas receptores centrales son capaces de alcanzar la concentración en proporciones de hasta varios miles de soles, sin embargo, el flujo máximo a menudo está limitado por el fluido de transferencia de calor y su capacidad para absorber el calor de las paredes irradiadas de los tubos receptores para evitar el sobrecalentamiento.

La Tabla 1 proporciona un resumen de los flujos típicos máximos permitidos y las temperaturas de salida resultantes, para diferentes fluidos de transferencia de calor y los medios utilizados en los sistemas receptores centrales.

Tabla 1. 1 Flujos pico y temperaturas de salida para distintos medios de transferencia de calor usados en receptores centrales. Adaptado de (Romero y gonzalez Aguilar 2017)

Fluido / Medio de transferencia	Flujo Pico (kW/m ²)	Temperatura de salida (°C)
Agua - Vapor	~ 600	390 -560
Sales fundidas Nitratos	~ 1000	~ 600
Sodio Líquido	~ 2500	~ 800
Aire (Volumétricos)	~ 1000	700 - 1000
Partículas cerámicas (Calentamiento directo)	~ 3000	> 1000

Los desafíos incluyen la necesidad de materiales, fluidos de transferencia de calor y procesos para maximizar la absorción solar y minimizar las pérdidas de calor mientras se opera a estas temperaturas y flujos más altos. Los sistemas de receptor central también requieren una alta fiabilidad durante miles de ciclos térmicos.

Tras una visión general de los receptores y su estado tecnológico actual, a continuación, se presentan las tecnologías emergentes para lograr temperaturas y eficiencias más altas para los receptores centrales, que incluyen receptores basados en partículas, gases y líquidos.

1.3.2.1 Receptores centrales de partículas

Dentro de las tecnologías emergentes basadas en partículas para sistemas de receptores centrales, se han estudiado y probado métodos para el calentamientos de partículas, incluido el calentamiento directo de las partículas en caída libre o con configuraciones con caída obstruidas, centrífugas y fluidizadas, así como calentamiento indirecto de las partículas en recintos cerrados con configuraciones como el flujo impulsado por la gravedad a través de tubos y el flujo de partículas fluidizadas en tubos y otros diseños de receptores cerrados [23]. Una ventaja significativa de los sistemas de receptores basados en partículas en relación con las sales fundidas, son la capacidad de operar en un amplio rango de temperaturas. Las partículas pueden alcanzar altas temperaturas (>1000 °C) sin descomposición o corrosión, y temperaturas "bajas" (<200 °C) sin riesgo de congelación. Casi todos los ensayos que se han realizado han sido a escalas de laboratorio o piloto, que van de 0.1 a 1 MW_t. Los llamados primeros de su clase con grados de desarrollo ("Technology Readness Level" TRL) TRL 8-9 con receptores de partículas de 10 a 100 MW_t son necesarios para el desarrollo completo de la tecnología. [24].

1.3.2.2 Receptores centrales con gas a alta temperatura

Se han estudiado los receptores centrales que usan gas para proporcionar calor en aplicaciones de CSP, utilizando gases a baja y a alta presión, con o sin almacenamiento [21,25–28]. El uso de gas en los receptores presenta ventajas como la capacidad de alcanzar altas temperaturas (>1000 °C), utilización de gases inertes y respetuosos con el

medio ambiente y bajo costo de los fluidos de transferencia de calor. Los desafíos incluyen baja conductividad y capacitancia térmicas, flujos inestables y coste de equipos y materiales, si hay calor adicional se requieren intercambiadores o tuberías aptas para alta temperatura y presión. Las tecnologías de receptor central a base de gas incluyen receptores volumétricos (abiertos y cerrados; con presión ambiente y presurizado), tubular, y más recientemente, configuraciones de micro-canales.

Tabla 1. 2 Resumen del estado de la técnica de receptores de partículas y de receptores de gas.

Diseño de receptor	Temperatura Salida Eficiencia térmica	Ventajas	Desafíos Puntos pendientes de investigación	Referencias
Receptores de partículas (RP)				
Receptor de partículas (RP) de caída libre con absorción directa	> 700°C 90% teórico en un sistema de 100 Mwe 50% -80% Prototipo ensayado de 1 MW _t	Muy altos flujos solares (3000 kW/m ²) Escalable a grandes capacidades y flujos máxicos.	Aumento de las pérdidas térmicas por pérdidas convectivas. Pérdida de partículas en grandes aperturas	[24,29–32]
RP de caída obstruida con absorción directa	> 800°C 60% -90% Prototipo ensayado de 1 MW _t	La reducción en la velocidad de las partículas (v_{final}) a 0,5m/s aumenta el tiempo de residencia y calentamiento; reducido flujo de aire de arrastre y pérdidas por convección potencialmente menos pérdida de partículas	Potencial sobrecalentamiento por obstrucción con irradiancia directa. Materiales costosos e instalaciones complejas	[31–33]
RP centrífugo con absorción directa	> 900°C 75% Prototipo ensayado de 15 kW _t	No hay pérdida de partículas y son reducidas las pérdidas por convección	Para receptores grandes su escalabilidad (100 MW _t)	[34]
RP cerrado con flujo por gravedad	> 700°C 90% teórico en un sistema cerrado con un flujo de 1000 kw/m ²	No hay pérdidas de partículas y las pérdidas térmicas reducidas	Alta resistencia térmica entre las paredes irradiadas y las partículas. Aumentando la temperatura de la pared exterior hay potenciales puntos calientes y limitaciones al flujo solar	[35,36]

Diseño de receptor	Temperatura Salida Eficiencia térmica	Ventajas	Desafíos Puntos pendientes de investigación	Referencias
RP cerrado en lecho fluidizado	750°C Sin determinar eficiencia térmica	No hay pérdidas de partículas y las pérdidas térmicas reducidas	Aumento de los consumos parasíticos por fluidización, posibles pérdidas térmicas por el gas de transporte. Problemas en la escalabilidad.	[36,37]
Receptores de gas				
Receptores volumétricos de gas	> 800°C 50% - 90%	Uso de aire ambiente por lo que disminuye costos. Uso potencial en cavidad minimizando pérdidas convectivas cerca de la apertura	Inestabilidades del flujo, altas temperaturas y pérdidas radiativas cerca de la apertura debido a la limitación de entrada del flujo. No tiene capacidad de almacenamiento directo.	[26]
Receptores de gas tubulares	700 - 800°C 90% según modelos Hasta el 85% ensayado	Capacidad de incrementar la captura de flujo (light trapping) por geometría.	Alta resistencia térmica a través de los tubos, fatiga y alto coste de los materiales para las elevadas presiones, flujos de alta temperatura. No dispone de almacenamiento directo.	[21,38,39]
Receptores de gas microtubulares	700°C 90% según escalado de los ensayos	Aumento del área y la transferencia energética al gas. Con capacidad de escalado volumétrico de los microcanales para grandes capacidades.	Potenciales caídas de presión, complejidad en la fabricación y no tiene almacenamiento directo.	[21,40]

1.3.2.3 Receptores con metales líquidos.

Los sistemas receptores actuales a base de líquidos emplean sales de nitrato fundido que se descomponen a 600 °C, de las que ya hemos hablado como receptores de sales. En esta línea se persiguen los receptores que trabajen con sales de haluros (cloruros y fluoruros) y carbonatos que pueden alcanzar temperaturas superiores a 700 °C, pero con problemas de corrosión y elevado costo. Los metales líquidos como el sodio líquido y el eutéctico de plomo líquido se han estudiado para lograr temperaturas más altas. El sodio líquido tiene una conductividad térmica muy elevada y puede evacuar flujos significativamente más altos consiguiendo una mayor eficiencia térmica. Se construyeron receptores de sodio líquido que se ensayaron hace décadas, pero problemas de seguridad y fuegos causados por derrames de sodio aún no han sido solventados. El bismuto de plomo tiene una buena estabilidad y un alto punto de ebullición, pero tiene menor conductividad térmica que el sodio, es considerablemente más caro, y es más corrosivo. Hace 10 años un proyecto de demostración Vast solar con un receptor plano de 2m² de 1.2 MW_{th} y 1.5 MW_{th}/m² pico fue ensayado satisfactoriamente en Jemalong Solar Station. Con este éxito Vast Solar comenzó la construcción de una planta de 1.1 MW_e con una turbina de vapor y 3h de almacenamiento, su recepción se vió retrasada de 2015 a 2016 por un fuego [41]. Aún con su potencial de altas temperaturas, este tipo de receptores está aún lejos de llegar a TRL de 8-9.

A pesar de los desafíos y la competencia que enfrenta la industria de la energía solar de concentración, los receptores centrales han jugado un gran papel en las plantas de CSP recientemente ejecutadas. El desarrollo de receptores centrales de alta eficiencia y temperatura será importante para aumentar el rendimiento de los sistemas, reducir los costos nivelados (Levelized Cost Of Energy LCOE), y permitir un mayor despliegue de plantas de CSP en todo el mundo.

Como se ha visto hasta el momento las nuevas líneas de desarrollo de la tecnología buscan aumentar principalmente el salto térmico del ciclo por aumento de su temperatura máxima. Pero al igual que las ya existentes, necesitan de la optimización que permita aumentar el rendimiento para aprovechar todo el potencial. Esta optimización reside en la reducción de las pérdidas térmicas del receptor.

1.3.3 Pérdidas térmicas en el receptor;

La eficiencia de una planta de torre aumenta a medida que se maximiza la energía absorbida por el receptor, mientras que las pérdidas térmicas del receptor al medio ambiente se minimizan. Las pérdidas térmicas del receptor incluyen desbordamiento (la radiación reflejada desde los helióstatos que pierde la apertura de la cavidad), radiación reflejada y reemitida, convección y conducción a través del aislamiento y la estructura.[42–44]. En la siguiente gráfica (Figura 1. 7) se ve el impacto de las diferentes pérdidas en una planta de CSP.

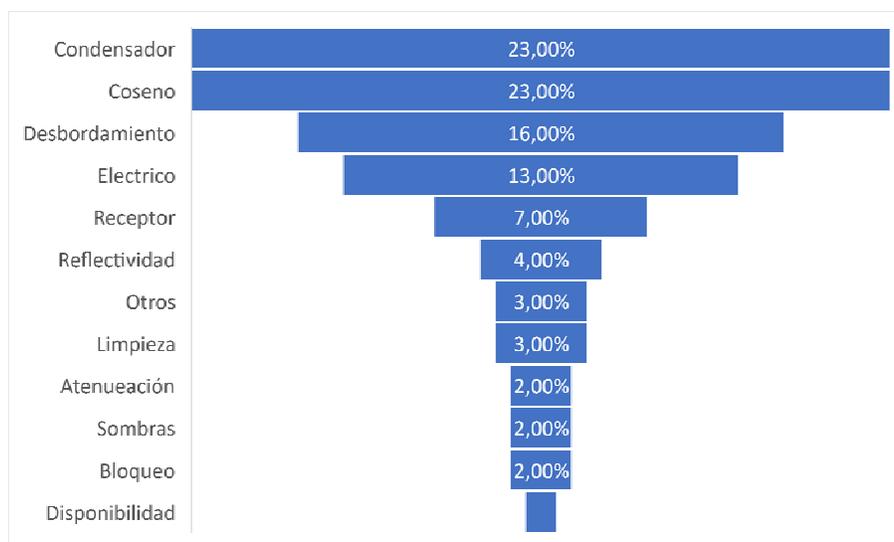


Figura 1. 7. Gráfica de los porcentajes de cada una de las pérdidas en una planta CSP. Adaptado de [45].

En el receptor las pérdidas térmicas donde se pueden buscar optimizaciones para un mejor rendimiento de las plantas;

Pérdidas por conducción: la pérdida de calor a través del aislamiento en la parte posterior de los paneles depende del grosor y el tipo de materiales de aislamiento. La pérdida también es una función de la superficie y la temperatura de los paneles. En general, son muy pequeñas y se estima que son aproximadamente el 0.25 por ciento de la energía solar incidente [46]. Asimismo, se considera que la pérdida por conducción a través de los soportes se calcula que es aproximadamente el 15 por ciento de la pérdida de aislamiento de la cavidad [47]. El enfriamiento nocturno del receptor se rige por la pérdida de calor de conducción y la capacidad térmica de la parte "caliente" aislada de la unidad. Por lo general, hay una restricción del objetivo de diseño de la caída durante la noche en la temperatura del fluido de transferencia de calor a un máximo [47].

Pérdidas convectivas: Incluye las corrientes de convección por gradientes de densidad del aire inducidos por la temperatura en y alrededor del receptor y del viento. Las pérdidas de calor debidas a la convección son las más difíciles de predecir con precisión [46]. Las grandes dimensiones físicas del receptor, así como la alta temperatura de la superficie, dan como resultado valores muy grandes de los números de Reynolds y Grashof para los cuales generalmente no se dispone de datos de transferencia de calor. Generalmente, las pérdidas debidas a convecciones forzadas y naturales son de magnitud similar para el receptor. Por lo tanto, ambas deben ser tomadas en consideración [47].

Pérdidas radiativas: las pérdidas radiativas del receptor tienen en cuenta la energía infrarroja emitida desde la superficie caliente del receptor. La pérdida radiativa depende principalmente de la temperatura de la superficie del metal. Entonces las pérdidas de radiación dependen de la emisividad de los materiales según la ley de Stefan-Boltzmann aplicada a una superficie real. Por lo tanto, el papel de un recubrimiento selectivo es crucial aquí: absorber la radiación en el dominio de las

longitudes de onda visibles (entre $0.4 \mu\text{m}$ y $0.7 \mu\text{m}$, donde se produce la mayor parte de la radiación solar terrestre) y al mismo tiempo irradiar lo menos posible en el dominio de las longitudes de onda que corresponden a la temperatura del material de acuerdo con la ley de Planck (típicamente infrarroja, por ejemplo, entre $2 \mu\text{m}$ y $4 \mu\text{m}$ a $700 \text{ }^\circ\text{C}$).

Pérdidas de reflexión: incluye la energía solar reflejada que se acerca al receptor. Este parámetro viene dado por la absorción del recubrimiento o material aplicado a la superficie exterior del tubo en el diseño actual.

Las pérdidas térmicas del receptor se han estudiado ampliamente en la bibliografía y más concretamente en el trabajo de M. López-Herraiz et al [45] donde se calcularon para dos tipos de receptores; receptor de vapor sobrecalentado tipo cavidad y receptor externo de sal fundida. Además proponían comparar los dos tipos de un receptores con el mismo fluido de trabajo. Las pérdidas de calor promedio de un receptor de cavidad y de un receptor de vapor externo se presentan en la Figura 1. 8 [43]. Tanto las pérdidas emitidas como las reflejadas juegan un papel clave en ambos diseños de receptores. La reducción de la pérdida de calor convectivo es menos significativa, aunque puede producir un aumento de varios puntos porcentuales en la eficiencia térmica a altas temperaturas (téngase en cuenta que las diferencias de la pérdida de calor convectivo y radiativo en ambos tipos de receptores).

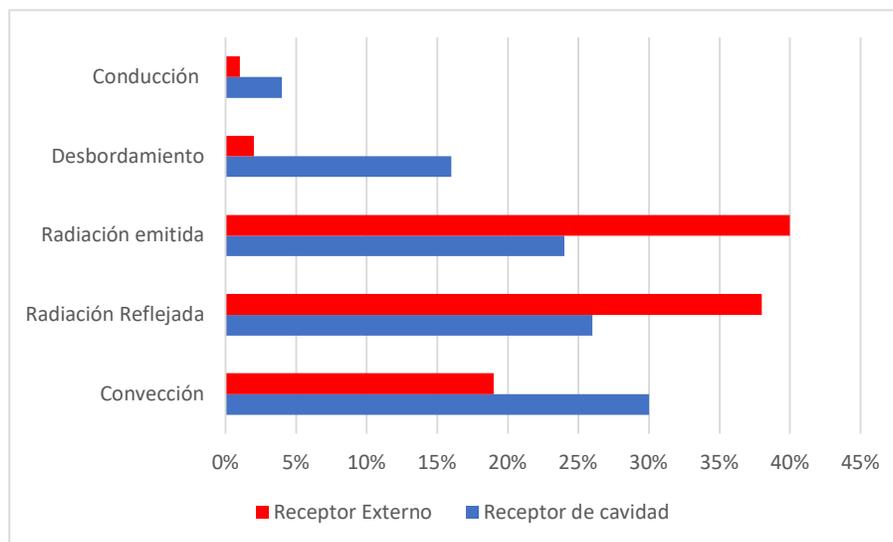


Figura 1. 8. Porcentajes de pérdidas medias para receptores de cavidad y externo para vapor con una temperatura de 550°C . Las pérdidas térmicas en el punto de diseño son 7 y 13.3 % para el receptor de cavidad y externo respectivamente.

Hay que remarcar, a la vista de los resultados que la predicción precisa de los patrones de flujo de calor producidos por el campo solar (mapas de flujo) en un receptor, es vital para el diseño adecuado de los elementos de absorción térmica del receptor.

Este mismo trabajo de López-Herraíz et al [45] establece una base fundamental para el estudio de las pérdidas térmicas por radiación y reflexión. Como se ve en el gráfico Figura 1. 8 las pérdidas térmicas del receptor son impulsadas principalmente por las pérdidas de radiación y reflexión. En este estudio se realiza un análisis más profundo

de la influencia de las propiedades ópticas en la eficiencia del receptor a través de las pérdidas térmicas. El flujo de calor incidente para el receptor varía no solo alrededor de la periferia, sino también en dirección vertical. El área del receptor se discretiza (zonas ij) y las pérdidas térmicas y la eficiencia se calculan para cada zona en todo el receptor [46]. Una vez calculado el flujo incidente (Q_{in}) y las pérdidas (Q_{loss}), la eficiencia térmica de la zona (η_{th}) viene dada por la relación entre el calor neto absorbido (energía incidente menos pérdidas) dividido por la energía incidente, donde α es la absorptancia del material y ε es la emisión a la temperatura de trabajo.

$$\eta_{th} = \frac{\alpha \cdot Q_{in} - Q_{loss}}{Q_{in}} = \frac{\alpha \cdot Q_{in} - \varepsilon \cdot Q_{rad_{ij}} - Q_{conv_{ij}} - Q_{cond_{ij}}}{Q_{in}} \quad \text{Ec. (1. 3)}$$

Que si se calcula para cada una de las zonas del panel;

$$\eta_{ij} = \frac{\sum_{j=1}^{N_p} \sum_{i=1}^{N_z} \alpha \cdot Q_{in} - \varepsilon \cdot Q_{rad_{ij}} - Q_{conv_{ij}} - Q_{cond_{ij}}}{\sum_{i=1}^{N_j} Q_{ij}} \quad \text{Ec. (1. 4)}$$

Donde las pérdidas por cada uno de los mecanismos en cada zona ij son Q_{rad} Pérdidas por radiación, Q_{conv} son pérdidas por convección y Q_{cond} son pérdidas por conducción. A través del estudio, se hace énfasis en la predicción de la variación inducida por la absorptividad y la reflectividad sobre las pérdidas térmicas de los dos diseños de receptores de torre. En segundo lugar, se evalúa la relación o importancia de cada variable sobre la eficiencia total [48]. Se ha calculado la eficiencia de dos conceptos de receptor diferentes. Cada receptor funciona en diferentes condiciones y tienen diferentes diseños, ya que el fluido de trabajo para la transferencia de calor requiere diferentes condiciones.

El primer receptor que se tiene en cuenta para las simulaciones matemáticas de las pérdidas térmicas utiliza vapor sobrecalentado como fluido de trabajo para una central eléctrica de 50MW_e. La temperatura de la superficie metálica oscilaría entre los 350 °C y los 600 °C con una temperatura media de 480 °C. El flujo promedio que se concentra en este tipo de receptor es de alrededor de 150 kW/m² y el flujo máximo en torno a los 400 kW/m². El segundo receptor considerado para este análisis utiliza sal fundida como fluido de trabajo en un receptor externo. La conductividad térmica de la sal fundida es más alta que la del vapor, y se permiten unos niveles de flujo incidente más altos. Se reducen las temperaturas del tubo receptor, de adelante (donde se concentra la radiación) hacia atrás (donde se encuentra el aislamiento) y las tensiones térmicas asociadas. El diseño asume una temperatura HTF inicial de 294 °C y una temperatura final de 565 °C.

1.3.3.1 Definiciones y cálculo de la absorptancia

La absorción direccional ponderada por el sol, α , se define como la relación entre la radiación solar absorbida y la radiación solar incidente total desde una dirección particular (ángulo θ), en relación con la superficie normal. Se puede calcular a partir de los valores de absorción direccional espectral utilizando la siguiente ecuación;

$$\alpha_{s,\theta} = \frac{\int_0^{\infty} \alpha_{\lambda,\theta} \cdot G_{s,\lambda}(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} G_{s,\lambda}(\lambda) d\lambda} \quad \text{Ec. (1. 5)}$$

donde $\alpha_{\lambda,\theta}$ es la absorción direccional espectral, $G_{s,\lambda}$ es la distribución de irradiancia espectral solar terrestre de ASTM G173-03 (12) (normal directa más circumsolar), y λ es la longitud de onda expresada en nm. Los factores numerador y denominador se discretizan en bandas de longitud de onda con valores puntuales, para acomodar los datos disponibles y luego se agregan para aproximar las integrales. La absorción solar de un material se calcula a partir de la medición de reflectancia directa. La técnica utilizada emplea un espectrofotómetro con un accesorio de esfera integradora para recoger los componentes especulares y difusos reflejados del material para obtener la reflectancia total frente a la longitud de onda. Lo habitual en estas medidas es hacerlas en la región del espectro electromagnético que concentra un 95% de la energía solar, esto es de 0.3 μm a 2.5 μm .

1.3.3.2 Definiciones y cálculo de la emisividad

La emitancia direccional espectral es igual a la absortancia direccional espectral, según la ley de Kirchoff, lo que es igual a uno menos la reflectancia direccional par cuerpos opacos.

$$\varepsilon_{\theta}(T) = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda,\theta} \cdot E_{\lambda,b}(\lambda, T) \cdot d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{\lambda,b}(\lambda, T) \cdot d\lambda} \quad \text{(Ec. (1. 6))}$$

Donde:

$$E_{\lambda,b}(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \cdot \left(e^{\left(\frac{C_2}{\lambda T} \right) - 1} \right)} \quad \text{(Ec. (1. 7))}$$

Donde $C_1 = 3.742 \times 10^8 \text{ W}^3\text{m}^4/\text{m}^2$ y $C_2 = 1.439 \times 10^4 \text{ 3mK}$. El integrando en el numerador de (Ec. (1. 7)) se discretiza en bandas de longitud de onda con valores puntuales para acomodar los datos disponibles y luego se evalúa y se suma para aproximar la integral. El denominador en (Ec. (1. 7)) es igual a $\sigma \cdot T^4$, donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$).

La importancia de la absorción solar para los receptores termosolares surge del hecho de que la radiación solar absorbida es la entrada de calor externo predominante al receptor. La relevancia de la emitancia térmica es el control de la velocidad a la que el calor sale de los tubos del receptor. Finalmente en este estudio [45] se hacen una serie de simulaciones a modo de análisis de sensibilidad variando la α de 0.9 a 0.99 y la emisividad de 0.1 a 0.9, para obtener mapas de contorno del impacto en el rendimiento de cada tipo de receptor del par $\alpha - \varepsilon$, que sintetizan también en dos ecuaciones a modo de factor de impacto ("Figure Of Merit" FOM) y el ratio entre la mejora respecto al actual

estado del arte , que como se verá en este mismo capítulo es la pintura pyromark, la absorptancia α y la emisividad ε ;

$$\frac{c_{\alpha}}{c_{\varepsilon}} \Big|_{\text{cavidad}} = 7.2 \qquad \frac{c_{\alpha}}{c_{\varepsilon}} \Big|_{\text{externo}} = 63.7 \qquad \text{Ec. (1. 8)}$$

1.4 MATERIALES PARA LOS RECEPTORES

Una vez estudiados los parámetros que impactan en el rendimiento, así como su funcionamiento a grandes rasgos de los receptores solares, objeto de esta tesis, se propone el estudio de los materiales. Se clasifican según el tipo de fluido de transferencia de calor que limitará las temperaturas de salida y el flujo concentrado por lo que también queda limitado el rendimiento de la planta. También el tipo de fluido marcará las propiedades y requisitos mecánicos del material, por la imposición de los límites funcionales.

De manera general La temperatura y la presión de trabajo imponen las limitaciones a las propiedades mecánicas cómo la tensión de rotura, el límite elástico etc. que el material debe de tener para poder ser empleado. En algunos casos debido a las temperaturas de trabajo la fluencia es otro parámetro que considerar. En esta aplicación, solar hay que tener en cuenta que no disponemos de una fuente energética constante el 100 % del tiempo y que, en algunos casos, esta puede fluctuar, por el paso de nubes, por ejemplo, por lo que hay que considerar la resistencia a fatiga y dimensionar y seleccionar el material considerando estas situaciones. Es habitual en la práctica ingenieril considerar 10.000 ciclos para considerar la fluencia por arranques y paros diarios.

En cuanto a compatibilidad química, deben de ser materiales que tengan bajas velocidades de corrosión para el sistema fluido de transferencia térmica - material y se puedan considerar límites aceptables durante la vida útil del equipo.

En los siguientes puntos se ven en detalle las condiciones y materiales empleados en receptores comerciales o próximos a la comercialización

1.4.1 Materiales para receptores de agua vapor

Estos receptores como se ha explicado, anteriormente, son tubulares y en ellos por concentración de la radiación se deben de producir la saturación del vapor de agua y en el caso de centrales con vapor sobrecalentado como Ivanpah o Khi solar one, se produce el sobrecalentamiento del vapor.

Las condiciones de temperatura y presión que se dan en este tipo de receptor son las reflejadas en la siguiente tabla;

Tabla 1. 3 Condiciones de operación y requisitos de compatibilidad química para receptores de agua - vapor.

Tecnología	Temperaturas (°C)	Presión (bar)	Compatibilidad Química
Saturado	250 -300	45	Agua -Vapor
Sobrecalentado	520 - 540	120 -160	Agua -Vapor

Los códigos que permiten dimensionar estos equipos son los mismos que los de calderas, (ASME división VIII) [49] así en la selección de materiales candidatos pueden encontrarse aceros al carbono T22 y de baja aleación, como los aceros ferríticos de alto contenido en cromo como el T91. Estos aceros son resistentes a la corrosión bajo tensión.

1.4.1.1 Materiales para receptores de sales

Estos receptores tienen altas exigencias de temperatura y compatibilidad química, las exigencias mecánicas al material imponen que su fluencia y fatiga sean limitadas en los 30 años de vida útil de la planta. Los requisitos de corrosión son exigentes ya que las velocidades de corrosión con sales a 550 °C temperaturas deben de ser bajas.

Tabla 1. 4 Condiciones de operación y requisitos de compatibilidad química para receptores de sales.

Tecnología según HTF	Temperaturas (°C)	Presión (bar)	Compatibilidad Química
Sales KNO ₃ / NaNO ₃	200 -600	-	KNO ₃ / NaNO ₃

Las aleaciones que cumplen estos requisitos y que se emplean en las centrales solares son las de níquel (Ni). Es común encontrar Haynes 230 [50], Inconel 617 [51], Inconel 625 [52] y en menor proporción Haynes X[53]. Todas estas aleaciones tienen propiedades físicas y químicas muy similares ya que las variaciones en su composición son pequeñas.

1.4.1.2 Materiales para receptores de partículas

Para realizar una selección de los materiales para receptores de partículas, no sólo hay que considerar los factores de diseño comunes, temperatura y presión, en esta tecnología hay que incluir el tipo de receptor, receptores de caída libre de partículas, receptores centrífugos, etc., porque ya el receptor no tiene por qué contener el fluido de transferencia de calor.

Así, en el caso de los receptores de caída libre de partículas, es la cavidad donde se calientan las partículas la que se considera que es el receptor (Figura 1. 9), y se le piden requisitos de resistencia a los máximos picos de flujo, superiores a los 1000 KW/m². Sin requisitos estructurales exigentes, se pueden seleccionar materiales cerámicos aislantes tipo alúmina. En el prototipo ensayado en Sandía en 2010 se empleó Duroboard HD un material cerámico de alúmina y óxido de silicio [54]. Para aplicaciones industriales se recomienda materiales de alto contenido en alúmina para tiempos de servicio más largos.

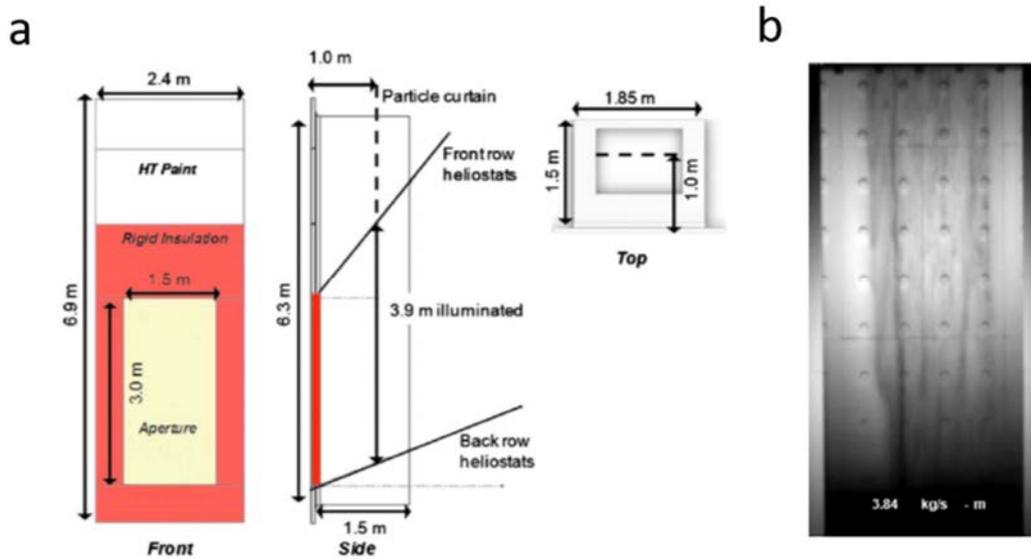


Figura 1. 9 a) Esquema de receptor de partículas, extraído de [54] y b) fotografía de la cortina partículas del receptor ensayado en Sandia National Laboratories in Albuquerque.

Para el caso de los receptores centrífugos (Figura 1. 10) en los que también va a ser el receptor la cavidad donde flujo y fluido son objeto del intercambio térmico se diseñan teniendo en cuenta los flujos máximos de 1MW/m^2 [34]. Las partículas alcanzarán temperaturas de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, los materiales elegidos son metálicos y en concreto Inconel 617, que posee límites de resistencia a tracción elevados a esas temperaturas [34]

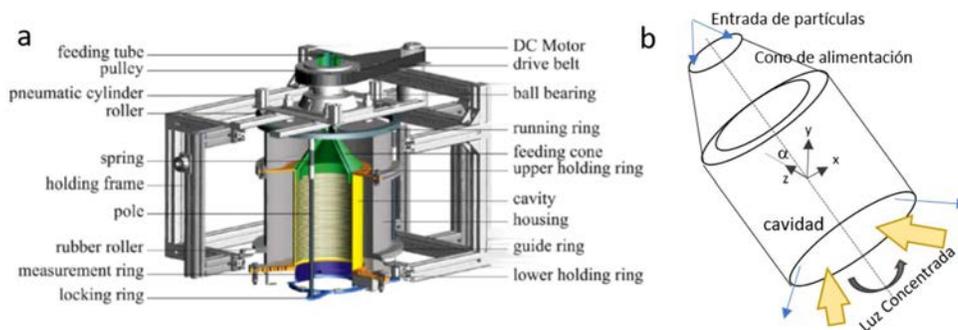


Figura 1. 10 (a)Plano descriptivo del ensamblaje de un receptor centrífugo Reproducido de Wu et all [34] y (b) esquema del posicionamiento del receptor, adaptado de [55].

1.5 RECUBRIMIENTOS ABSORBENTES Y RECUBRIMIENTOS SELECTIVOS

Como se ha descrito en el punto 1.3.3 Pérdidas térmicas en el receptor, donde se valoraba la eficiencia de los receptores solares, conseguir maximizar la energía que es capaz de absorber el receptor es fundamental para aumentar el rendimiento de la planta. Disminuir la reflectancia de los materiales que reciben la energía concentrada es una estrategia necesaria para hacer más competitiva la tecnología de CSP. En los

receptores se considera la utilización de recubrimientos absorbentes para conseguir el aumento de la absorptancia.

Como se apunta en el apartado de optimización de receptores de este capítulo, hay que considerar la disminución de pérdidas radiativas, por disminución de la emisividad de la superficie del receptor. La combinación de la maximización de la absorptancia en la región espectral de máxima energía del espectro (Figura 1. 11) y la minimización de la emisividad en el infrarrojo (IR) en un mismo recubrimiento es lo que se define como recubrimiento selectivo.

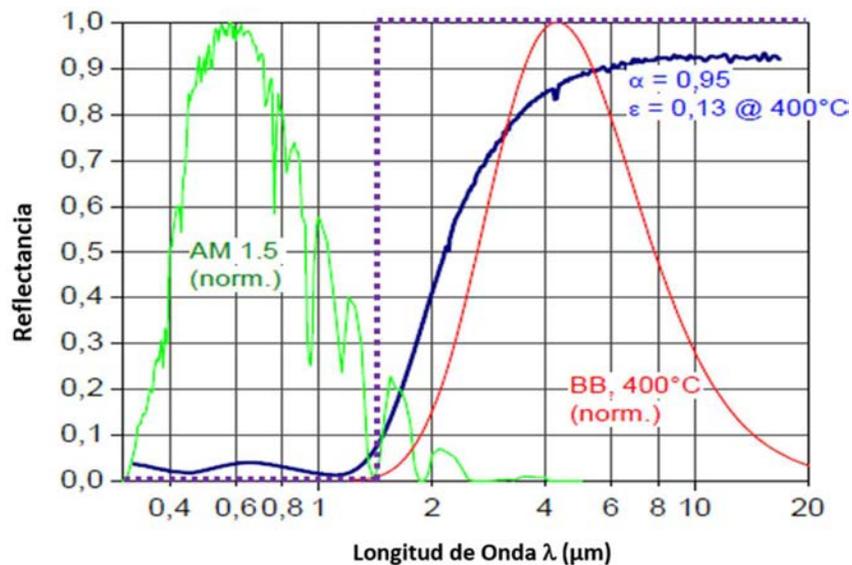


Figura 1. 11 En verde espectro solar según ASTM G173 (AM 1.5) normalizado, en rojo radiación del cuerpo negro a 400°C normalizada, en azul curva de reflectancia de un recubrimiento selectivo, en morado recubrimiento selectivo ideal.

Los recubrimientos selectivos para tecnología de torre no son aún comerciales, fundamentalmente porque los recubrimientos deben de cumplir con los requisitos funcionales ópticos, pero también con algunos requisitos estructurales mecánicos junto con el sustrato, resistencia a altas temperaturas, concentraciones de flujo ó fatiga térmica, para poder dar las prestaciones completas en esta tecnología.

1.6 ESTRATEGIAS PARA OBTENER SUPERFICIES ABSORBENTES.

Las superficies absorbentes pueden diseñarse de diferentes modos (Figura 1. 12), en algunos casos se utilizan materiales que tienen propiedades absorbentes intrínsecas, aunque insuficientes para utilizarlos de forma práctica. Para conseguir mejores comportamientos pueden alternarse una capa metálica y otra semiconductora, de tal modo que la parte metálica confiere al recubrimiento baja emisividad térmica mientras que las capas semiconductoras proporcionan la absorbancia de la radiación solar. Otra estrategia para conseguir el comportamiento deseado es utilizar un sistema multicapa en el que se alternen láminas metálicas (Mo, Al, Cu o Ni) y dieléctricas (Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , ZnS). Por otra parte, manteniendo la idea de mezclar materiales metálicos y dieléctricos pueden utilizarse materiales compuestos, en los que la fase metálica está dispersa en una matriz cerámica, o cermets [56–58].

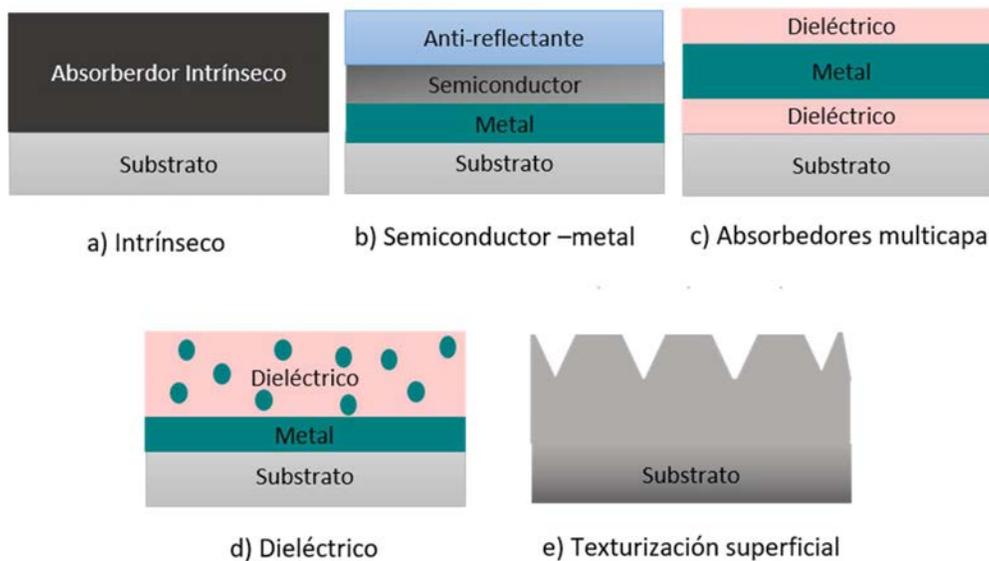


Figura 1. 12 Esquemas de los diseños de recubrimientos y tratamientos superficiales para mejorar la selectividad de los materiales

En este apartado se comentarán las técnicas que permiten procesar recubrimientos selectivos, prestando especial interés a su adecuación para las condiciones del receptor. El trabajo de C.Kennedy [56], recoge un amplio número de materiales potencialmente útiles para la tecnología CSP y los presenta clasificados según su mecanismo de absorción incluyendo su proceso de fabricación. La colección de datos que se presenta en ese trabajo es una importante revisión a este área del conocimiento aplicado.

1.6.1 Técnicas de fabricación de recubrimientos

Las posibilidades de fabricación son tan extensas casi como la ingeniería de superficies, aquí se repasan únicamente las más utilizadas en la tecnología termosolar ó que se han explorado en profundidad.

- Deposición física en fase vapor (“Physical vapour deposition”, PVD)

Este método de fabricación consiste en extraer material en forma de vapor de una fuente sólida y depositarlo en el sustrato a recubrir. La forma de extraer el material puede ser por evaporación en vacío, ablación láser o pulverización catódica (“sputtering”). Este último método, aunque se encuentra dentro de las técnicas de fabricación de recubrimientos por PVD, tiene particularidades propias que obligan a tratarlo de manera separada habitualmente. En general estas técnicas permiten preparar recubrimientos delgados que pueden oscilar entre los 100 nm y las 100 μm [59–61]. Multicapas metal-cerámica pueden depositarse por co-evaporación [56]. Sin embargo, los equipos disponibles según el estado de la tecnología limitan su uso debido al tamaño del receptor. Los tubos de los receptores son de longitudes considerables de más de 6 m y las dificultades técnicas y la rentabilidad económica, de realizar cámaras de evaporación para esos tubos lo hace inviable. Por otra parte, los recubrimientos serían difíciles de reparar si se deterioran durante su vida en servicio.

- Pulverización catódica. Sputtering

Las peculiaridades de este proceso de PVD, sin embargo, obligan a tratarlo de forma separada. La forma de extraer el material de la fuente sólida (en este caso llamada blanco) es “arrancarlos” por bombardeo de iones. En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por argón (Ar) y/o mezclas de Ar-oxígeno, ionizados por un fuerte campo eléctrico. En el proceso se establece una diferencia de potencial entre el cátodo (blanco) y el ánodo provocando que los iones del gas, este en estado plasmógeno, golpeen el blanco. El impacto contra la superficie se realiza con suficiente energía para arrancar átomos de la superficie del cátodo, que es el material que queremos depositar en el sustrato. La deposición se consigue mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, que se disipa mediante sistemas de refrigeración. La descarga de ionización puede realizarse en corriente continua (DC-sputtering) o en corriente alterna (RF-sputtering). Para aumentar la energía de los iones que impactan sobre el blanco puede incluirse un campo magnético (sputtering magnetron) [59–62].

- Deposición química en fase vapor (“Chemical Vapour Deposition”. CVD)

La fabricación de recubrimientos mediante CVD es una técnica muy versátil que permite depositar compuestos, incluso controlando su composición, en un amplio intervalo de espesores que puede variar desde películas delgadas hasta recubrimientos de más de 1 mm. Consiste en provocar la reacción de uno o varios gases para formar un recubrimiento sólido sobre la superficie de un sustrato. La reacción puede activarse térmicamente en condiciones de alta presión (“Air pressure chemical vapour deposition”, APCVD) o baja presión (“Low pressure chemical vapour deposition”, LPCVD), por la acción de un plasma (“Plasma activated chemical vapour deposition”, PACVD) o por la acción de un haz láser (“Laser activated chemical vapour deposition”, PACVD) [60–62].

Mediante CVD pueden prepararse capas metálicas y semiconductoras alternadas [56]. De nuevo la limitación de este método se encuentra en el tamaño de las piezas a recubrir y la posibilidad de realizar reparaciones en la planta, *in-situ*, durante su vida en servicio.

- Técnicas Electroquímicas

La electrodeposición permite procesar recubrimientos a partir de disoluciones. El substrato a modificar es el cátodo de una celda electroquímica sumergida en un electrolito que permite el paso de corriente. El circuito eléctrico se completa con un ánodo, que suele estar formado por el metal a depositar [62].

Mediante esta técnica pueden depositarse algunos recubrimientos como el níquel negro (NiS-ZnS) formado por la electrodeposición de Ni en presencia de sulfuros y Zn. Otro sistema es el cromo negro (Cr-Cr₂O₃): un cermet que puede electro depositarse sobre diferentes substratos metálicos. Sin embargo, estos sistemas no mantienen sus propiedades absorbentes a temperaturas superiores a 400 °C (200 °C en el caso del níquel negro). El cobalto negro (Co₃O₄/Co, Co_xO_y), puede procesarse por electrodeposición y puede utilizarse como superficie absorbente a alta temperatura [56]. Estos métodos permiten recubrir piezas de las dimensiones del receptor, aunque se mantiene la limitación de reparar los recubrimientos *in-situ* durante su vida en servicio.

- Proyección térmica.

Esta técnica permite fabricar recubrimientos a partir de materiales sólidos, en forma de polvo o alambre. El material de partida se funde, total o parcialmente, en una antorcha que puede prepararse de diferentes maneras según los distintos métodos de proyección térmica. La proyección térmica de llama ("Flame Spray", FS) fue la primera que se desarrolló y en ella el plasma térmico se activa por la combustión de un gas carburante, como el acetileno, en presencia de oxígeno. Los métodos de proyección térmica de alta velocidad ("High Velocity Oxi Fuel", HVOF) aceleran las partículas fundidas a grandes velocidades (400-800 m/s) mediante una expansión brusca de los gases de combustión. La proyección por plasma ("Plasma Spraying", PS) forma la antorcha por la ionización de un gas, normalmente Argon, que configura un plasma en el que se alcanzan temperaturas el orden de 10 000 K. La proyección por arco ("Arc Spraying", AS) transfiere la energía al material de partida al atravesarlo por un arco eléctrico. El sistema de detonación ("Detonation gun", D gun) incluye un cañón en el que se mezclan los gases de combustión y parte del polvo, se produce la explosión de los gases transfiriendo alta energía a las partículas de material. Finalmente, los procesos de deposición en frío ("Cold Spray", CS) han sido los últimos en desarrollarse. En ellos las partículas se calientan a bajas temperaturas, inferiores a su punto de fusión, y se aceleran a velocidades supersónicas [60,63,64].

Las técnicas de proyección térmica permiten depositar recubrimientos metálicos, cerámicos y mezclas metal cerámico (cermet) con distintas proporciones de fase metálica y cerámica. Esta técnica es adecuada para componentes tan grandes como el receptor y permite también la reparación en planta de los recubrimientos durante su

vida en servicio, haciendo uso de los sistemas compactos de pulverización por plasma (“Compact Plasma Spray” CPS)

- Pinturas

Las partículas de cermet pueden dispersarse en un material polimérico o en una silicona configurando pinturas [56–58,65] que pueden aplicarse directamente al receptor.

Las técnicas de deposición de pintura son variadas, encontramos los sistemas de atomización, con aire o sin aire (“airless”), aplicaciones electrostáticas de forma manual o automática y aplicaciones tipo mojado (“dip coating”), ó por cortina. Uno de los sistemas más versátiles para la aplicación en taller o campo y que puede optimizar el acabado de estas pinturas son las pistolas de proyección de alto volumen y baja presión (“High Volume Low Pressure”, HVLP) que entra dentro de los sistemas de atomización. Tras la deposición de la pintura se requieren procesos de curado y vitrificado que dependen del ligante en el que se han dispersado las partículas de cermet [66]. De este modo pueden recubrirse sustratos de grandes dimensiones e incluso repararse durante su vida en servicio.

En este área y para identificar parámetros de deposición y curado que influyen en la pintura, Ambrosini et al [67] realizaron estudios acerca del espesor de la capa, la preparación superficial del sustrato, la rugosidad y el nivel de pre-oxidación. También estudiaron factores de curado, como son las temperaturas alcanzadas, rampas de velocidad de calentamiento y factores de curado. Los resultados arrojaron que capas más finas sobre sustratos con rugosidad y calentamientos lentos en el curado, aseguraban la formación de capas correctamente.

1.7 SUPERFICIES ABSORBENTES

Los receptores que requieren modificación superficial y en los que se centra esta tesis, son los receptores tubulares. Estos tienen tubos de diámetros inferiores a 50mm, con espesores menores de 2 mm y longitudes de hasta 17 m sin soldadura transversal, en el caso de sales fundidas y cuando hablamos de agua vapor, los espesores aumentan hasta unos 5 mm. Esta geometría tubular y dimensiones imponen restricciones técnicas a las posibilidades de modificación superficial y no se pueden obviar las limitaciones económicas que restringen la selección del recubrimiento o tratamiento que se puede aplicar. Los recubrimientos más adecuados y con posibilidad de ejecución son las pinturas, que incluyan mezclas cerámica metal dispersas en una silicona o un polímero, y recubrimientos cermet depositados directamente por proyección térmica. Estos dos métodos permiten recubrir superficies del tamaño del receptor y su reparación in-situ durante la vida en servicio. Por otra parte, podrían plantearse métodos electroquímicos, aunque no estaría resuelta la reparación en servicio de los recubrimientos.

1.7.1 Pinturas

Como se ha descrito anteriormente se trata de pinturas absorbentes de la radiación solar que pueden aplicarse directamente sobre el sustrato. Los enlaces silicona-oxígeno y silicio-carbono son particularmente estables, y esto tiene una influencia beneficiosa en

el comportamiento de las resinas de silicona semi-orgánicas, de modo que son excepcionalmente resistentes a la descomposición térmica y la oxidación. Para la formulación de recubrimientos superficiales, existe una gama de resinas de silicona reactivas, usadas en la preparación de pinturas base silicona [65]. Por otro lado, en las pinturas la evaporación de los disolventes tiene lugar esencialmente en dos etapas, inicialmente, la pérdida de disolvente depende de la presión de vapor del disolvente y no se ve afectada notablemente por la presencia de polímero disuelto. A medida que se forma la película polimérica, el disolvente se retiene dentro de la película y se pierde posteriormente por un proceso lento y controlado por difusión. Estas etapas pueden requerir de calentamientos externos, al igual que los procesos de polimerización de los ligantes: los procesos de curado y vitrificado. Estos procesos se deben de considerar para la aplicación de las pinturas en taller o en campo.

En la actualidad se están utilizando como recubrimientos absorbentes y existen varios productos comerciales. Entre ellos deben destacarse dos pinturas comerciales de base silicona: Pyromark [68], Solkote [69]. La empresa Bright Source ha desarrollado otra pintura [70], aunque no están publicadas todas sus características. Los valores de absorbancia de la radiación solar y emisividad térmica son: $\alpha_s/\epsilon=0.96/0.9$ para Pyromark [56,71] y $\alpha_s/\epsilon=0.88-0.94/0.28-0.49$ para Solkote [69]. La absorbancia de Pyromark presenta mejores valores que Solkote pero su emisividad térmica es elevada pudiendo provocar pérdidas por radiación. Por otra parte, la temperatura de trabajo de la pintura Pyromark puede superar los 1000 °C (serie 2500) [68] mientras que Solkote tan sólo puede alcanzar 530 °C [69]. En la actualidad se utiliza Pyromark como recubrimiento standard absorbente en receptores solares [71–75].

1.7.2 Recubrimientos fabricados por proyección térmica.

Como se ha indicado en el apartado 1.6 Estrategias para obtener superficies absorbentes y recubrimientos selectivos, los recubrimientos cermet podrían depositarse directamente sobre el sustrato por proyección térmica [56]. Aunque hay algún dato muy limitado de absorbancia de la radiación solar y de emisividad térmica para recubrimientos tipo cermet fabricados por proyección térmica sí que se encuentran, sistemas Al_2O_3 -Mo fabricados por sputtering magnetrón de radio frecuencia (RF magnetrón sputtering) que presentan una absorbancia superior a 0.9 y una emisividad inferior a 0.2 [76]. Por otra parte, se han encontrado datos de sistemas Al_2O_3 -Mo y acero-C, también fabricados por RF magnetrón sputtering, con valores de α/ϵ iguales a 0.96/0.032 y 0.92/0.05 respectivamente [77]. La principal diferencia de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica con respecto a los producidos con tecnologías de vacío está relacionada con la heterogeneidad del material depositado [78]. Los recubrimientos por proyección térmica se caracterizan por una microestructura compleja y con porosidades abiertas y/o cerradas. Además, presentan una mayor rugosidad superficial y espesores más gruesos. Toru et al [79] señala la influencia de las porosidades, los límites de grano, las fases internas y la rugosidad en las propiedades ópticas del recubrimiento [27,28]. Por lo tanto, los recubrimientos producidos por las tecnologías de proyección térmica tienen un comportamiento óptico diferente en comparación con los recubrimientos depositados mediante procesos de vacío.

El sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ en forma de partículas esféricas, comercializadas por Norton Chemical Co. bajo el nombre Masterbead, se ha estudiado obteniendo resultados favorables para utilizar este sistema como absorbedor [80,81].

Los recubrimientos formados por mezclas de Al_2O_3 con un metal suelen utilizarse en aplicaciones en ambientes agresivos como turbinas de gas [82]. Por tanto, es de esperar que tengan un buen comportamiento en servicio resistiendo la acción del ambiente a alta temperatura. Comercialmente existen mezclas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(NiAl)}$ con contenidos de cerámica del orden del 70% y polvo Ni-C con contenidos de grafito que pueden alcanzar el 40% [83]

En los trabajos realizados en Sandia National Labs, llevados a cabo por Andrea Ambrosini [84,85] exploran la proyección térmica de manganato de lantano y estroncio obteniendo unos resultados comparables al Pyromark cuando también se trataba con láser para producir una texturización superficial. En el informe de Sandia [84] también se proponen una extensa lista de polvos candidatos a la proyección térmica y una lista más reducida con valores de α y algún valor de ε para estos candidatos. (Tabla 1. 5).

Tabla 1. 5 Propiedades ópticas de materiales proyectados en Sandia National Labs, tomado de [84].

Recubrimiento	Absortancia	Emisividad
Al_2O_3	0.41	-
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	0.89	-
HfO_2	0.54	-
$\text{Zr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	0.86	-
WC-Co	0.85	0.84 -0.94

1.8 ESTADO DE LA TÉCNICA PYROMARK

Como se ha ido exponiendo durante este capítulo los receptores centrales de torre se recubren con pintura para aumentar el rendimiento de las plantas. El recubrimiento más extendido es la pintura Pyromark[®] fabricada por Tempil, por lo que se considera el estándar de la tecnología. Aun siendo ampliamente empleado las condiciones de aplicación, curado y vitrificado dadas por el fabricante son orientativas y se encuentran las empleadas por Ho [72] y seguidas por otros autores, aunque no siempre de igual modo [70,86–88].

También en el capítulo se han revisado las condiciones de servicio que los recubrimientos de los receptores deben cumplir, las temperaturas y picos de flujo (Tabla 1. 1), los arranques y paros diarios, así como los pasos de nubes [89,90], implican ciclos térmicos y la fuente de energía, que es la concentración no homogénea de la energía solar lo que origina gradientes térmicos y por tanto gradientes tensionales. Estas exigencias termomecánicas hacen que, como se comprueba experimentalmente en las plantas la durabilidad del recubrimiento se vea comprometida.

Es conocida dicha degradación en la industria termosolar y se ha documentado que en la planta Solar One la absortancia solar disminuyó del 95% al 88% durante los

cuatro primeros años de ensayos y operación de la planta y tras el repintado la absorción bajó del 97% al 96% durante los 18 meses siguientes. A pesar de ser el estándar de la industria, se sabe relativamente poco sobre los mecanismos de degradación del recubrimiento de Pyromark (y otros absorbentes) bajo condiciones operativas realistas.

Las pruebas de envejecimiento acelerado son esenciales para evaluar el rendimiento y durabilidad de los recubrimientos absorbentes recientemente desarrollados, antes de su aplicación en receptores a gran escala [91,92]. Las pruebas de envejecimiento acelerado, normalmente se llevan a cabo de manera isoterma, es decir, colocando las muestras en un horno a temperaturas superiores a las condiciones de funcionamiento del receptor. El proceso de degradación se acelera por aumento de la temperatura incrementando con ello la velocidad de oxidación y las tensiones térmicas [71,74]. Se intentaba lograr así una degradación similar a la que se observa en la superficie del receptor. Sin embargo, es poco probable que el envejecimiento isotérmico sea representativo de la degradación en receptores reales, ya que no se tienen en cuenta efectos debidos al paso de nubes sobre el campo reflector y la radiación solar periódica. Además, el aumento de la temperatura de envejecimiento debe seleccionarse cuidadosamente, porque la exposición a temperaturas mucho más altas que las encontradas durante la vida en servicio del material, puede conducir a mecanismos de degradación no comparables [93]. Los ensayos con ciclos térmicos también son comunes. A pesar de los datos de absorción versus ciclos y diferencias de temperatura que se obtienen, no hay consenso sobre qué tipo de ensayos de ciclado térmico reproducirían la degradación del revestimiento en condiciones realistas. Para diseñar ensayos de envejecimiento acelerado que puedan predecir la vida útil de los nuevos recubrimientos, se debe abordar la degradación en condiciones de vida útil realistas y profundizar en el conocimiento de los mecanismos de envejecimiento.

El ciclado térmico puede promover la fatiga del recubrimiento, un crecimiento más rápido de grietas o diferentes procesos de oxidación en comparación con el envejecimiento isotérmico. En la bibliografía es ampliamente conocido que los ciclos térmicos tienen el potencial de ser dañinos para las estructuras de capas. Existen ejemplos ilustrativos de este tipo de fallos, por ejemplo, los recubrimientos de barrera térmica ("Thermal Barrier Coating" TBC), empleados para proteger el sustrato de temperaturas y condiciones ambiente extremas, como motores a reacción o turbinas de gas, un buen ejemplo es el trabajo de Echsler et al. [94] donde observaron fallos en algunos recubrimientos TBC ciclados térmicamente después de 2000 h, en comparación con muestras envejecidas isotérmicamente que sobrevivieron más de 5000 h sin fallar.

Dentro de los esfuerzos por considerar unas condiciones más realistas para los ensayos, varios grupos de trabajo han estudiado ciclos provocados por flujo solar concentrado. En Boubault et al. [87] expusieron muestras de Inconel 625 recubiertas con Pyromark con una absorción inicial del 96,8 %, a un flujo solar altamente concentrado en la instalación del laboratorio PROMES-CNRS (Francia). Los recubrimientos se consolidaron según el procedimiento de Ho, se sometieron a irradiancias medias de 104, 173 o 346 kW/m² y durante un tiempo de exposición total de 1000 s (aproximadamente 17 min) o 3000 s (50 min). La absorción solar del Pyromark aumentó inicialmente al comienzo del envejecimiento, lo que los autores

atribuyeron a un curado incompleto. Por esta razón los autores sugirieron ignorar estos datos para los cálculos de envejecimiento. Esta técnica ha sido utilizada también por Reoyo-Prats et al [70] mostrando que la absorción solar, en función del número de ciclos, no variaba significativamente para ninguno de los recubrimientos ensayados, que se habían depositado por diversos métodos. Sin embargo, no discutieron los posibles mecanismos de envejecimiento, que podrían variar potencialmente al cambiar el patrón del ciclo.

En las instalaciones de Sandia National Laboratories Boubault et al.[95] realizaron ensayos de envejecimiento sobre muestras, de Inconel 625 recubierto con Pyromark, inicialmente durante 480 h a 800 °C con la intención de estabilizar el recubrimiento. Se obtuvo un valor de absorción solar de $\alpha_s = 95,5\%$ cuando se inicia el ciclo térmico. Las muestras se sometieron a 150 ciclos (aprox. 2,4 h) entre 850 °C y 100 °C, y se midió la absorción tomada cada 10 ciclos. A velocidades máximas de calentamiento y enfriamiento de 130 °C/s y 45 °C/s, respectivamente, Para tratar de replicar condiciones realistas de un receptor solar. Se observó que Pyromark tenía una baja tasa de degradación. Aunque ha habido otras pruebas de envejecimiento térmico cíclico aportadas en la bibliografía que apuntan lo contrario. [70,87,95].

Uno de los estudios más recientes sobre esta pintura es el de Torres et al. [86] en el que se expone pormenorizadamente en su introducción el estado del estudio de este recubrimiento, y de los tipos de ciclado. Se subraya también, la necesidad de aplicar el conocimiento de la ciencia de materiales y las herramientas de caracterización propias de esta para poder entender los mecanismos de degradación del Pyromark en los receptores solares. En su trabajo se centran en los ciclos térmicos con las rampas de calentamiento y enfriamiento más rápidos, que pueden ser atribuibles a pasos de nubes. La preparación de la pintura se hace con el criterio establecido por Ho. Calentando la muestra a 850 °C durante una hora en el proceso de vitrificado. Los ciclos son diferenciados por aquellos que tienen un tiempo de permanencia a la máxima temperatura del ciclo y los que al llegar a la temperatura máxima se enfría (con refrigeración forzada) hasta la temperatura mínima del ciclo. Las amplitudes del salto térmico fueron de 300 °C y se realizaron hasta 1260 ciclos. Los resultados muestran efectos no lineales en la degradación con la temperatura y el número de ciclos. Se describen fenómenos de desacople (“mis-match effect”), agrietamiento del recubrimiento y el crecimiento de óxidos en la intercara sustrato – recubrimiento.

Aunque no trabajaran con Pyromark, Noč et al [93] utilizan pruebas experimentales con análisis avanzados y modelos teóricos para predecir la vida útil de los recubrimientos. Con pinturas de alta absorción solar demostraron que las cargas térmicas en condiciones isotérmicas y en cíclicas equivalentes, facilitan la oxidación del sustrato. La información sobre la estabilidad a largo plazo y los mecanismos de degradación bajo condiciones de operación simuladas a través de materiales detallados en los estudios, se caracterizaron mediante ciclos térmicos por temperaturas pico de 560 °C, 670 °C y 730 °C, y velocidades de calentamiento de 8 °C/min o 12 °C/min. Sus resultados mostraron que el calentamiento mayor (12 °C/min) arrojó valores de absorción más cercanos a la condición isotérmica de la tasa de calentamiento más baja (8 °C/min) (aunque esto no está mencionado explícitamente en su artículo). Torres et al. [86] en su artículo analizan el de Noč explicando su metodología de análisis de los

ciclos. *“En intento de predecir la vida de recubrimientos, Noč et al. [93] asumió que la tasa de degradación de la absorbancia se debe a dos factores: (a) carga isotérmica dada como una función de tiempo siguiendo la ecuación de Arrhenius y (b) ciclos térmicos en función del número de éstos, siguiendo la ley de potencias, depende de la diferencia máxima de temperatura. Aunque cada uno de los factores de envejecimiento no es lineal frente a su variable independiente (tiempo o número de ciclos), la tasa de degradación debido a la carga isotérmica (A) y la tasa de degradación debido al ciclado (B) se sumaron para obtener el total de degradación ($C = A + B$), que corresponde a un efecto lineal del envejecimiento del mecanismo de degradación del recubrimiento. Sin embargo, tal suposición puede dar lugar a predicciones inexactas de la vida útil porque, las no linealidades, pueden surgir debido a un cambio progresivo en la composición de los tiempos de relajación y otras propiedades termomecánicas.”* .Noč et al. no realian un estudio de los mecanismos de degradación pero se apuntan ya los fallos de desacople entre recubrimiento y sustrato con los ciclados térmicos y demostró que la caracterización avanzada de materiales es importante para comprender mejor los mecanismos de degradación.

1.9 NUEVOS RECUBRIMIENTOS

El desarrollo y despliegue de la tecnología de concentración solar hace que se busquen alternativas a la producción y mejora de los recubrimientos. Se empiezan a valorar procesos que den como resultados recubrimientos con buenas propiedades ópticas y mayor durabilidad que los actualmente empleados. Como se ve en el trabajo de Rubino et al [78] las posibilidades que aporta la proyección térmica son prometedoras por la mejora en la durabilidad de los recubrimientos con buenas propiedades ópticas, aunque aún sin resultados extrapolables a la industria.

Dentro de los trabajos realizados en Europa el proyecto Raisalife perteneciente al programa H2020, tenía una línea completa para la búsqueda de nuevos recubrimientos para receptores de torre. En sus trabajos publicados Reoyo-Prats et al [70] se han buscado nuevos recubrimientos obtenidos por varias técnicas; nuevas formulaciones de pintura, difusión metálica y magnetron sputtering. Los resultados obtenidos sitúan a las formulaciones de pintura las que tienen mejores absorptividades y las obtenidas por magnetron sputtering las de menor emisividad. En cuanto a la durabilidad, estudiada con ciclados en simulador solar en las instalaciones de Odeillo, parecen ser prometedores los resultados. En ellos no hay apenas variación ni de α_s ni de ϵ con el número de ciclos, pero los investigadores admiten que el número de ciclos, en ambos casos, aún es insuficiente.

Las tecnologías de proyección térmica permiten la aplicación de recubrimientos cerámicos y metálicos en una amplia variedad de formas y tamaños de sustratos, lo que representa una alternativa prometedora a los recubrimientos de pintura y las tecnologías de deposición en vacío para el recubrimiento absorbedor. De hecho, la proyección térmica es adecuada para la producción a gran escala y permite la deposición de recubrimientos que van desde decenas de micras hasta unos pocos milímetros de espesor, dependiendo de la tecnología específica elegida. Las principales ventajas de los procesos de proyección térmica se pueden resumir en: alta estabilidad, alta eficiencia de producción, bajos costos de producción y funcionamiento sencillo.

Esos aspectos hacen que las tecnologías de proyección térmica sean prometedoras para aplicaciones solares [85]. Sin embargo, los recubrimientos depositados por proyección térmica tienen propiedades de absorción selectiva menores en comparación con los absorbentes depositados en vacío, debido a su microestructura heterogénea, rugosidad superficial y otras razones que aún no se han entendido completamente. La principal diferencia de los recubrimientos por proyección térmica con respecto a los producidos con tecnologías de vacío está relacionada con la heterogeneidad del material depositado. Los recubrimientos por proyección térmica se caracterizan por una microestructura compleja y la presencia de porosidades que pueden ser abierta y/o cerrada. Además, presentan una mayor rugosidad superficial. Varios estudios [79,96] han señalado la influencia de la porosidad, los límites de grano, las fases presentes y la rugosidad en las propiedades ópticas del recubrimiento. Por lo tanto, los recubrimientos producidos por tecnologías de proyección térmica tienen un comportamiento óptico diferente en comparación con los depositados con procesos de vacío.

Se podrían considerar varias tecnologías de proyección térmica para procesar recubrimientos absorbentes solares, pero el método seleccionado debe ser consistente con las dimensiones del receptor y las condiciones de operación. Además, las operaciones de mantenimiento y reparación deben realizarse *in situ*. La proyección por plasma es una técnica de proyección térmica capaz de procesar recubrimientos para una amplia gama de materiales incluyendo metales, cerámicas y materiales compuestos, o cermets, formados por una fase metálica continua con refuerzos cerámicos [64]. La deposición PS es una tecnología versátil que podría recubrir componentes grandes, como el receptor solar, con una gran variedad de materiales. Sin embargo, otro requisito que debe tenerse en cuenta es la necesidad de realizar operaciones de mantenimiento y revisión *in situ*. Esto podría ser una limitación para la deposición convencional de PS. Para superar este problema, los sistemas compactos de proyección por plasma (Compact Plasma Spray, CPS) han irrumpido en el mercado, específicamente para reparar daños en el recubrimiento, ahorrando hasta un 90% del costo de un equipo tradicional y del recubrimiento. La portabilidad de estos sistemas permite reparaciones *in situ* y fueron desarrollados inicialmente para el mantenimiento de componentes aeronáuticos. Un equipo de CPS es una instalación de proyección térmica por plasma completa, autónoma, transportable y de baja potencia [64,97]. Aunque los fenómenos físicos que gobiernan la deposición de material en los equipos CPS son análogos a los de los sistemas tradicionales de proyección por plasma, hay pocas referencias en la literatura que se ocupen del efecto de los parámetros de procesamiento en el rendimiento de los recubrimientos CPS [97]. Aparte de la potencia, las principales diferencias entre el sistema de proyección térmica convencional y un equipo de CPS se encuentran en todos los parámetros de funcionamiento, ya que están calibrados para trabajar a esa baja potencia. Los parámetros de procesamiento optimizados en un dispositivo CPS podrían escalarse a los sistemas PS tradicionales. El primer intento de utilizar procesos de proyección térmica para lograr propiedades ópticas personalizadas fue realizado por Tului et al. [98], quienes depositaron polvos mixtos de ZnO y Al₂O₃ utilizando proyección de plasma atmosférico controlado (Controlled Atmospheric Plasma Spray CAPS). Después de este estudio preliminar, los investigadores de Sandia National Laboratories realizaron varios análisis con materiales metálicos-cermet y cermet [85,91]. Sin embargo, hay muy pocos trabajos de investigación publicados en la

literatura que utilizan CPS para depositar recubrimientos absorbentes para plantas de torre solar [78]. La deposición de recubrimientos utilizando CPS es un área a estudiar ya que es una tecnología adecuada para reparar el receptor durante la vida en servicio.

En esta tecnología habría que empezar por focalizar los esfuerzos en la búsqueda de materiales que, presenten buenos resultados en la relación α_s / ϵ . Una opción que en muchos sistemas se considera es el Cr_2O_3 . Los óxidos de cromo se han utilizado comúnmente como recubrimientos protectores. Las primeras aplicaciones industriales para este tipo de recubrimientos se centraron en el sistema $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ denominado "Black Chrome" "cromo negro" y sus valores de absorción oscilaban entre 0,89 y 0,93 dependiendo del método de fabricación, el punto de fusión del Cr_2O_3 es de 2435°C lo que le hace buen candidato en cuanto a durabilidad y absorción.

Si estudiamos con mayor profundidad, las técnicas de fabricación disponibles para obtener recubrimientos de Cr_2O_3 [99,100] podemos ver que se incluyen la electrodeposición [101–103], secado por proyección en solución acuosa [104], pirólisis química por proyección [105], deposición química de vapor, evaporación por haz de electrones [106,107] o sputtering–magnetron reactivo [108]. También se han desarrollado técnicas con el fin de obtener nanopartículas $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ en el interior del recubrimiento en las que se han producido los llamados óxidos conductores transparentes ("Transparent Conductive Oxides", TCOs) [109,110]. Estos óxidos se pueden utilizar en otras aplicaciones optoelectrónicas [111]. Los recubrimientos electrodepositados de Cr_2O_3 son los más estudiados y una de las soluciones industriales históricas para aplicaciones selectivas de temperatura media en superficies. Algunos de los trabajos referenciados anteriormente [103,108,112] se han centrado principalmente en la selección de parámetros de proceso y su influencia en las propiedades ópticas, la adhesión y la microestructura. Uniendo estas investigaciones previas con la posibilidad de usar otras técnicas alternativas para depositar recubrimientos de Cr_2O_3 , por ejemplo, la proyección térmica. Pillai et al, [104] depositaron Cr_2O_3 con esta técnica, un método de deposición asequible, pero la absorción no alcanzó los mismos valores que los recubrimientos depositados por las técnicas anteriores. Sin embargo, en ese estudio, no se hizo una optimización de los parámetros de deposición y no hubo ningún vínculo entre la microestructura de los recubrimientos y los parámetros de proyección. El uso de estos recubrimientos Cr_2O_3 para aplicaciones de alta temperatura hace que sea candidato teórico para utilizarse en técnicas de proyección térmica [84]. El óxido de cromo se ha depositado mediante proyección de plasma atmosférico ("Atmospheric Plasma Spray" APS), [113] por plasma de baja potencia [97] o HVOF de combustible de oxígeno de alta velocidad [114,115]. Por lo que ha sido seleccionado para el trabajo de esta tesis.

Referencias capítulo 1

- [1] Concentrated Solar Power (CSP) – How it Works – HELIOSCSP, (n.d.). <https://helioscsp.com/concentrated-solar-power-csp-how-it-works/> (accessed June 13, 2022).
- [2] Dish/Engine System Concentrating Solar-Thermal Power Basics | Department of Energy, (n.d.). <https://www.energy.gov/eere/solar/dishengine-system-concentrating-solar-thermal-power-basics> (accessed June 13, 2022).
- [3] EDF, Solar power at its zenith, (n.d.). <https://www.edf.fr/sites/default/files/Lot%203/EDF%20LUMINUS/POI/utdsolaireen.pdf> (accessed June 13, 2022).
- [4] R. Abbas, J. Muñoz-Antón, M. Valdés, J.M. Martínez-Val, High concentration linear Fresnel reflectors, *Energy Conversion and Management*. 72 (2013) 60–68. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2013.01.039>.
- [5] B. Kongtragool, S. Wongwises, A review of solar-powered Stirling engines and low temperature differential Stirling engines, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 7 (2003) 131–154. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(02\)00053-9](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(02)00053-9).
- [6] L.L. Vant-Hull, Central tower concentrating solar power (CSP) systems, *Concentrating Solar Power Technology*. (2012) 240–283. <https://doi.org/10.1533/9780857096173.2.240>.
- [7] G.J. Kolb, SANDIA REPORT An Evaluation of Possible Next-Generation High-Temperature Molten-Salt Power Towers, (2011). <http://www.ntis.gov/help/ordermethods.asp?loc=7-4-0#online> (accessed June 13, 2022).
- [8] K. Lovegrove, J. Pye, *Fundamental principles of concentrating solar power (CSP) systems*, Elsevier Ltd, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-769-3.50002-9>.
- [9] K. (Keith M. Lovegrove, Wes. Stein, *Concentrating solar power technology : principles, developments and applications*, woodhead Publishing series in Energy, 2020.
- [10] M. Blanco, L.R. Santigosa, *Advances in concentrating solar thermal research and technology*, elsevier, 2017.
- [11] P. Schramek, D.R. Mills, Multi-tower solar array, *Solar Energy*. 75 (2003) 249–260. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2003.07.004>.
- [12] A. Danielli, Y. Yatir, O. Mor, Improving the optical efficiency of a concentrated solar power field using a concatenated micro-tower configuration, *Solar Energy*. 85 (2011) 931–937. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2011.02.009>.
- [13] F. Rovense, M.Á. Reyes-Belmonte, M. Romero, J. González-Aguilar, Thermo-economic analysis of a particle-based multi-tower solar power plant using unfired combined cycle for evening peak power generation, *Energy*. 240 (2022) 122798. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.122798>.
- [14] P.K. Falcone, J.E. Noring, J.M. Hruby, Assessment of a solid particle receiver for a high temperature solar central receiver system, (1985). <https://doi.org/10.2172/6023191>.

- [15] R.W. Bradshaw, D.E. Meeker, High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems, *Solar Energy Materials*. 21 (1990) 51–60. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(90\)90042-Y](https://doi.org/10.1016/0165-1633(90)90042-Y).
- [16] CESA-1 receiver design review. Phase 1. Final report, (1980). <https://doi.org/10.2172/6740204>.
- [17] A.G. Fernández, M. Cortes, E. Fuentealba, F.J. Pérez, Corrosion properties of a ternary nitrate/nitrite molten salt in concentrated solar technology, *Renewable Energy*. 80 (2015) 177–183. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2015.01.072>.
- [18] IRENA, Estadísticas de Capacidad Renovable 2022, n.d. <https://www.irena.org/publications/2022/Apr/Renewable-Capacity-Statistics-2022-ES> (accessed June 23, 2022).
- [19] B.I. Fortune, Concentrated Solar Power [CSP] Market Size and Growth, 2028, n.d. <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/concentrated-solar-power-market-100751> (accessed June 23, 2022).
- [20] Ivanpah | World's Largest Solar Plant in California Desert, (n.d.). <http://www.brightsourceenergy.com/ivanpah-solar-project#.YqhtOK8zbc> (accessed June 14, 2022).
- [21] C.K. Ho, Advances in central receivers for concentrating solar applications, *Solar Energy*. 152 (2017) 38–56. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2017.03.048>.
- [22] R. Chirone, P. Salatino, P. Ammendola, R. Solimene, M. Magaldi, R. Sorrenti, G. Michele, F. Donatini, Development of a Novel Concept of Solar Receiver/Thermal Energy Storage System Based on Compartmented Dense Gas Fluidized Beds, *The 14th International Conference on Fluidization – From Fundamentals to Products*. (2013). https://dc.engconfintl.org/fluidization_xiv/123 (accessed June 15, 2022).
- [23] J. Gómez-Hernández, P.A. González-Gómez, J. v. Briongos, D. Santana, Technical feasibility analysis of a linear particle solar receiver, *Solar Energy*. 195 (2020) 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.11.052>.
- [24] C.K. Ho, A review of high-temperature particle receivers for concentrating solar power, *Applied Thermal Engineering*. 109 (2016) 958–969. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2016.04.103>.
- [25] p Heller, J. Jedamski, L. Amsbeck, R. Uhlig, M. Ebert, M. Svensson, Development of a tube receiver for a solar-hybrid microturbine system, *Proceedings of Solar PACES 2009*. (2009). https://www.researchgate.net/publication/224998936_Development_of_a_tube_receiver_for_a_solar-hybrid_microturbine_system (accessed June 15, 2022).
- [26] A.L. Ávila-Marín, Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology: A review, *Solar Energy*. 85 (2011) 891–910. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2011.02.002>.
- [27] C.K. Ho, B.D. Iverson, Review of high-temperature central receiver designs for concentrating solar power, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 29 (2014) 835–846. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2013.08.099>.
- [28] M. Fernández-Torrijos, P.A. González-Gómez, C. Sobrino, D. Santana, Economic and thermo-mechanical design of tubular sCO₂ central-receivers, *Renewable Energy*. 177 (2021) 1087–1101. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.06.047>.
- [29] C.K. Ho, J.M. Christian, J. Yellowhair, N. Siegel, S. Jeter, M. Golob, S.I. Abdel-Khalik, C. Nguyen, H. Al-Ansary, On-sun testing of an advanced falling particle receiver

- system, AIP Conference Proceedings. 1734 (2016) 030022. <https://doi.org/10.1063/1.4949074>.
- [30] N. Siegel, C. Ho, ... S.K.-J. of solar, undefined 2010, Development and evaluation of a prototype solid particle receiver: on-sun testing and model validation, Asmedigitalcollection.Asme.Org. (n.d.). <https://asmedigitalcollection.asme.org/solarenergyengineering/article-abstract/132/2/021008/455823> (accessed June 13, 2022).
- [31] C. Ho, J. Christian, D. Gill, A. Moya, S. Jeter, S. Abdel-Khalik, D. Sadowski, N. Siegel, H. Al-Ansary, L. Amsbeck, B. Gobereit, R. Buck, Technology Advancements for Next Generation Falling Particle Receivers, Energy Procedia. 49 (2014) 398–407. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2014.03.043>.
- [32] J. Christian, C. Ho, System design of a 1 MW north-facing, solid particle receiver, Energy Procedia. 69 (2015) 340–349. <https://www.osti.gov/servlets/purl/1214602> (accessed June 13, 2022).
- [33] M. Golob, C. Nguyen, S.M. Jeter, S. Abdel-Khalik, Solar simulator efficiency testing of lab-scale particle heating receiver at elevated operating temperatures., ASME 2016 10th International Conference on Energy Sustainability, ES2016-59619. (2016).
- [34] W. Wu, D. Trebing, L. Amsbeck, R. Buck, R. Pitz-Paal, Prototype testing of a centrifugal particle receiver for high-temperature concentrating solar applications, Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME. 137 (2015). <https://doi.org/10.1115/1.4030657/379211>.
- [35] J. Martinek, Z. Ma, Granular flow and heat-transfer study in a near-blackbody enclosed particle receiver, Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME. 137 (2015). <https://doi.org/10.1115/1.4030970/379555>.
- [36] A. Fleming, Z. Ma, T. Wendelin, H. Ban, C. Folsom, Thermal Modeling of a Multi-Cavity Array Receiver Performance for Concentrating Solar Power Generation, ASME 2015 9th International Conference on Energy Sustainability, ES 2015, Collocated with the ASME 2015 Power Conference, the ASME 2015 13th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, and the ASME 2015 Nuclear Forum. 1 (2015). <https://doi.org/10.1115/ES2015-49172>.
- [37] G. Flamant, D. Gauthier, H. Benoit, J.L. Sans, B. Boissière, R. Ansart, M. Hemati, A New Heat Transfer Fluid for Concentrating Solar Systems: Particle Flow in Tubes, Energy Procedia. 49 (2014) 617–626. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2014.03.067>.
- [38] (23) TEST OF A SOLAR-HYBRID MICROTURBINE SYSTEM AND EVALUATION OF STORAGE DEPLOYMENT | Request PDF, (n.d.). https://www.researchgate.net/publication/224992721_TEST_OF_A_SOLAR-HYBRID_MICROTURBINE_SYSTEM_AND_EVALUATION_OF_STORAGE_DEPLOYMENT (accessed June 13, 2022).
- [39] P. Heller, M. Pfänder, T. Denk, F. Tellez, A. Valverde, J. Fernandez, A. Ring, Test and evaluation of a solar powered gas turbine system, Solar Energy. 80 (2006) 1225–1230. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2005.04.020>.
- [40] M. Neber, H.L.-A.I. Mechanical, undefined 2012, Silicon carbide solar receiver for residential scale concentrated solar power, Asmedigitalcollection.Asme.Org. (n.d.). <https://asmedigitalcollection.asme.org/IMECE/proceedings-abstract/IMECE2012/371/290028> (accessed June 13, 2022).

- [41] M. Romero, J. González-Aguilar, 7-Next generation of liquid metal and other high-performance receiver designs for concentrating solar thermal (CST) central tower systems, in: *Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology*, Woodhead Publishing, 2017: pp. 129–154. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100516-3.00007-1>.
- [42] M. Prakash, S.B. Kedare, J.K. Nayak, Investigations on heat losses from a solar cavity receiver, *Solar Energy*. 83 (2009) 157–170. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2008.07.011>.
- [43] S.F. Wu, T. v. Narayanan, D.N. Gorman, Conceptual Design of an Advanced Water/Steam Receiver for a Solar Thermal Central Power System, *Journal of Solar Energy Engineering*. 105 (1983) 34–41. <https://doi.org/10.1115/1.3266343>.
- [44] R. Uhlig, R. Flesch, B. Gobereit, S. Giuliano, P. Liedke, Strategies enhancing efficiency of cavity receivers, *Energy Procedia*. 49 (2014) 538–550. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2014.03.058>.
- [45] M. López-Herraz, A.B. Fernández, N. Martínez, M. Gallas, Effect of the optical properties of the coating of a concentrated solar power central receiver on its thermal efficiency, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 159 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.031>.
- [46] L.T. Yeh, M. Wiener, Thermal Analysis of a Solar Advanced Water/Steam Receiver, *Journal of Solar Energy Engineering*. 106 (1984) 44–49. <https://doi.org/10.1115/1.3267562>.
- [47] R.J. Zoschak, S.F. Wu, D.N. Gorman, Design and Testing of a Cavity-Type, Steam-Generating, Central Receiver for a Solar Thermal Power Plant, *Journal of Engineering for Power*. 102 (1980) 486–494. <https://doi.org/10.1115/1.3230282>.
- [48] J. Fang, N. Tu, J. Wei, X. Du, Effects of surface optical and radiative properties on the thermal performance of a solar cavity receiver, *Solar Energy*. 171 (2018) 157–170. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.06.075>.
- [49] ASME Standards, BPVC Sección VIII-1 Reglas para la Construcción de Recipientes a Presión (Spanish) - ASME, 2014. https://www.asme.org/codes-standards/find-codes-standards/bpvc-viii-1_es-bpvc-section-viii-1-reglas-para-la-construccion-de-recipientes-presion/2013/print-book (accessed June 8, 2022).
- [50] HAYNES® 230® alloy, (2021).
- [51] INCONEL® alloy 617, (n.d.).
- [52] INCONEL® alloy 625, (n.d.). www.specialmetals.com (accessed June 8, 2022).
- [53] Principal Features HASTELLOY® X alloy, (2022).
- [54] N.P. Siegel, C.K. Ho, S.S. Khalsa, G.J. Kolb, Development and evaluation of a prototype solid particle receiver: On-sun testing and model validation, *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*. 132 (2010) 0210081–0210088. <https://doi.org/10.1115/1.4001146>.
- [55] W. Wu, L. Amsbeck, R. Buck, N. Waibel, P. Langner, R. Pitz-Paal, On the influence of rotation on thermal convection in a rotating cavity for solar receiver applications, *Applied Thermal Engineering*. 70 (2014) 694–704. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2014.03.059>.
- [56] C. Kennedy, Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials, (2002). <https://www.osti.gov/biblio/15000706> (accessed February 16, 2022).

- [57] B. Orel, H. Spreizer, A. Šurca Vuk, M. Fir, D. Merlini, M. Vodlan, M. Köhl, Selective paint coatings for coloured solar absorbers: Polyurethane thickness insensitive spectrally selective (TISS) paints (Part II), *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91 (2007) 108–119. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2006.07.012>.
- [58] B. Orel, H. Spreizer, L. Slemenik Perše, M. Fir, A. Šurca Vuk, D. Merlini, M. Vodlan, M. Köhl, Silicone-based thickness insensitive spectrally selective (TISS) paints as selective paint coatings for coloured solar absorbers (Part I), *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 91 (2007) 93–107. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2006.07.013>.
- [59] J.E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*, 1st ed., Wiley, 2000.
- [60] Stan. Grainger, Jane. Blunt, *Engineering coatings : design and application*, n.d.
- [61] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Elsevier, 2002. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-524975-1.X5000-9>.
- [62] J.M. Albella Martín, *CAPAS DELGADAS Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES*. ALBELLA MARTÍN, JOSÉ MARÍA (ED.). Libro en papel. 9788400104382, 2nd ed., Consejo Superior de Investigaciones Científicas, madrid, n.d. https://www.unebook.es/es/libro/capas-delgadas-y-modificacion-superficial-de-materiales_254187 (accessed June 10, 2022).
- [63] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*, Springer US, Boston, MA, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68991-3>.
- [64] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition*, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition*. (2008) 1–626. <https://doi.org/10.1002/9780470754085>.
- [65] R. Lambourne, T.A. Strivens, *PAINT AND SURFACE Theory and Practice*, 1st ed., Woodhead publishing, Cambridge, 1999.
- [66] Rodger. Talbert, *Paint technology handbook*, Taylor & Francis, 2008.
- [67] A. Ambrosini, A. Boubault, C.K. Ho, L. Banh, J.R. Lewis, Influence of application parameters on stability of Pyromark® 2500 receiver coatings, in: *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., 2019. <https://doi.org/10.1063/1.5117514>.
- [68] Pyromark High Temperature Paint – markal.com, (n.d.). <https://markal.com/products/pyromark-high-temperature-paint?variant=9204789084207> (accessed May 24, 2022).
- [69] Solec, *Solkote Selective Solar Absorbing Paint Technical Specifications*, (n.d.). <https://www.solec.org/solkote/solkote-technical-specifications/> (accessed June 10, 2022).
- [70] R. Reoyo-Prats, A. Carling Plaza, O. Faugeroux, B. Claudet, A. Soum-Glaude, C. Hildebrandt, Y. Binyamin, A. Agüero, T. Meißner, Accelerated aging of absorber coatings for CSP receivers under real high solar flux – Evolution of their optical properties, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 193 (2019) 92–100. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2018.12.030>.
- [71] C.K. Ho, A.R. Mahoney, A. Ambrosini, M. Bencomo, A. Hall, T.N. Lambert, Characterization of pyromark 2500 for high-temperature solar receivers, in: *ASME 2012 6th International Conference on Energy Sustainability, ES 2012, Collocated with the ASME 2012 10th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, American Society of Mechanical Engineers, 2012: pp. 509–518. <https://doi.org/10.1115/ES2012-91374>.

- [72] C.K. Ho, A.R. Mahoney, A. Ambrosini, M. Bencomo, A. Hall, T.N. Lambert, Characterization of Pyromark 2500 Paint for High-Temperature Solar Receivers, *Journal of Solar Energy Engineering*. 136 (2013) 014502. <https://doi.org/10.1115/1.4024031>.
- [73] C. Nelson, A.R. Mahoney, Effect of vitrification temperature upon the solar average absorptance properties of Pyromark Series 2500 black paint, Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States), 1986. <https://doi.org/10.2172/5710158>.
- [74] J. Coventry, P. Burge, Optical properties of Pyromark 2500 coatings of variable thicknesses on a range of materials for concentrating solar thermal applications, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC , 2017: p. 030012. <https://doi.org/10.1063/1.4984355>.
- [75] A. Ambrosini, T.N. Lambert, A. Boubault, A. Hunt, D.J. Davis, D. Adams, A.C. Hall, Thermal stability of oxide-based solar selective coatings for CSP central receivers, in: *ASME 2015 9th International Conference on Energy Sustainability, ES 2015, Collocated with the ASME 2015 Power Conference, the ASME 2015 13th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, and the ASME 2015 Nuclear Forum*, 2015. <https://doi.org/10.1115/ES2015-49706>.
- [76] T. Chorchong, T. Suriwong, S. Sukchai, T. Threrujirapapong, Characterization and Spectral Selectivity of Sn-Al₂O₃ Solar Absorber, *Key Engineering Materials*. 675–676 (2016) 467–472. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.675-676.467>.
- [77] M. Ibañez Plana, J.R. Rossell Polo, J.I. Rossel Urrutia, *Tecnología solar* , Mundiprensa, 2004. <https://www.mundiprensa.com/catalogo/9788484761990/tecnologia-solar> (accessed June 10, 2022).
- [78] F. Rubino, P. Poza, G. Pasquino, P. Carlone, Thermal Spray Processes in Concentrating Solar Power Technology, *Metals* 2021, Vol. 11, Page 1377. 11 (2021) 1377. <https://doi.org/10.3390/MET11091377>.
- [79] D. Toru, A. Quet, D. de Sousa Meneses, L. del Campo, P. Echegut, Influence of microstructure and composition on optical properties of plasma sprayed Al/Al₂O₃ cermets, *Journal of Physical Chemistry C*. 119 (2015) 5426–5433. https://doi.org/10.1021/JP5113137/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2014-113137_0017.GIF.
- [80] K.A. Stahl, J.W. Griffin, R.B. Pettit, Optical properties of solid particle receiver materials: II. Diffuse reflectance of Norton Masterbeads® at elevated temperatures, *Solar Energy Materials*. 14 (1986) 417–425. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(86\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0165-1633(86)90063-8).
- [81] J.W. Griffin, K.A. Stahl, R.B. Pettit, Optical properties of solid particle receiver materials: I. Angular scattering and extinction characteristics of Norton Masterbeads®, *Solar Energy Materials*. 14 (1986) 395–416. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(86\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0165-1633(86)90062-6).
- [82] S.X. Mao, Impermeable Thin Al₂O₃ Overlay for TBC Protection From Sulfate and Vanadate Attack in Gas Turbines Quarterly Report, University of Pittsburgh (United States), Pittsburgh, PA, and Morgantown, WV, 2004. <https://doi.org/10.2172/825293>.

- [83] Metco Al₂O₃, (n.d.). [https://www.google.com/search?q=metco+Al₂O₃&rlz=1C1GCEB_enES947ES948&oq=metco+Al₂O₃&aqs=chrome..69i57.3975j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=metco+Al2O3&rlz=1C1GCEB_enES947ES948&oq=metco+Al2O3&aqs=chrome..69i57.3975j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8) (accessed June 10, 2022).
- [84] A. Ambrosini, T.N. Lambert, M. Bencomo, A. Hall, K. vanEvery, N.P. Siegel, Ellen B Stechel, Improved High Temperature Solar Absorbers for Use in Concentrating Solar Power Central Receiver Applications, SAND2010, 2010. <https://doi.org/10.1115/es2011-54241>.
- [85] A. Ambrosini, T.N. Lambert, M. Bencomo, A. Hall, K. van Every, N.P. Siegel, C.K. Ho, Improved high temperature solar absorbers for use in concentrating solar power central receiver applications, ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability, ES 2011. (2011) 587–594. <https://doi.org/10.1115/ES2011-54241>.
- [86] J.F. Torres, I. Ellis, J. Coventry, Degradation mechanisms and non-linear thermal cycling effects in a high-temperature light-absorber coating, Solar Energy Materials and Solar Cells. 218 (2020). <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2020.110719>.
- [87] A. Boubault, B. Claudet, O. Faugeroux, G. Olalde, Aging of solar absorber materials under highly concentrated solar fluxes, Solar Energy Materials and Solar Cells. 123 (2014) 211–219. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2014.01.010>.
- [88] A. Boubault, B. Claudet, O. Faugeroux, N. Guerin, O. Gabriel, Study of the aging of a solar absorber material following the evolution of its thermoradiative and thermophysical properties, High Temperature High Pressure. 42 (2013) 405–420.
- [89] J. García, I. Portnoy, R. Vasquez Padilla, M.E. Sanjuan, Dynamic Modeling of Solar Radiation Disturbances Based on a Biomimetic Cloud Shading Model, Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME. 140 (2018). <https://doi.org/10.1115/1.4038961/367927>.
- [90] F. Crespi, A. Toscani, P. Zani, D. Sánchez, G. Manzolini, Effect of passing clouds on the dynamic performance of a CSP tower receiver with molten salt heat storage, Applied Energy. 229 (2018) 224–235. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.07.094>.
- [91] A. Hall, A. Ambrosini, C. Ho, Solar Selective Coatings for Concentrating (January 2012), Advanced Materials and Processes. 170 (2012) 28–32. <https://www.asminternational.org/documents/10192/1880928/amp17012p28.pdf/bb07f28b-7f56-49df-afcf-e6d24da1c074/AMP17001P28> (accessed September 10, 2019).
- [92] E.B. Rubin, Y. Chen, R. Chen, Optical properties and thermal stability of Cu spinel oxide nanoparticle solar absorber coatings, Solar Energy Materials and Solar Cells. 195 (2019) 81–88. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2019.02.032>.
- [93] L. Noč, E. Šest, G. Kapun, F. Ruiz-Zepeda, Y. Binyamin, F. Merzel, I. Jerman, High-solar-absorptance CSP coating characterization and reliability testing with isothermal and cyclic loads for service-life prediction, Energy & Environmental Science. 12 (2019) 1679–1694. <https://doi.org/10.1039/C8EE03536A>.
- [94] H. Echsler, V. Shemet, M. Schütze, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Cracking in and around the thermally grown oxide in thermal barrier coatings: A comparison of isothermal and cyclic oxidation, Journal of Materials Science 2006 41:4. 41 (2006) 1047–1058. <https://doi.org/10.1007/S10853-005-3639-3>.

- [95] A. Boubault, C.K. Ho, A. Hall, T.N. Lambert, A. Ambrosini, Durability of solar absorber coatings and their cost-effectiveness, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 166 (2017) 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.03.010>.
- [96] E. Brousse-Pereira, K. Wittmann-Teneze, V. Bianchi, J.L. Longuet, L. del Campo, Optical and electrical properties of heterogeneous coatings produced by aluminum powder and boehmite suspension plasma spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*. 21 (2012) 1110–1119. <https://doi.org/10.1007/S11666-012-9792-8/FIGURES/11>.
- [97] A. Rico, A. Salazar, M.E. Escobar, J. Rodriguez, P. Poza, Optimization of atmospheric low-power plasma spraying process parameters of Al₂O₃-50wt%Cr₂O₃ coatings, *Surface and Coatings Technology*. 354 (2018) 281–296. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.09.032>.
- [98] M. Tului, F. Arezzo, L. Pawlowski, Optical properties of plasma sprayed ZnO+Al₂O₃ coatings, *Surface and Coatings Technology*. 179 (2004) 47–55. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00800-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00800-4).
- [99] J. Spitz, T. van Danh, A. Aubert, Chromium black coatings for photothermal conversion of solar energy, part I: Preparation and structural characterization, *Solar Energy Materials*. 1 (1979) 189–200. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(79\)90037-6](https://doi.org/10.1016/0165-1633(79)90037-6).
- [100] Beucherie P, Selective Absorbant Surfaces for High Temperature Solar Collectors, *Electric Power Systems Research*. 3 (1980) 125–137.
- [101] M. Valayapetre, O.T. Inal, L.E. Murr, A.E. Torma, A. Rosenthal, Microstructural and mechanical property evaluation of black-chrome coated solar collectors, *Solar Energy Materials*. 2 (1979) 177–199. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(79\)90017-0](https://doi.org/10.1016/0165-1633(79)90017-0).
- [102] R.A.X. Nunes, V.C. Costa, W. Sade, F.R. Araújo, G.M. Silva, Selective Surfaces of Black Chromium for Use in Solar Absorbers, *Materials Research*. 21 (2017) 1–5. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0556>.
- [103] A. Muehrlatzer, G.P. Goerler, E. Erben, H. Zeilinger, Selection of a black chrome bath for continuous tube-plating and the properties of the coatings deposited from it, *Solar Energy*. 27 (1981) 115–120. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(81\)90032-3](https://doi.org/10.1016/0038-092X(81)90032-3).
- [104] P.K.C. Pillai, R.C. Agarwal, Preparation and characterisation of a spectrally selective black chrome coating for solar energy applications, *Applied Energy*. 7 (1980) 299–303. [https://doi.org/10.1016/0306-2619\(80\)90004-5](https://doi.org/10.1016/0306-2619(80)90004-5).
- [105] W.A. Misho, R. H., Murad, G.H. Fattahallah, Preparation and optical properties of thin films of CrO₃ and Cr₂O₃ prepared by the method of chemical spray pyrolysis, 169 (1989) 235–239.
- [106] E. ERBEN, R. BERTINGER, A. MUHLRATZER, CVD Black Chrome coating for high temperature photothermal E _Erben1985_ Solar energy materials, *Solar Energy Materials*. 12 (1985) 239–248.
- [107] A.B. Khelifa, A. Soum-Glaude, S. Khamlich, H. Glénat, M. Balghouthi, A.A. Guizani, M. Maaza, W. Dimassi, Optical simulation, characterization and thermal stability of Cr₂O₃/Cr/Cr₂O₃ multilayer solar selective absorber coatings, *Journal of Alloys and Compounds*. 783 (2019) 533–544. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.12.286>.

- [108] P. Hones, M. Diserens, F. Lévy, Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films, *Surface and Coatings Technology*. 120–121 (1999) 277–283. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00384-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00384-9).
- [109] J. Singh, V. Verma, R. Kumar, S. Sharma, R. Kumar, Effect of structural and thermal disorder on the optical band gap energy of Cr₂O₃ nanoparticles, *Materials Research Express*. 6 (2019) 085039. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB195C>.
- [110] S. Khamlich, R. McCrindle, Z.Y. Nuru, N. Cingo, M. Maaza, Annealing effect on the structural and optical properties of Cr/ α -Cr₂O₃ monodispersed particles based solar absorbers, *Applied Surface Science*. 265 (2013) 745–749. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.11.099>.
- [111] H. Hosono, Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 6000–6014. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2006.12.125>.
- [112] R.B. Pettit, R.R. Sowell, Black chrome solar selective coating, (1980). <https://doi.org/10.2172/5717774>.
- [113] F. Rastegar, A.E. Craft, Piston Ring Coatings for High Horsepower Diesel Engines, *Surf. Coatings Technol.* 61 (1993) 36–42. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90199-x](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90199-x).
- [114] G. Bolelli, L. Lusvardi, T. Manfredini, F.P. Mantini, R. Polini, E. Turunen, T. Varis, S.P. Hannula, S.P. Hannula, Comparison Between Plasma- and HVOF-Sprayed Ceramic Coatings: Part I : Microstructure and Mechanical Properties, *Int. J. Surf. Sci. Eng.* 1 (2007) 38–61. <https://doi.org/10.1504/ijsurfse.2007.013620>.
- [115] J. Kiilakoski, R. Trache, S. Björklund, S. Joshi, P. Vuoristo, Process Parameter Impact on Suspension-HVOF-Sprayed Cr₂O₃ Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*. 28 (2019) 1933–1944. <https://doi.org/10.1007/S11666-019-00940-7/FIGURES/9>.

Capítulo 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.1 MATERIALES

2.1.1 Substratos

Los materiales utilizados como sustratos en la fabricación de los distintos recubrimientos han sido diferentes aleaciones metálicas. Para estudiar la pintura Pyromark se han empleado acero T91, acero inoxidable 304 y la aleación de níquel Haynes 617. Para los recubrimientos que se fabricaron por proyección térmica con el sistema de plasma compacto se utilizó acero T22 como sustrato. Las dimensiones de las probetas según el material se muestran en la siguiente tabla. (Tabla 2. 1)

Tabla 2. 1 Dimensiones de los sustratos según el material.

Material	Largo (mm)	Ancho(mm)	Espesor(mm)
Haynes ® 617	50	50	1.2
T91	75	30	5
T22	404	30	4.5
304	505	50	1.5

Los criterios para la selección de estos materiales se basaron en su uso en los receptores solares de torre. Las aleaciones de níquel se seleccionan por sus propiedades mecánicas, frente a la corrosión y a la oxidación a alta temperatura, como pueden ser las temperaturas empleadas en receptores de sales fundidas. Los aceros T22 y T91, son de uso común en calderería [1] y en los receptores de vapor saturado, por su buena relación entre propiedades mecánicas y coste. Finalmente, el acero inoxidable AISI 304 se seleccionó porque tiene propiedades mecánicas y frente a la corrosión y a la oxidación suficientes para realizar las pruebas en el simulador solar. La composición química de las distintas aleaciones utilizadas y sus dimensiones se muestran en las Tabla 2. 2.

Tabla 2. 2 Composición de los materiales empleados como sustrato. (% Peso)

	Ni	Co	Cr	Mo	Mn	Si	Fe	Ti	Al	C	Bo	P	S	V	N	Others
Haynes ® 617	Balan- ce	12,5	22	9	0,2 max.	0,2 max.	1	0,3	1,2	0,07	0,006 max.	-	-	-	-	-
T91	0,40 max	-	-	0,85 -	0,30 - 0,06	0,20 - 0,50	Balan- ce	-	0,02 max	0,07 -	-	0,020 max	0,010 max	0,18 -	0,03 -	Nb 0,06 -0,10 Cu 0,30max
T22	-	-	1,90 -	0,87 -	0,30- 0,60	0,5	Balan- ce	-	-	0,15 max	-	0,025 max	0,025 max	-	-	-

	Ni	Co	Cr	Mo	Mn	Si	Fe	Ti	Al	C	Bo	P	S	V	N	Others
304	8,0-10,5		17,5 - 19,5		2	0,75	Balan ce			0,07		0,045	0,03			0,1

2.1.2 Pintura absorbente. Pyromark.

Se selecciona la pintura que conforma el standard [2] de esta aplicación, la pintura es de las llamadas siliconadas, caracterizadas principalmente por su resistencia a alta temperatura [3,4] y alta absorción. En la Tabla 2. 3 se muestran algunas de sus propiedades Pyromark 2500, fabricada por Tempil.

Tabla 2. 3 Propiedades fisicoquímicas de la pintura Pyromark [5]

Propiedades físicoquímicas del Pyromark	
Compuestos orgánicos volátiles (Volatile Organic Compounds VOC' s)	696 kg/m ³
Densidad	72 kg/m ³
Porcentaje de sólidos en peso	47.2 %
Porcentaje de sólidos en volumen	29.0 %
Viscosidad	1.5 Pa·s

2.1.3 Polvos para proyección.

2.1.3.1 Capa de anclaje.

Las capas de anclaje se utilizan para ajustar las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y del recubrimiento cerámico. De este modo se reducen las tensiones de origen térmico generadas durante el enfriamiento desde altas temperaturas procesado y que podrían producir la aparición de grietas. Por otra parte, las capas de anclaje protegen al sustrato de la oxidación a alta temperatura [6].

La capa seleccionada para actuar como anclaje ha sido la aleación Ni – 20% Cr, su composición está en la Tabla 2. 4. Una capa ampliamente conocida y empleada en sistemas de barrera térmica en los que la capa externa es cerámica. [6,7].

Tabla 2. 4 Composición química del Polvo de la aleación Ni-20%Cr.

	Ni	Cr	Si	Fe	Mn	Otros (Máx.)
Amdry 4535	Balance	19.5	0.75	0.25	0.25	0.4

2.1.3.2 Recubrimiento absorbedor.

Se seleccionó el óxido de cromo Cr₂O₃ como recubrimiento absorbedor tras una primera evaluación de posibilidades encontradas dentro de la bibliografía [8,9]. Se realizaron

pruebas para confirmar con este y otros sistemas, como el Cr_3C_2 , que confirmaron la viabilidad del Cr_2O_3 .

El polvo cerámico de Cr_2O_3 empleado fue el Amdry 6420 [10] aleación comercial fabricada por Oerlikon Metco cuyas propiedades se recogen en la Tabla 2. 5 y su composición Tabla 2. 6. Su fabricación implica los procesos de fusión, sinterizado y ruptura mediante la molienda de partículas de mayor tamaño. El resultado son unas partículas de estructura angular y compacta con un tamaño de 30 – 60 μm . Se resumen características y composición en las siguientes tablas.

Tabla 2. 5 Propiedades de las partículas de Cr_2O_3

Material	AMRY 6420
Tamaño nominal de partícula (μm)	30 -60
Morfología	Angular / Sólida
Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	2435

Tabla 2. 6 Composición de los polvos de Cr_2O_3 Utilizados.

Producto	Cr_2O_3 (Máx.)	Fe_2O_3 (Máx.)	SiO_2 (Máx.)	Al_2O_3 (Máx.)	Metales Libres de Cr (Máx.)	Otros (Máx.)
Amdry 6420	99.5	0.4	0.45	0.2	0.1	0.5

2.2 FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.

2.2.1 Recubrimientos de Pyromark.

La pintura base silicona Pyromark es la pintura más usada en la aplicación de receptores solares de torre. Tanto como que se identifica como el estándar de la tecnología. En el presente trabajo se parte de las recomendaciones realizadas por el fabricante [5] y del trabajo de Ho [11]

Las operaciones para la fabricación consistieron en un granallado, superficial de los sustratos, la aplicación la pintura y el curado y vitrificado posterior de la pintura. Con el granallado se limpia la superficie de la posible presencia de óxidos o polución superficial y se aumenta la rugosidad superficial para mejorar la adherencia del anclaje de la pintura al sustrato [12]. Se utilizó una cabina de granallado Guyson con partículas de corindón de granulometría 24 μm según norma UNE-EN 4637:2010.

La pintura se aplica con una pistola de proyección de alto volumen y baja presión (“High Volume Low Pressure”, HVLP), de forma que se depositen capas de 50 μm de espesor en una pasada.

Las operaciones de curado y vitrificado, recomendadas por el fabricante, consisten en dejar secar durante 1 noche las superficies recubiertas, y opcionalmente tratamientos de curado a 250 $^{\circ}\text{C}$ durante 2h y vitrificado a 540 $^{\circ}\text{C}$ durante una hora. En muchos trabajos de otros autores [12–15] se sigue o se utiliza como punto de partida el

procedimiento propuesto por Ho [11] siguiendo la secuencia, con calentamientos a velocidades inferiores a 10 °C por minuto;

1º. Calentar a 120 °C durante 2 horas

2º. Calentar a 250 °C durante 2 horas

3º. Calentar a 540 °C y mantener 1 hora

4º. Calentar a la temperatura máxima de funcionamiento + 50 °C y mantener durante 1 hora.

En este trabajo para optimizar la fabricación del recubrimiento se proponen una serie de tratamientos térmicos Tabla 2. 7 que permitan la consolidación de la pintura utilizando las temperaturas recomendadas por el fabricante y otras temperaturas inferiores.

Tabla 2. 7 Tratamientos térmicos en horno utilizados para consolidar la capa de pintura.

Tratamiento	Secado 12 h en aire ⁽⁰⁾	Curado en Aire	Curado en horno T=125 °C t=2h	Vitrificado en horno T=250 °C t=1h	Curado en horno T=250 °C t=2h	Vitrificado en horno T=520 °C t=1h
A		X				
B		X		X		
C		X		X ⁽¹⁾		
D			X			
E			X	X		
F			X	X ⁽¹⁾		
G	X ⁽²⁾				X	X
H	X ⁽²⁾				X ⁽³⁾	X

(0) La temperatura del horno era temperatura ambiente.

(1) Los procesos de curado y vitrificado eran en el mismo horno. Las muestras sufrieron rampas de calentamiento entre el curado y el vitrificado.

(2) Muestras con dos capas de pintura. La segunda capa se aplicó 2h después de la primera

(3) El tratamiento de vitrificado se aplicó 24 h después del tratamiento de curado.

Como alternativa también se ha estudiado el curado y vitrificado iluminando la pintura con una radiación Infrarroja (IR). En este caso la radiación es la precursora de la polimerización de la pintura, sin ser el calor por convección quien provoque la consolidación del recubrimiento. La selección de este método atiende a la posibilidad de realizar curados "in situ" en los receptores cuando es necesario un repintado durante su vida útil.

El dispositivo de curado con IR tiene 3 zonas diferenciadas; zona calentamiento con lámparas de Infrarrojo, zona porta muestras y cuadro de control.

Las lámparas de IR se encuentran en un conjunto de 4 casetes que en la zona posterior tienen reflectores revestidos con oro y un ventilador que garantiza la seguridad y duración de las lámparas. En la Figura 2. 1, se ve la disposición de lámparas y el sistema de ventilación del conjunto. Esta disposición permite una superficie de curado de 0.9 m². El proveedor de los casetes es Bedson Technologies.

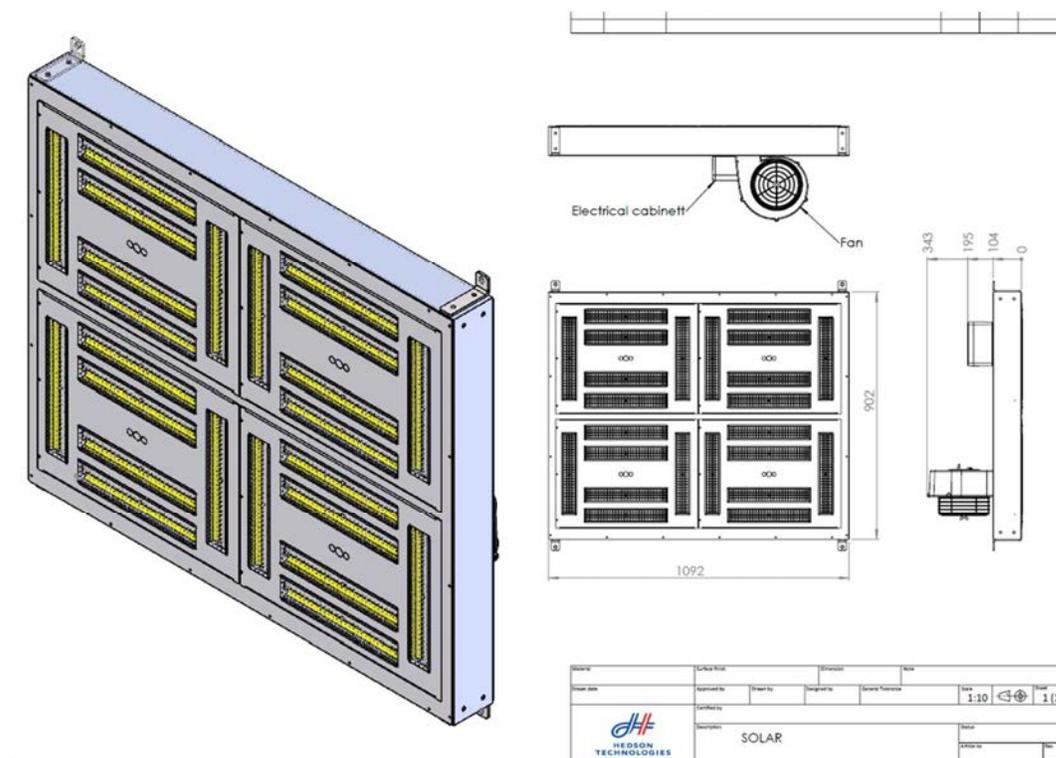


Figura 2. 1 Disposición de las lámparas de IR en el dispositivo de curado.

La zona de portamuestras está compuesta por una rejilla tipo “tramex” que permite la refrigeración del sustrato y la colocación de termopares tipo K para la monitorización de la temperatura (Figura 2.2). El cuadro de control consta de un programador para control de los tiempos de encendido y apagado, así como la potencia de las lámparas. También se ha implementado una tarjeta de adquisición de datos que registra la temperatura de los termopares colocados a las muestras. El cuadro de control lleva un módulo de seguridad que tiene implementada la lógica de control para la protección de las lámparas por temperatura. La lámpara lleva también una protección por amperaje de 16 A.

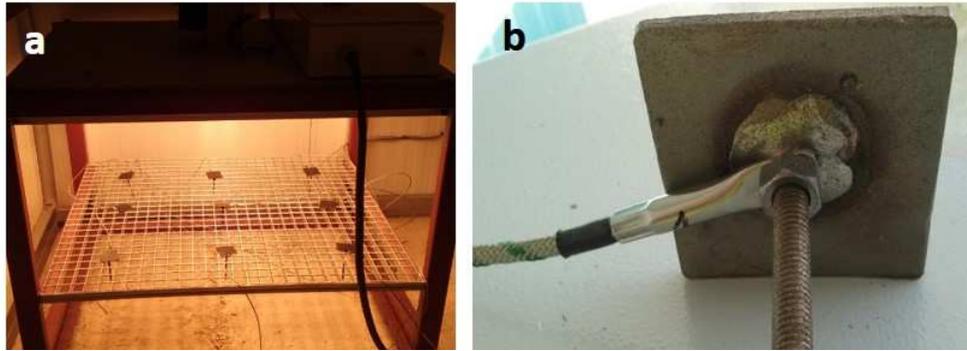


Figura 2.2 a) Lámpara de curado IR b) Muestra con termopar.

En estos ensayos se utilizaron muestras con una o dos capas de pintura, además se reguló la potencia de las lámparas al 100 % y al 80 %, registrando las temperaturas y el tiempo de exposición, se recogen los datos de ensayo en la Tabla 2.8 Se seleccionaron las potencias para alcanzar temperaturas próximas a las recomendadas de curado.

Tabla 2.8 Condiciones usadas en el ensayo de curado con IR.

Probeta	Capas de pintura	Potencia (% del máximo del equipo)	Temperatura máxima alcanzada (°C)	Tiempo de tratamiento (s)
A1	2	100	202	598
A2	2	100	228	598
A3	2	100	219	598
B1	1	100	205	471
B2	1	100	233	471
B3	1	100	221	471
C1	1	80	153	1082
C2	1	80	147	1082
C3	1	80	149	1082
C'1	1	80	158	544
C'2	1	80	201	544
C'3	1	80	181	544
D1	2	80	172	868
D2	2	80	187	868
D3	2	80	185	868
E1	1	80	192	580
E2	1	80	170	580
E3	1	80	192	580
F1	2	80	168	499
F2	2	80	183	499
F3	2	80	186	499

2.2.2 Recubrimientos por proyección de plasma compacto de baja potencia.

Los recubrimientos Cr_2O_3 se depositaron sobre la capa de anclaje mediante la técnica de proyección térmica por plasma de baja potencia utilizando un equipo portátil ("Compact Plasma Spray" de Sultzer Metco, CPS). Los principios físicos de fusión, aceleración y consolidación del recubrimiento sobre el sustrato son idénticos a los observados en los equipos de proyección por plasma convencionales. Si comparamos este equipo compacto con los convencionales, la potencia máxima es limitada, con un máximo de 2.5 kW frente a 80 kW [16], la velocidad de alimentación es bastante más baja que la utilizada en los equipos de alta potencia, pero el tamaño y el peso de la pistola son considerablemente inferiores. Por lo tanto, este equipo es muy adecuado para ser utilizado en operaciones de reparación "in situ" de los receptores cuando, sea necesario reparar el recubrimiento en zonas dañadas. El equipo utiliza argón (Ar), como gas portador y de confinamiento. La calidad del recubrimiento depende de parámetros de operación tales como: intensidad del arco (I), flujo de gas plasmógeno (P), velocidad de alimentación de polvo (F), distancia de proyección, velocidad de barrido e interlineado o separación entre pasadas. La pistola de plasma se encuentra en un brazo robótico (KUKA Inc.) para controlar los parámetros relacionados con el movimiento de la pistola, que se mantuvieron constantes. Por lo tanto, en la fabricación del recubrimiento, la intensidad del arco, el flujo de gas plasmógeno y la velocidad de alimentación son los parámetros que pueden controlarse para tratar de optimizar el rendimiento óptico de los recubrimientos cerámicos. Para conseguir esta optimización se utilizó el método de las Superficies de Respuesta, donde la región o espacio experimental lo conforman estas tres variables con sus valores máximos y mínimos para la proyección de Cr_2O_3 ; Intensidad 45 A a 55 A, velocidad de alimentación de 40 g/min – 80 g/min, flujo de gas plasmógeno de 0.89 NLPM a 1.5 NLPM (Normal Liters Per Minute "NLPM").

Se programaron dos baterías de ensayos para optimizar las propiedades ópticas que constituyen las variables de respuesta del método, absorptancia solar (α_s) y emisividad (ϵ) buscando maximizar la α_s y reducir la ϵ de las muestras.

La primera de las baterías de ensayos se seleccionó un diseño factorial de 3 factores con 3 niveles (3^3), tratando de apreciar la curvatura en el modelo o que describa la influencia de los parámetros de fabricación en las propiedades ópticas de los recubrimientos. Las respuestas obtenidas permitirán definir con un ajuste polinómico su variación con los parámetros de fabricación. El objetivo principal de estas funciones es obtener una buena descripción matemática de la variación de las propiedades ópticas dentro de la región experimental y que cumpla con todas las capacidades experimentales del equipo de proyección. Es necesario señalar que los parámetros de ajuste no tienen un significado físico, por lo tanto, las funciones polinómicas no dan idea sobre la influencia de cada parámetro de fabricación en la microestructura o en las causas del rendimiento óptico de los materiales depositados. Por el contrario, son muy útiles para establecer la mayor o menor influencia de un parámetro de fabricación particular en las propiedades de los recubrimientos utilizadas como respuesta. Los parámetros de proyección para la primera batería de ensayos se incluyen en la siguiente tabla (Tabla 2. 9).

Tabla 2. 9 Condiciones de proyección del primer lote de ensayos.

Ensayo	Intensidad de corriente (A)	Flujo de gas plasmógeno (NLPM)	Tasa de alimentación de polvo (g/min)
1	45	0.89	2.88
2	45	1.23	2.88
3	50	1.50	4.67
4	55	0.89	2.88
5	50	1.50	2.88
6	55	1.50	1.09
7	45	1.50	1.09
8	55	0.89	4.67
9	50	0.89	2.88
10	45	0.89	4.67
11	45	1.23	1.09
12	55	1.23	2.88
13	45	0.89	1.09
14	50	1.23	4.67
15	55	1.23	4.67
16	55	1.23	1.09
17	55	1.50	2.88
18	55	1.50	4.67
19	45	1.50	4.67
20	50	1.50	1.09
21	45	1.50	2.88
22	45	1.23	4.67
23	50	0.89	1.09
24	55	0.89	1.09
25	50	1.23	1.09
26	50	0.89	4.67
27	50	1.23	2.88

Para programar el segundo lote de ensayos se resolvieron los polinomios de ajuste mediante un algoritmo de "Fuerza Bruta". A partir de los resultados obtenidos, se seleccionaron las condiciones de proyección del segundo lote, tratando de mejorar las respuestas.

El uso de funciones polinómicas proporciona un camino rápido y fácil para obtener el conjunto óptimo de parámetros que maximizan el rendimiento óptico. Los algoritmos de optimización clásicos podrían usarse para resolver el máximo relativo de las funciones de ajuste dentro de la región operativa analizada. Sin embargo, hay que considerar algunos puntos antes de aplicar estos métodos. En primer lugar, las funciones polinómicas son expresiones multivariables, lo que complica las operaciones matemáticas que se deben realizar. Además, son varias salidas las que se quieren optimizar simultáneamente, reduciendo el número de técnicas matemáticas

disponibles. Tradicionalmente, se han utilizado algoritmos de optimización complejos para obtener el conjunto óptimo de parámetros, tratando de reducir el número de operaciones necesarias en el proceso (redes neuronales, etc,[38]). Sin embargo, debido al aumento de las capacidades computacionales, los algoritmos de Fuerza Bruta se han recuperado cada vez más para resolver problemas de ingeniería.

Como se ha comentado anteriormente, la resolución mediante algoritmos de Fuerza Bruta nos lleva a plantear un segundo lote de ensayos que maximice la ratio α_s/ε al buscar el máximo de α_s y mínimo ε . Los parámetros de proyección del lote 2 se muestran en la Tabla 2. 10.

Tabla 2. 10 Condiciones de proyección para el recubrimiento de Cr_2O_3 del lote 2

Ensayo	Intensidad de corriente (A)	Flujo de gas plasmógeno (NLPM)	Tasa de alimentación de polvo (g/min)
1	50	0.75	3.77
2	50	0.89	3.77
3	50	1.02	3.77
4	50	0.75	4.67
5	50	0.75	4.67
6	50	0.89	4.67
7	50	0.89	4.67
8	50	1.02	4.67
9	50	0.75	5.56
10	50	0.89	5.56
11	50	1.02	5.56
12	50	0.68	3.77
13	50	0.68	4.67
14	50	0.68	5.56
15	50	0.82	5.11
16	50	0.89	5.56
17	50	0.96	6.45
18	50	0.82	7.35
19	50	0.89	5.11
20	50	0.96	5.56
21	50	0.82	6.45
22	50	0.89	7.35
23	50	0.96	5.11
24	50	0.82	5.56
25	50	0.89	6.45
26	50	0.96	7.35

2.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Se realizaron diferentes tratamientos térmicos en distintos sustratos recubiertos con Pyromark para evaluar su posible comportamiento en el receptor de una planta de energía termosolar de torre. Se utilizaron muestras curadas y vitrificadas en horno de acuerdo al tratamiento E, (2h a 125°C y 1h a 250°C). En ausencia de datos de receptores comerciales instalados en plantas industriales, mediante ensayos de laboratorio se tratan de simular condiciones de servicio que nos permitan evaluar la durabilidad de los recubrimientos en condiciones próximas a las de servicio.

2.3.1 Ensayo Isotermo.

Los tratamientos térmicos isoterms se realizaron en dos sustratos (Haynes 617 y T91) recubiertos con Pyromark-2500. En estos ensayos las muestras se calentaron con una rampa lenta (Calentamiento promedio de 3 °C/min) y luego se mantuvieron con un tiempo de exposición de 24h, a las temperaturas de permanencia que fueron 650 °C y 750 °C para la aleación de Ni. Estos ensayos se realizaron en un horno HER (Hornos Electric Allerif) con controlador Omrom y una temperatura máxima de 1100 °C.

Las muestras de T91 se expusieron a 520 °C y 640 °C durante 72 h, 168 h y 360 h. en un horno Thermconcept KM 20/08A con una temperatura máxima de 850 °C. Posteriormente las muestras se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente por convección natural. En este tratamiento las rampas de calentamiento y refrigeración tienen diferentes pendientes, como se muestra en la Figura 2. 3.

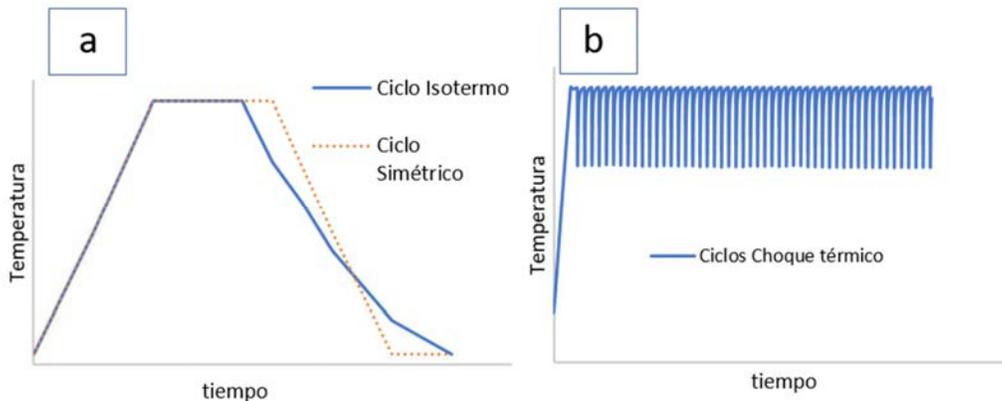


Figura 2. 3 Esquemas temperatura – tiempo de los ciclos a) isotermo y simétrico y b) Ciclos de the loo choque.

2.3.2 Ensayo de ciclado térmico en horno.

Las muestras ensayadas pertenecían al sistema recubrimiento Pyromark sobre sustrato Haynes 617. Se realizaron tres tipos de ensayos de ciclado térmico. En todos los casos, la temperatura máxima fue de 650 °C o 750 °C, y las muestras se mantuvieron durante 2 h, posteriormente se dejaron enfriar hasta la temperatura mínima de 300 °C. Una vez alcanzada esta temperatura, estos se calentaron de nuevo a la temperatura máxima. Las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron iguales (ciclo simétrico) para cada ciclo

y se ensayaron valores de 20 °C/min o 50 °C/min. En la Figura 2. 11 se ve el perfil de estos ciclos y en la Tabla 2. 11 se resumen las condiciones de ensayo.

Se utilizó un horno eléctrico (13 PR / 300F FAST "PAD") con un controlador Eurotherm (Hobersal) que puede operar con una temperatura máxima de 1300 °C. La temperatura de enfriamiento se controla mediante una chimenea con ventilación forzada por aire. En general, los hornos son altamente adiabáticos, y por tanto las rampas de enfriamiento son muy lentas. El programa iTools se utilizó para ejecutar y diseñar los programas del ensayo. Los parámetros del ensayo (temperaturas mínimas y máximas, rampas de calefacción y refrigeración, número de ciclos, etc.) se modificaron en función de la prueba deseada. Con estos ensayos se conseguía estudiar la comparación de la temperatura máxima alcanzada y las velocidades de calentamiento y enfriamiento.

Tabla 2. 11 Parámetros característicos de los ciclos térmicos en horno.

Substrato	Temperatura residencia (°C)	ΔT (°C)	$\Delta T / \Delta t$ (°C/ min)	Numero de ciclos
Haynes	650	350	10	300
Haynes	750	450	10	300
Haynes	750	450	50	200

2.3.3 Ensayos de choque térmico en horno

Se realizaron ensayos de choque térmico en muestras de Pyromark depositadas sobre substratos de Haynes 617 y acero T91. El perfil de los ensayos está esquematizado en la Figura 2. 3b. El equipo empleado fue un horno eléctrico Lenton con un controlador Eurotherm 3508. En este ensayo la muestra se puede exponer al exterior por la zona inferior (Figura 2.4). Este horno tiene una cámara de carga inferior que permite mantener mejor la temperatura de la cámara en los momentos en los que la muestra está en el exterior. En este experimento, cinco ventiladores (ARX CeraDynea Fan 0.60A) se sincronizaron con el horno para provocar un enfriamiento forzado, y conseguir unas velocidades de enfriamiento significativamente más altas. La temperatura de las muestras se registró con dos termopares, en contacto directo con la superficie no recubierta de la muestra. Otros dos termopares registraron las temperaturas en el interior del horno y en el exterior. Todas ellas se grabaron a través de un equipo de adquisición de datos (Pico TC-08) con una frecuencia de 1 s. Este montaje nos permitió realizar series con gran número de ciclos.



Figura 2.4 Imagen del horno Lenton utilizado para la realización de los ensayos de choque térmicos y b) detalle del montaje en la zona de enfriamiento, con el soporte de la muestra y los ventiladores.

Para las muestras de sustrato de Haynes 617, los experimentos se realizaron con temperaturas máximas de 650 °C, 750 °C y 800 °C, y un número total de ciclos de 4000, 3000 y 2000, respectivamente para cada muestra. Las muestras se enfriaban durante 25 s en todos los casos. Los ciclos terminaron cuando las muestras se degradaron a una condición en la que el aspecto de la pintura y la adherencia eran deficientes. La velocidad de calentamiento para el primer ciclo fue de 10 °C/min (desde la temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de ensayo). El enfriamiento forzado fue el mismo en todos los casos, consiguiendo unas velocidades de enfriamiento promedio de 372 °C / min, 450 °C / min y 492 °C / min para las temperaturas de 650 °C, 750 °C y 800 °C respectivamente. Las velocidades de enfriamiento para los primeros 10 s fueron de 558 °C / min para la temperatura de permanencia de 650 °C, y 750 °C / min para las temperaturas de 750 °C y 800 °C.

Los ensayos de choque térmico también se realizaron en muestras con sustrato de acero T91 recubiertas con Pyromark. En este conjunto de ensayos, las muestras se mantuvieron a la temperatura máxima (520 °C y 640 °C) durante 30 min. Durante el ciclado, la temperatura se redujo hasta 320 °C y 440 °C, respectivamente. Esto se repitió durante 300 ciclos. En la Tabla 2. 12 se resumen los ensayos de choque térmico realizados.

Tabla 2. 12 Ensayos de choque térmico realizados.

Sustrato	Temperatura de permanencia (°C)	ΔT (°C)	$\Delta T/\Delta t$ (°C/min)	Número total de ciclos
Haynes	650	200	372	4000
Haynes	750	270	450	3000
Haynes	800	300	492	2000
T91	520	200	40	300
T91	640	200	40	300

2.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS CON RADIACIÓN CONCENTRADA

2.4.1 Tratamientos térmicos con radiación solar concentrada

Estos ensayos consistieron en la exposición a luz solar concentrada de las muestras Pyromark sobre Haynes 617. Para concentrar la radiación se dispuso de un equipo con un elemento óptico primario, una lente Fresnel cuadrada (Figura 2. 5). La muestra se situó en la parte posterior de la lente a cierta distancia, donde se concentraba la radiación. Para poder medir la radiación solar concentrada se utilizó un dispositivo basado en una célula solar fotovoltaica multiunión III-V de triple unión. La concentración solar se midió evaluando la célula fotovoltaica a diferentes distancias de la lente y se comparó con su valor de referencia a un sol (1000 W/m²) en simulador solar. La temperatura se registró utilizando un termopar tipo K situado en la superficie sin pintar de la muestra. Esta metodología se ha aplicado en otras configuraciones de medición con aplicaciones solares. [17]

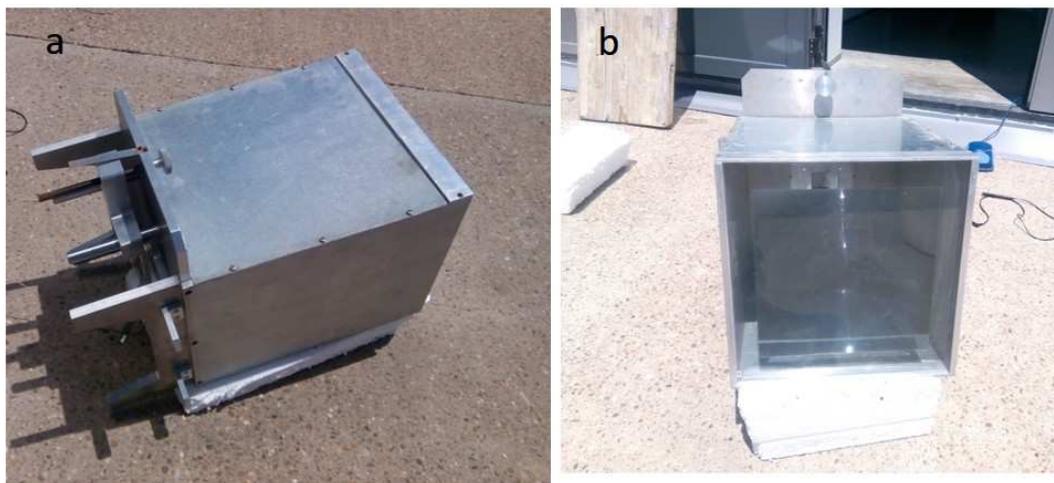


Figura 2. 5 Dispositivo de concentración de la radiación solar a) Vista lateral b) Vista frontal de la lente.

Los ensayos con radiación solar concentrada se realizaron en el centro de ensayos al aire libre, Abengoa Research Soland Center ubicado en Sanlúcar la Mayor (Sevilla). La radiación global evaluada en un plano ortogonal a la dirección de los rayos solares es de aproximadamente 1000 W/m². Las muestras se ensayaron a diferentes tasas de

concentración solar (de 239 a 696 veces la radiación existente) durante 1 minuto para determinar la concentración solar máxima que el recubrimiento puede soportar. El recubrimiento cuando recibe el flujo solar aumenta rápidamente de temperatura y, al contrario, sufriendo choques térmicos de hasta 50.8 °C/s cuando se deja de recibir el flujo concentrado. Por tanto, la muestra se ve sometida a un choque térmico muy alto.

La distancia muestra – lente que determina las concentraciones de radiación solar sobre el recubrimiento y las temperaturas alcanzadas se recogen en la Tabla 2. 13 ;

Tabla 2. 13 Distancia lente- muestra, concentración de radiación y temperatura máxima alcanza.

Distancia a la lente (cm)	Concentracion (Kw/m ²)	T ^a máxima (°C)
70	840.7	1197
80	695.9	1006
90	549.2	575
100	395.0	425
110	378.0	347
120	347.9	289
130	316.0	255
140	238.9	180

2.4.2 Tratamientos térmicos con simulador solar

Los ensayos con simulador solar pueden caracterizar la respuesta de los recubrimientos cuando están sometidos a gradientes térmicos con radiación concentrada, situación que se da en los receptores de torre cuando están en servicio [18].

El simulador solar empleado ha sido el equipo Kiran que posee IMDEA Energía en Móstoles. El equipo está diseñado por el grupo de de alta temperatura del IMDEA-Energía. El simulador está basado en un proyector cinematográfico Proyecson [19]. Este equipo está compuesto por una carcasa donde se aloja la fuente de flujo junto con un concentrador con forma paraboloide y en su centro el hueco para la lámpara de xenón, que es la fuente de radiación. Frente a la salida de la radiación se encuentra el sistema de posicionamiento motorizado de precisión que está controlado digitalmente, un intercambiador de calor, que refrigera el medidor tipo Gardon y el sistema de adquisición de datos (DAQ). La mesa de posicionamiento tiene una superficie de aislamiento lambertiana perpendicular donde se encuentran el medidor de flujo de tipo Gardon y el lugar de alojamiento de la muestra. El simulador solar cuenta con lámpara de xenón de 7 kWe y un espejo elíptico como concentrador del flujo, caracterizado anteriormente [19]. En este equipo el pico de flujo máximo se corresponde con el centro de una distribución gaussiana. El rango de corriente de entrada es de 113 a 153 A y el flujo máximo es de 2074 kW / m² y 3583 kW / m² para cada uno. A la salida del flujo se puede utilizar un atenuador para disminuir la intensidad del flujo. La muestra de temperatura se mide a través de un termopar tipo K, situado en la superficie sin

recubrimiento, en el centro de la misma. También dispone de soportes para alojar una placa de material aislante y realizar la deflexión del haz. El equipo se encuentra en una sala separado del sistema de adquisición de datos.



Figura 2. 6 Simulador solar Kiran con los distintos componentes enumerados.

En el simulador solar se llevaron a cabo dos tipos de ensayos, ciclados isotermos con radiación concentrada y choques térmicos con radiación concentrada. Antes de los ensayos se realizaron diversas pruebas de posicionamiento para encontrar las coordenadas de posición de la muestra que permitían asegurar los ensayos a las temperaturas requeridas.

2.4.2.1 Ensayos Isotermos con radiación concentrada.

En estos ensayos se realiza un calentamiento con una rampa de calentamiento, hasta que el centro de la probeta alcanza las temperaturas seleccionadas para ensayo, se mantiene esta temperatura durante 5 horas y se hace una rampa de enfriamiento igual a la de calentamiento.

El simulador no tiene un sistema de enfriamiento de muestras para controlar su temperatura. Por lo tanto, para lograr un calentamiento gradual, hasta la temperatura de permanencia deseada, se hace de manera discontinua, es decir, la temperatura en el centro de la muestra se aumenta cada 5 minutos. La concentración de flujo tiene una distribución gaussiana tridimensional (Figura 2. 7). Utilizando el sistema de posicionamiento, la muestra se acerca gradualmente al punto donde el flujo concentrado es suficiente para alcanzar la temperatura objetivo de la prueba y se realiza la curva de calentamiento. Los ciclos isotérmicos con simulador se han realizado a dos temperaturas 600 °C y 750 °C. Para obtener temperaturas de permanencia distintas, en el centro de las probetas, se ha utilizado la distribución de flujo para colocar la muestra en diferentes planos longitudinales, logrando así diferentes temperaturas, correspondientes al movimiento en el eje X según la Figura 2. 7. La temperatura en el centro de la probeta no es la máxima temperatura, porque no se hace coincidir el vértice del flujo concentrado con el centro de la probeta.

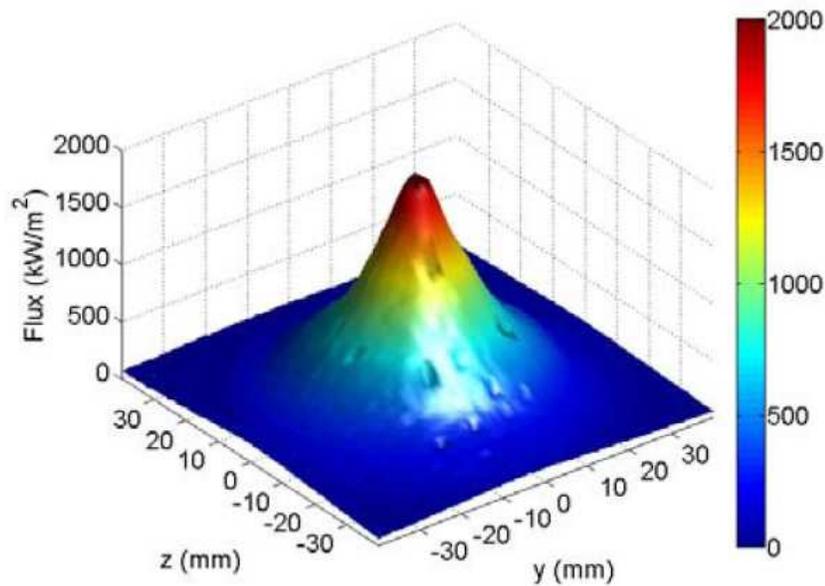


Figura 2. 7 Distribución de flujo en el simulador solar Kiran reproducido del trabajo de Gómez-García.[19]

Para verificar que sobre la muestra hay un gradiente térmico se colocan unos termopares para medir la temperatura también en los extremos de la probeta además del centro. (Figura 2. 8). Estos ensayos dieron lugar a registros temperatura tiempo como el que se muestra en la Figura 2. 8

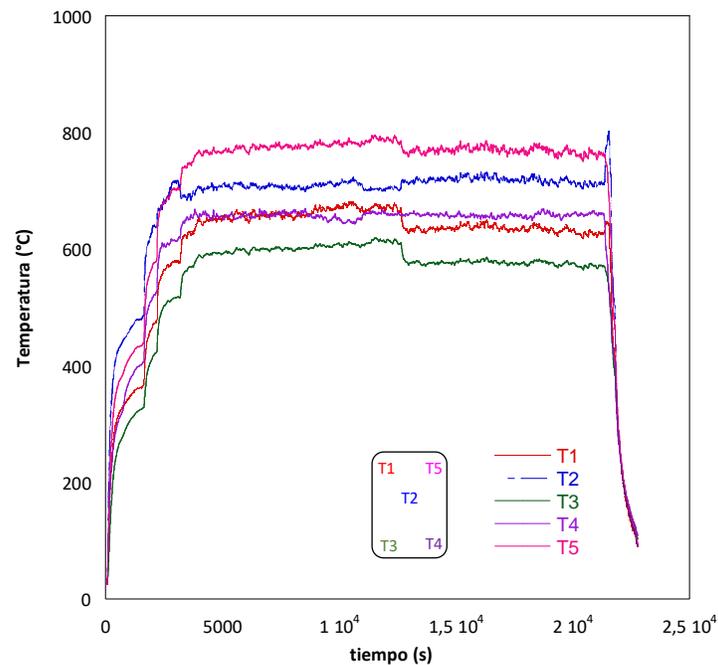


Figura 2. 8 Registro de un ensayo isoterma con temperatura de permanencia de 750 °C en el centro de la probeta (T2) y disposición de los termopares en la muestra.

En estos ensayos se realizaron hasta 15 ciclos seguidos en 3 probetas distintas para los ensayos a temperatura de 600 °C y tres ensayos a 750 °C con dos ciclos.

2.4.2.2 Ensayos de choque térmico con radiación concentrada.

El segundo tipo de ensayos en el simulador incorpora en los ciclos, además del gradiente térmico en la muestra, una etapa de enfriamiento para producir choques térmicos, al eliminar de la muestra por unos segundos la radiación concentrada. Para reducir a cero el flujo, sin dañar la fuente del simulador, se coloca una placa lambertiana de aislamiento entre el simulador y la muestra. La muestra se calienta gradualmente hasta alcanzar la temperatura máxima de ensayo, que se mantiene durante 5 minutos, se provoca el choque durante 10 s y se vuelve a mantener durante otros 5 minutos la muestra y así sucesivamente hasta completar series de 10 ciclos, con temperaturas máximas de 650 °C y 750°C (Figura 2. 9)

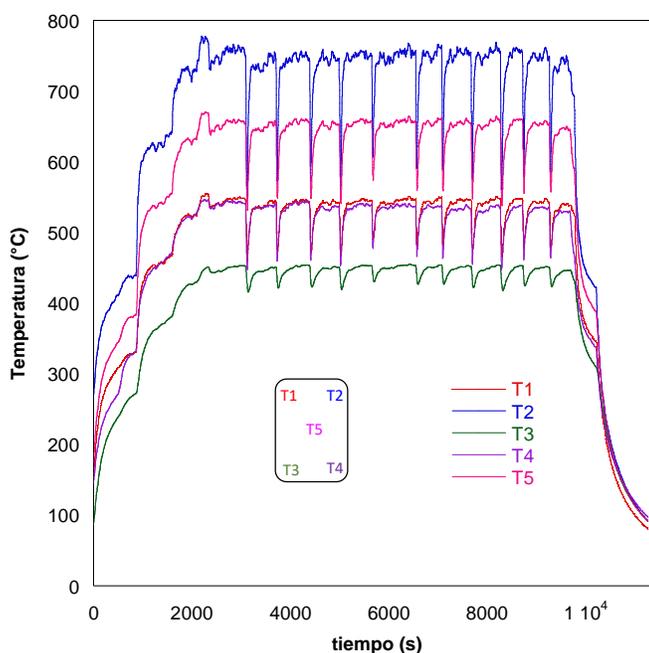


Figura 2. 9 Registro de un ensayo de choque térmico realizado en el simulador solar con una temperatura máxima de 750°C y el centro de la probeta a 650°C. Caracterización Óptica de los recubrimientos.

Las muestras se caracterizaron ópticamente midiendo la absorbancia y la emitancia antes y después de los ensayos a los recubrimientos.

2.4.3 Absortancia.

La medida de la absorbancia se realizó utilizando un espectrómetro UV/Vis Lambda-1050 (Perkin Elmer WinLab Software) para medidas desde radiación ultravioleta (UV) a infrarroja cercana (NIR). Este espectrómetro utiliza un accesorio de esfera integradora para medir la reflectancia. La absorbancia se calculó midiendo las longitudes de onda UV, visibles e IR cercanas desde 300 nm a los 2500 nm. Las medidas se realizaron con una

resolución de incrementos de 10 nm con un cambio de monocromador a 860,8 nm y un cambio de lámpara a 319,20 nm.

Se calcula el valor de la absorptancia solar (α_s) utilizando los valores de reflectancia del espectrofotómetro, teniendo en cuenta que para materiales opacos donde no hay transmitancia (τ) se puede aplicar la ecuación (Ec 2.1) para cada una de las longitudes de onda λ en todo el espectro [20].

$$1 = \alpha_\lambda + \rho_\lambda \quad (\text{Ec 2.1})$$

Donde α_λ es la absorptancia para cada longitud de onda y ρ_λ es la reflectancia para cada longitud de onda λ . La absorptancia solar se calcula;

$$\alpha_s = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{1 - \rho(\lambda, T)G(\lambda)}{G(\lambda)} d\lambda \quad (\text{Ec 2.2})$$

Donde $G(\lambda)$ es la radiación espectral. Se ha seleccionado el espectro solar AM 1.5 (ASTM G-173) para el cálculo de la absorptancia solar α_s .

2.4.4 Emisividad

Las medidas de reflectancia IR se realizaron con un FTIR-Vertex 70 de 500 cm^{-1} a 7000 cm^{-1} utilizando una esfera integradora (Bruker A562) con una resolución de 15 cm^{-1} . Se calibró con un patrón de oro como referencia. El haz incide en la muestra con un ángulo de 13°.

La emisividad se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación;

$$\varepsilon_\theta(T) = \frac{\int_0^\infty \varepsilon_{\lambda,\theta} \cdot E_{\lambda,b}(\lambda, T) \cdot d\lambda}{\int_0^\infty E_{\lambda,b}(\lambda, T) \cdot d\lambda} \quad (\text{Ec 2.3})$$

Donde:

$$E_{\lambda,b}(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5 \cdot \left(e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right)} \quad (\text{Ec 2.4})$$

Siendo $E_{\lambda,b}$ la potencia total emisiva del cuerpo negro para cada longitud de onda λ .

2.4.5 Análisis de Imagen

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis algunas muestras presentaban delaminación o pérdida parcial del recubrimiento, en forma de pequeñas motas. Esto

impide la medida de la reflectancia en el espectrofotómetro, ya que, el material lambertiano que recubre la esfera integradora degenera el sistema de medida si se ve contaminado. Para cuantificar la absorptancia en las muestras que presentan desprendimiento de recubrimiento se desarrolló un método en dos pasos, basado en la regla de las mezclas [21].

Paso 1. Se adquieren imágenes, con una cámara o con un microscopio óptico. Mediante el programa de análisis de imagen Image J se determina el porcentaje de recubrimiento. Hay que considerar que el análisis de imagen implica procesar una imagen en sus componentes fundamentales para obtener valores estadísticos. En este caso, es de interés calcular el porcentaje de área que se corresponde con la superficie que está recubierta y el que corresponde con el sustrato.

El procesamiento de la imagen realizado consistió en una corrección del balance de blancos de la imagen, se reduce la imagen a 8 bit para poder aplicar un filtro umbral [22] que simplifica la imagen a blanco y negro, los píxeles por debajo de un umbral son blancos y por encima negros. Hay 28 escalas de graduación de intensidad en imágenes de escala de grises de 8 bits. En este caso, 0 representa el negro, mientras que 216 representa el blanco. Cada uno de los porcentajes (% de negro y % de blanco), corresponden a las fracciones de recubrimiento absorbente y de metal base oxidado.

Paso 2. Conociendo los porcentajes de área recubierta y área con sustrato, es posible la obtención de los valores de reflectancia y emisividad de una determinada área aplicando las siguientes ecuaciones:

$$\alpha = \% A_r \cdot \alpha_{s(r)} + \% A_s \cdot \alpha_{s(s)} \quad (\text{Ec 2.5})$$

$$\varepsilon = \% A_r \cdot \varepsilon_{(r)} + \% A_s \cdot \varepsilon_{(s)} \quad (\text{Ec 2.6})$$

Donde $\alpha_{s(r)}$ es la absorptancia solar del recubrimiento, $\alpha_{s(s)}$ es la absorptancia solar del sustrato, $\varepsilon_{(r)}$ es la emisividad solar del recubrimiento y $\varepsilon_{(s)}$ es la emisividad solar del sustrato. Los porcentajes de área recubierta y de área sin recubrimiento se representan como A_r y A_s respectivamente. Las propiedades ópticas de recubrimiento y sustrato deben de ser conocidas previamente, mediante medias directas de $\alpha_{s(r)}$, $\alpha_{s(s)}$, $\varepsilon_{(r)}$ y $\varepsilon_{(s)}$.

A continuación, se expone un ejemplo del proceso descrito, en el que se puede comprobar la aproximación hecha. En una muestra de Haynes 617 con pérdida de recubrimiento y sin descamación del resto del recubrimiento se realiza el tratamiento de imagen tal como puede apreciarse en la Figura 2. 10;

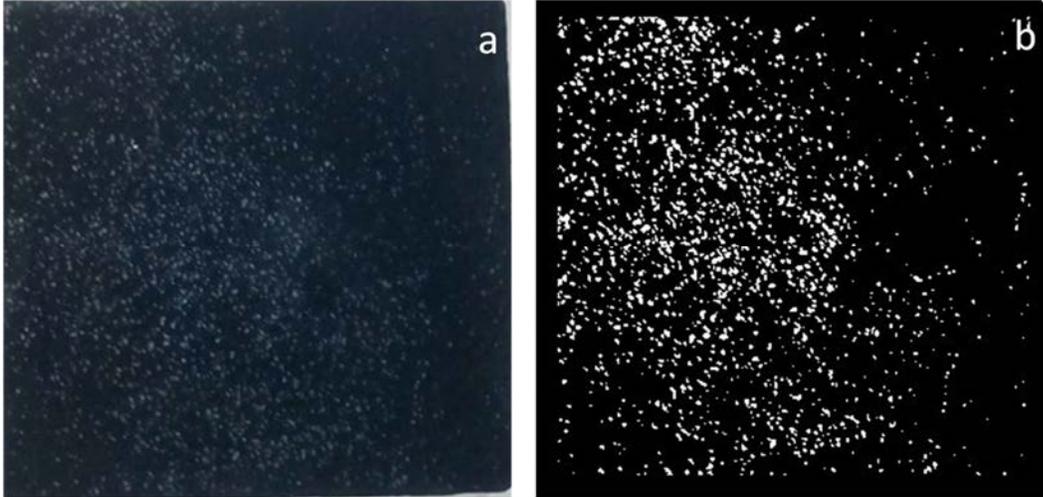


Figura 2. 10 a) Imagen de la superficie de una probeta de Haynes 617 pintada con pyromark y con pérdida de recubrimiento. b) Imagen tratada para el cálculo de los porcentajes de superficie con y sin recubrimiento.

Los resultados para el cálculo del área con recubrimiento son de 90.13 % y por tanto el porcentaje de área sin recubrimiento 9.87%. Una vez obtenido estos valores se realiza el segundo paso para calcular α_s y ϵ , conocidos los valores de las propiedades ópticas de sustrato y recubrimiento. En la Tabla 2. 14 se muestran los valores obtenidos para la imagen anterior. También se han incluido los valores experimentales tanto del recubrimiento como del sustrato y la probeta degradada y analizada. Estos valores experimentales se han medido de acuerdo a los procedimientos descritos en los puntos 2.4.3 Absortancia y 2.4.4 Emisividad.

Tabla 2. 14 Valores experimentales y calculados con análisis de imagen correspondientes a la figura anterior (Figura 2. 10).

		α_s	ϵ
Valores experimentales	Recubrimiento Pyromark	96,6	95,6
	Sustrato Haynes	82,8	68,6
	Probeta	95,6	93,7
Valores calculados	Probeta	95,2	92,9

2.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS

La microestructura de los materiales estudiados en esta tesis, tanto las pinturas siliconadas como los recubrimientos depositados por proyección térmica, se estudió mediante microscopía óptica (“Light Microscopy”; LM), microscopía electrónica de barrido (“Scanning Electron Microscopy”, SEM) y transmisión (“Transmission Electron Microscopy”, TEM); así como, mediante técnicas de microanálisis de rayos X (“Energy Dispersive X Ray Microanalysis”, EDX) asociadas a las técnicas SEM y TEM. Las fases

cristalinas mayoritarias en cada recubrimiento se analizaron mediante difracción de rayos X (“X Ray Diffraction”, XRD).

Se estudiaron secciones planas, paralelas al plano de deposición, y secciones transversales, perpendiculares al plano de deposición. Algunas secciones planas se observaron directamente tras la deposición, como algunos recubrimientos siliconados tras someterlos a tratamientos térmicos y evaluar su estado de degradación. Todos los estudios realizados en secciones transversales se realizaron sobre muestras pulidas. Se realizaron cortes transversales mediante una cortadora de disco de diamante a baja velocidad, para minimizar el daño mecánico en el recubrimiento. Las muestras se embutieron en resina conductora, que permite observarlas mediante SEM, para posterior desbastado con lijas de SiC hasta granulometría 1200 gritt, pulido con pasta de diamante hasta 3 μm y acabado final con una suspensión de alúmina. A continuación, se limpiaron en un baño de ultrasonidos con acetona y seguidamente con propanol.

Las muestras se estudiaron en dos microscopios ópticos: un sistema BA310 (Motic, Kowloon Bay, Hong Kong) equipado con un sistema de análisis de imagen Motic Images Plus 2.0 y un microscopio Axioscope 5 (Carl Zeiss, Oberkochen, Alemania) equipado con un sistema de análisis de imagen Zen Blue. Se estudiaron muestras en sección longitudinal de pinturas siliconadas para evaluar la pérdida de continuidad del recubrimiento durante los tratamientos de degradación. También se evaluaron muestras pulidas en sección transversal, en las que se analizó el espesor de los recubrimientos y el estado de las intercaras sustrato-recubrimiento. Los valores promedio del espesor de los recubrimientos se obtuvieron de, al menos, 50 medidas realizadas en un mínimo de 5 imágenes.

La microestructura de los recubrimientos se estudió mediante SEM. Se utilizó un microscopio Hitachi S3400 (Hitachi High-Technologies Co., Ltd. Japón) equipado con un sistema de microanálisis EDX, Bruker XFlash 5010. Se obtuvieron imágenes con detectores de electrones secundarios (“Secondary electron images”; SEI) y electrones retrodispersados (“Backscattered Electron Images”; BSEI), con contraste de composición. Se prestó especial interés a la intercara sustrato-recubrimiento. En las muestras de pinturas siliconadas se analizó la formación de óxidos en la intercara durante los tratamientos de degradación. En los recubrimientos procesados por proyección térmica también se analizó con especial interés la intercara entre las estructuras laminares que forman el recubrimiento.

La microestructura fina de los recubrimientos procesados por proyección térmica se estudió mediante TEM. Se cortaron láminas paralelas al plano de deposición utilizando una coartadora de hilo diamantado, para minimizar el daño introducido en las muestras. La preparación de muestras comenzó adelgazándolas mecánicamente mediante lijas de SiC de grano decreciente hasta 1000 grit, y posterior pulido con pasta de diamante de 3 μm . De este modo se obtuvieron láminas de 100 μm de espesor formadas por la parte central del recubrimiento. A partir de estas láminas se cortaron discos de 3 mm de diámetro y aproximadamente 100 μm de espesor. La zona central de los discos se adelgazó hasta un espesor del orden de 20 μm con una pulidora cóncava (Gatan Dimple Grinder, Modelo 656, Pleasanton, USA). La etapa final de adelgazamiento

se realizó por bombardeo de iones argón utilizando un dispositivo Leica EM RES102 (Leica, Wetzlar, Alemania),

Las muestras, transparentes al haz de electrones, se estudiaron en un microscopio Tecnai 20 (Philips, actualmente ThermoFisher, Eindhoven, Países Bajos) equipado con un sistema de microanálisis EDX (DAX, Nueva Jersey, USA). Se obtuvieron imágenes de campo claro ("Bright Field", BF) y campo oscuro ("Dark Field", DF) así como diagramas de difracción de electrones por selección de área ("Selected Area Electron Diffraction", SAED) y microdifracción ("Nano-Beam Electron Diffraction", NBED). Los diagramas de difracción se analizaron utilizando la base de datos WebPDF 4+ del Centro Internacional de Datos de Difracción ("International Centre Diffraction Data"; ICDD).

El análisis XRD se realizó en secciones planas tanto de las pinturas siliconadas como de los recubrimientos depositados por proyección térmica. De este modo se identificaron las fases cristalinas predominantes en cada muestra. El estudio de las muestras tratadas térmicamente permitió identificar los óxidos formados durante la exposición a alta temperatura. Los ensayos se realizaron mediante un difractómetro Philips PW3040/00 X'Pert MPD/MRD utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu con $\lambda=1.54 \text{ \AA}$. Los espectros de difracción se recogieron barriendo el intervalo de ángulos comprendido entre 10 y 115° con un paso $2\theta = 0.02^\circ$. Los espectros se analizaron utilizando la base de datos WebPDF 4+ del Centro Internacional de Datos de Difracción ("International Centre Diffraction Data"; ICDD).

2.6 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

2.6.1 Ensayos de relajación con indentación.

Dentro de la caracterización mecánica y debido a la naturaleza polimérica del recubrimiento Pyromark se estudió el comportamiento dependiente del tiempo mediante ensayos de relajación dependientes del tiempo. Para estudiar el comportamiento mecánico se utilizó la técnica de la indentación instrumentada.

Se realizaron los ensayos con el nanoindentador; Nano Indenter G200 (Keysight Technologies Inc., Santa Rosa, CA, USA). Se utilizó una punta de rubí esférica de 800 nm de radio nominal. El ensayo de relajación incluyó tres pasos. Primero se realiza la carga, donde el indentador esférico presiona en la superficie de la muestra hasta alcanzar una profundidad de 800 nm. El efecto del sustrato no se tuvo en cuenta debido a la pequeña profundidad de penetración utilizada. Este paso se realizó en 10 s, de tal modo que la rampa de carga fue suficientemente rápida para minimizar el efecto del proceso de carga, en la medida final de la relajación. El segundo paso mantiene la profundidad de penetración en 800 nm durante 50 s. Durante esta etapa se midió una disminución continua de la carga observando la respuesta de relajación de las muestras ensayadas.

Finalmente, en el tercer paso, el indentador se retira de la superficie de la muestra utilizando la misma velocidad que en el primer paso (Figura 2. 11).

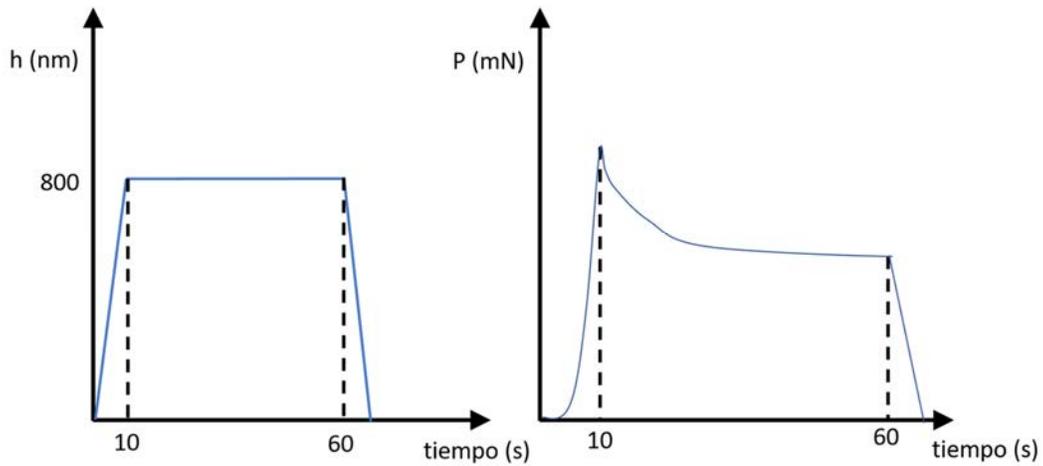


Figura 2. 11 Esquemas de los ensayos de relajación a) Desplazamiento (h) durante el ensayo y b) perfil de la carga durante el ensayo.

La curva de relajación recogida (P) durante el segundo paso se trató utilizando modelos convencionales para sólidos viscoelásticos. Aunque una serie de Prony, con un alto número de términos, puede ajustar los valores obtenidos en los ensayos experimentales, se ajustó al modelo más simple correspondiente a un sólido viscoelástico estándar. De esta manera, se obtiene un único tiempo de relajación que permite una comparación directa entre muestras [23]. Sneddon obtuvo una expresión cerrada relacionando la carga (P), y profundidad de penetración (h), durante la penetración de cuerpos elásticos por indentadores axisimétricos rígidos:

$$P = CEh^n \tag{Ec 2.7}$$

Donde C y n son coeficientes dependientes de la geometría del indentador y E es el módulo elástico del material. Sin embargo, el módulo elástico para sólidos viscoelásticos puede reemplazarse por la función de relajación E(t) del sólido viscoelástico estándar, si la profundidad de penetración es constante, como es el caso en el ensayo de relajación descrita anteriormente. Este método se ha propuesto y utilizado previamente por diferentes autores, en diversas muestras que tienen un comportamiento viscoelástico [24,25]. Finalmente, asumiendo un solo término de decaimiento exponencial para la función de relajación, e introduciendo valores de C y n correspondientes a una hendidura esférica, la carga dependiente del tiempo se expresa según la siguiente ecuación:

$$P(t) = P_\infty + (P_0 - P_\infty) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{Ec 2.8}$$

Donde P_∞ es la carga cuando el material está completamente relajado y P_0 es la carga inicial alcanzada en el primer paso. El tiempo de relajación, que es una propiedad intrínseca del material, se denota como τ . La ecuación (Ec 2.8) se ajusta a las curvas de relajación experimentales para obtener los tres parámetros experimentales. Los coeficientes ajustados se pueden correlacionar con la curva de relajación utilizando

$$E_\infty = \frac{3(1 - \nu^2) P_\infty}{4 h^{3/2} R^{1/2}} \quad (\text{Ec 2.9})$$

$$E_0 = E_\infty + \frac{3(1 - \nu^2)(P_0 - P_\infty)}{4 h^{3/2} R^{1/2}} \quad (\text{Ec 2.10})$$

Donde E_∞ es el módulo de equilibrio después de la relajación, E_0 es el módulo instantáneo, y ν es el coeficiente de Poisson, que se asume como 0.4 en este trabajo. Finalmente, una vez que el material está completamente relajado después de la descarga, su dureza se puede estimar utilizando ecuaciones convencionales para la indentación instrumentada:

$$H_\infty = \frac{P_\infty}{A} \quad (\text{Ec 2.11})$$

Donde A es el área de contacto entre el indentador y la muestra a la carga máxima antes de la descarga.

2.6.2 Ensayos de rayado.

La durabilidad de los recubrimientos siliconados, en función de los distintos métodos de curado, se estudió mediante ensayos de rayado, con los que se puede estimar la tasa de desgaste local del sistema tribológico. El ensayo consiste en realizar el rayado de la muestra aplicando una carga constante, a una velocidad fija, con lo que se obtiene un desprendimiento de material longitudinal.

En estos ensayos se utilizó un indentador Berkovich, en el mismo nanoindentador descrito para los ensayos de relajación, para aplicar la carga constante. El rayado se realizó con varias cargas (100 μN , 500 μN , 1000 μN y 2000 μN) y con unas velocidades de rayado de 50 μs^{-1} y 500 μs^{-1} . Un borde afilado de la punta del indentador se colocó en la dirección del rayado. Se estableció una longitud de rayado de 500 μm para todos los ensayos. Se programaron al menos tres rayados para cada condición experimental mientras se mantenían unos espaciados de al menos 100 μm entre los distintos ensayos. La resistencia al rayado se ve afectada por las propiedades dependientes del tiempo [24]. Por lo tanto, para evaluar la respuesta mecánica dependiente del tiempo se midió el perfil de profundidad de los surcos utilizando un microscopio de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscope; AFM) Park X-10, utilizando el modo de contacto. Las medidas se realizaron a diferentes tiempos tras el ensayo, comprendidos entre 1 y 24 horas. El volumen de desgaste al terminar el ensayo de rayado se estimó siguiendo la metodología descrita por Wei et al [26] a través de la ecuación (Ec 2.12)

$$V = \int_0^L \frac{1}{2} [\tan\phi + \tan(\theta - \phi)] h^2(x) dx \quad (\text{Ec 2.12})$$

donde h es el perfil de profundidad dependiendo de la longitud de rayado, x ; L es la longitud del rayado; θ es el ángulo entre las caras del surco; y ϕ es el ángulo de la cara del indentador normal a la longitud del rayado (Figura 2. 12). Los ángulos θ y ϕ se midieron con el perfil de profundidad normal a la dirección de rayado. Se utilizaron cargas muy bajas ($<1 \mu\text{N}$), en la dirección transversal de la huella de rayado, para medir la pista de desgaste y evitar interferencias por la técnica experimental. Se obtuvieron al menos 100 puntos pertenecientes al perfil transversal a lo largo del rayado. No hubo mucha variación en los ángulos a lo largo de la dirección de rayado en los materiales. Por lo tanto, el término dependiente de los ángulos en la ecuación (Ec 2.12) se asume como una constante $F = 3.57$, y el volumen desgastado se puede calcular a partir de la ecuación (Ec 2.13)

$$V = \int_0^L F h^2(x) dx \quad (\text{Ec 2.13})$$

Finalmente, la tasa de desgaste, k , se estimó en $\text{mm}^3/(\text{Nm})$ para relacionar el volumen de desgaste con la carga normal y la longitud de rayado para todas las muestras.

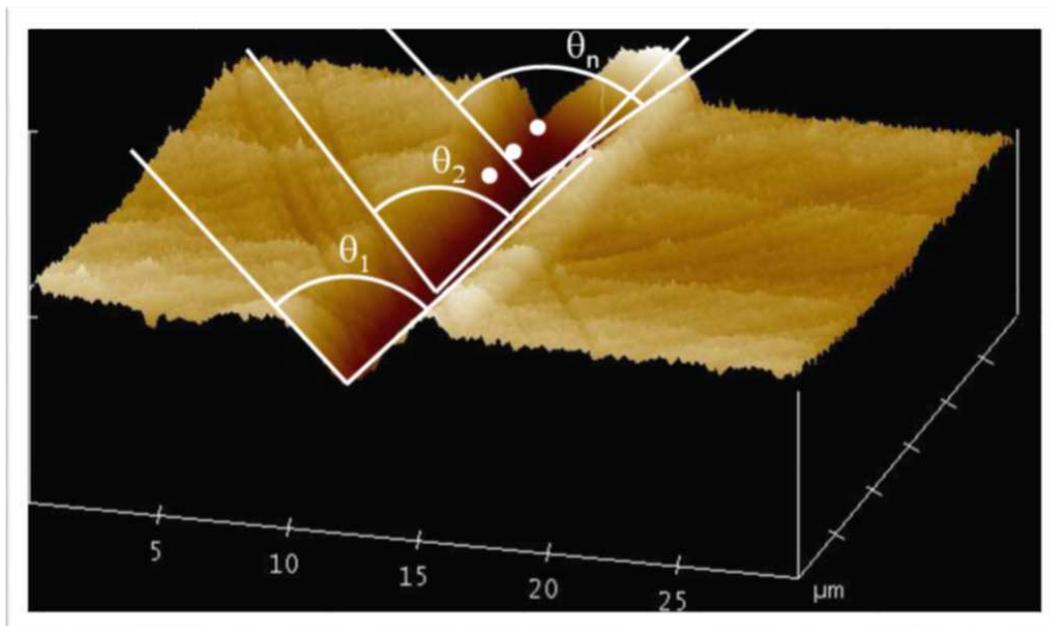


Figura 2. 12 Ejemplo de una imagen de AFM después de realizar un ensayo de rayado.

2.7 ENSAYOS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Los recubrimientos de Pyromark están constituidos por un material de base polimérica. Como es conocido, la calorimetría diferencial de barrido permite medir las modificaciones en las propiedades químicas y físicas de los materiales en función de la temperatura. La temperatura de transición vítrea (T_g) es una propiedad característica de los polímeros y de su estado de curado. Por esta razón, se midió la T_g de los recubrimientos de Pyromark en las condiciones finales de curado y vitrificado para cada método de polimerización (ver Tabla 2.7 y Tabla 2.8). El barrido térmico se realizó desde $-120\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $70\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Las transiciones térmicas se determinaron utilizando el método de la pendiente. La temperatura de transición vítrea, T_g , se estimó utilizando el punto medio del intervalo de transición de temperatura. Los ensayos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la Universidad Rey Juan Carlos, utilizando un calorímetro diferencial de barrido Metler 822e que puede trabajar en un rango de temperaturas comprendido entre $-150\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Referencias capítulo 2

- [1] R. Viswanathan, W.T. Bakker, MATERIALS FOR BOILERS IN ULTRA SUPERCRITICAL POWER PLANTS, in: ASME (Ed.), International Joint Power Generation Conference, ASME, Miami Beach, Florida, 2020.
- [2] C.K. Ho, A.R. Mahoney, A. Ambrosini, M. Bencomo, A. Hall, T.N. Lambert, Characterization of pyromark 2500 for high-temperature solar receivers, in: ASME 2012 6th International Conference on Energy Sustainability, ES 2012, Collocated with the ASME 2012 10th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, American Society of Mechanical Engineers, 2012: pp. 509–518. <https://doi.org/10.1115/ES2012-91374>.
- [3] D.G. Weldon, Failure Analysis of Paints and Coatings: Revised Edition, Failure Analysis of Paints and Coatings: Revised Edition. (2009) 1–362. <https://doi.org/10.1002/9780470744673>.
- [4] D. Stoye, W. Freitag, Paints, Coatings and Solvents: Second, Completely Revised Edition, Paints, Coatings and Solvents: Second, Completely Revised Edition. (2007) 1–414. <https://doi.org/10.1002/9783527611867>.
- [5] Pyromark High Temperature Paint – markal.com, (n.d.). <https://markal.com/products/pyromark-high-temperature-paint?variant=9204789084207> (accessed May 24, 2022).
- [6] L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition. (2008) 1–626. <https://doi.org/10.1002/9780470754085>.
- [7] A. Rico, A. Salazar, M.E. Escobar, J. Rodriguez, P. Poza, Optimization of atmospheric low-power plasma spraying process parameters of Al₂O₃-50wt%Cr₂O₃ coatings, Surface and Coatings Technology. 354 (2018) 281–296. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.09.032>.
- [8] A. Ambrosini, T.N. Lambert, A. Boubault, A. Hunt, D.J. Davis, D. Adams, A.C. Hall, Thermal stability of oxide-based solar selective coatings for CSP central receivers, in: ASME 2015 9th International Conference on Energy Sustainability, ES 2015, Collocated with the ASME 2015 Power Conference, the ASME 2015 13th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, and the ASME 2015 Nuclear Forum, 2015. <https://doi.org/10.1115/ES2015-49706>.
- [9] C. Kennedy, Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials, (2002). <https://www.osti.gov/biblio/15000706> (accessed February 16, 2022).
- [10] Material Product Data Sheet. Chromium Oxide Thermal Spray Powders -. https://www.google.com/search?q=Material+Product+Data+Sheet.+Chromium+Oxide+Thermal+Spray+Powders&rlz=1C1GCEB_enES947ES948&oq=Material+Product+Data+Sheet.+Chromium+Oxide+Thermal+Spray+Powders&aqs=chrome..69i57.1244j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8 (accessed May 24, 2022).
- [11] C.K. Ho, A.R. Mahoney, A. Ambrosini, M. Bencomo, A. Hall, T.N. Lambert, Characterization of Pyromark 2500 for High-Temperature Solar Receivers, in: ASME 2012 6th International Conference on Energy Sustainability, Parts A and B,

- American Society of Mechanical Engineers, 2012: pp. 509–518. <https://doi.org/10.1115/ES2012-91374>.
- [12] A. Ambrosini, A. Boubault, C.K. Ho, L. Banh, J.R. Lewis, Influence of application parameters on stability of Pyromark® 2500 receiver coatings, in: AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics Inc., 2019. <https://doi.org/10.1063/1.5117514>.
- [13] J.F. Torres, I. Ellis, J. Coventry, Degradation mechanisms and non-linear thermal cycling effects in a high-temperature light-absorber coating, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 218 (2020). <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2020.110719>.
- [14] A. Boubault, B. Claudet, O. Faugeroux, G. Olalde, Aging of solar absorber materials under highly concentrated solar fluxes, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 123 (2014) 211–219. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2014.01.010>.
- [15] A. Boubault, C.K. Ho, A. Hall, T.N. Lambert, A. Ambrosini, Durability of solar absorber coatings and their cost-effectiveness, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 166 (2017) 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.03.010>.
- [16] P. Vuoristo, Thermal Spray Coating Processes, *Comprehensive Materials Processing*. 4 (2014) 229–276. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00407-6>.
- [17] T. Pisanu, A. Damiano, P. Buttu, M. Musio, C. Pernechele, G. Gatto, AN OPTICAL CONCENTRATOR SYSTEM TO PERFORM A LIGHT-SOAKING INDOOR TEST ON PHOTOVOLTAIC RECEIVERS, in: 2012.
- [18] W.Q. Wang, M.J. Li, Z.D. Cheng, D. Li, Z. bin Liu, Coupled optical-thermal-stress characteristics of a multi-tube external molten salt receiver for the next generation concentrating solar power, *Energy*. 233 (2021) 121110. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.121110>.
- [19] Gomez-Garcia Fabrisio, Gonzalez-Agular Jose, Romero Manuel, Experimental 3D flux distribution of a 7 kWe solar simulator, in: *Solar Paces 2011 Conference Paper*, 2011. https://www.researchgate.net/publication/265761566_Experimental_3D_flux_distribution_of_a_7_kWe_solar_simulator (accessed May 26, 2022).
- [20] F.P. Incropera, D.P. DeWitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer-Incropera*, (2011). https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=vvyloXEywMoC&oi=fnd&pg=PR21&dq=fundamentals+of+heat+and+mass+transfer&ots=8JslMVgTC8&sig=3znuHsA7rXGUhHBlapkgUr_1954#v=onepage&q=fundamentals+of+heat+and+mass+transfer&f=false (accessed May 27, 2022).
- [21] G. Korvin, Axiomatic characterization of the general mixture rule, *Geoexploration*. 19 (1982) 267–276. [https://doi.org/10.1016/0016-7142\(82\)90031-X](https://doi.org/10.1016/0016-7142(82)90031-X).
- [22] T. Ferreira, W. Rasband, *ImageJ User Guide ImageJ User Guide IJ 1.46r*, (2012). <http://fiji.sc/guide.git>. (accessed July 27, 2021).
- [23] I.N. Sneddon, The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, *International Journal of Engineering Science*. 3 (1965) 47–57. [https://doi.org/10.1016/0020-7225\(65\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0020-7225(65)90019-4).

- [24] M. Galli, K.S.C. Comley, T.A.V. Shean, M.L. Oyen, Viscoelastic and poroelastic mechanical characterization of hydrated gels, *Journal of Materials Research*. 24 (2009) 973–979. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0129>.
- [25] M. Sakai, Time-dependent viscoelastic relation between load and penetration for an axisymmetric indenter, *Philosophical Magazine A*. 82 (2002) 1841–1849. <https://doi.org/10.1080/01418610208235695>.
- [26] G. Wei, M.L. Weaver, J.A. Barnard, Nanotribological Studies of Chromium Thin Films, *Tribology Letters*. 13 (2002) 255–261. <https://doi.org/10.1023/A:1021301609386>.

ANÁLISIS DE RECUBRIMIENTOS SILICONADOS

3.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE FABRICACIÓN DE PYROMARK

Según el procedimiento explicado en el capítulo 2, epígrafe 2.2 Fabricación de recubrimiento de Pyromark, se realizaron varias probetas sistematizando variaciones en los procesos de curado y vitrificado para poder determinar un proceso de fabricación optimizado. Para facilitar la lectura y comprensión de los resultados se reproduce la tabla que recoge los distintos procesos de consolidación de las pinturas y que da lugar a la nomenclatura de las probetas curadas en horno.

Tabla 3. 1 Resumen de los tratamientos térmicos en horno

Tratamiento	Secado 12 h en aire ⁽⁰⁾	Curado en Aire	Curado en horno T=125 °C t=2h	Vitrificado en horno T=250 °C t=1h	Curado en horno T=250 °C t=2h	Vitrificado en horno T=520 °C t=1h
A		X				
B		X		X		
C		X		X ⁽¹⁾		
D			X			
E			X	X		
F			X	X ⁽¹⁾		
G	X ⁽²⁾				X	X
H	X ⁽²⁾				X ⁽³⁾	X

(4) La temperatura del horno era temperatura ambiente.

(5) Los procesos de curado y vitrificado eran en el mismo horno. Las muestras sufrieron rampas de calentamiento entre el curado y el vitrificado.

(6) Muestras con dos capas de pintura. La segunda capa se aplicó 2h después de la primera

(7) El tratamiento de vitrificación se aplicó 24 h después del tratamiento de curado.

Se reproduce de igual manera que para las probetas curadas en horno las condiciones de fabricación de las probetas curadas con luz Infrarroja.

Tabla 3. 2 Condiciones experimentales de las muestras curadas con lámpara de Infrarrojos.

Probeta	Capas de pintura	Potencia (% del máximo del equipo)	Temperatura máxima alcanzada (°C)	Tiempo de tratamiento (s)
A1	2	100	202	598
A2	2	100	228	598
A3	2	100	219	598
B1	1	100	205	471
B2	1	100	233	471
B3	1	100	221	471
C1	1	80	153	1082
C2	1	80	147	1082
C3	1	80	149	1082
C'1	1	80	158	544
C'2	1	80	201	544
C'3	1	80	181	544
D1	2	80	172	868
D2	2	80	187	868
D3	2	80	185	868
E1	1	80	192	580
E2	1	80	170	580
E3	1	80	192	580
F1	2	80	168	499
F2	2	80	183	499
F3	2	80	186	499

3.1.1 Espesores de los recubrimientos fabricados

El espesor de las pinturas se midió a través de imágenes de microscopía óptica como las mostradas en la Figura 3. 1 b. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3. 3. No se observaron diferencias importantes, y el grosor de las muestras no se ve afectado por el tratamiento térmico, siendo en todos los casos el espesor medio superior a 20 μm . En los datos se encuentran algunas desviaciones altas, que podrían atribuirse al método de aplicación de la pintura.

Tabla 3. 3 Espesores de las muestras curadas en Horno entre paréntesis la desviación standard.

Muestra	A	B	C	D	E	F	G	H
Espesor (μm)	36 (11)	37 (19)	32 (11)	40 (14)	47 (18)	52 (40)	54 (40)	129 (25)

En el caso de las pinturas fabricadas con curado con luz infrarroja, se realizaron muestras con 1 pasada, entre 20-40 μm de espesor o con dos pasadas 40-75 μm , Tabla 3. 4

Tabla 3. 4 Espesores de las muestras curadas con lámpara de IR (Desviación standard)

Muestra	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Espesor (μm)	58 (16)	60 (16)	75 (14)	21 (8)	62 (5)	33 (7)	33 (17)	27 (9)	20 (6)
Muestra	C'1	C'2	C'3	D1	D2	D3	E1	E2	E3
Espesor (μm)	41 (10)	43 (11)	73 (26)	27 (8)	35 (10)	57 (17)	20 (8)	26 (4)	46 (10)
Muestra	F1	F2	F3						
Espesor (μm)	59 (14)	46 (10)	42 (24)						

3.1.2 Resultados XRD

Las fases presentes para los distintos tratamientos térmicos realizados en horno se estudiaron mediante XRD. Los patrones XRD obtenidos de las diferentes muestras presentaron un alto fondo difuso (Figura 3. 1) debido a la presencia mayoritaria de fases amorfas. Sólo un compuesto cristalino fue detectado por XRD $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (estructura FCC, $a = 0.8274 \text{ nm}$). Sin encontrarse diferencias relevantes entre los diferentes tratamientos térmicos estudiados. En trabajos realizados por otros autores [1,2] también se encuentran los mismos patrones y composiciones, aunque la fabricación del recubrimiento no fuera idéntica, variando en estas, temperaturas y tiempos de exposición.

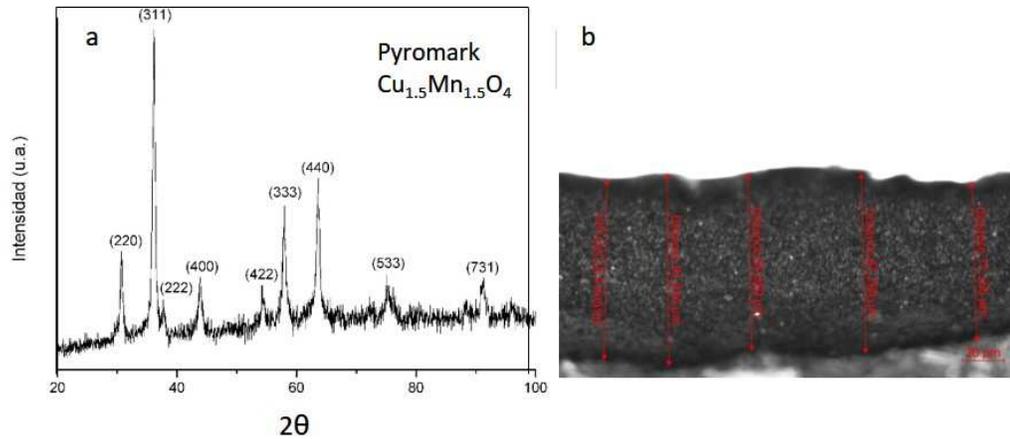


Figura 3. 1 a) XRD de la pintura Pyromark b) Corte transversal con medidas del espesor

3.1.3 Microestructura de los recubrimientos fabricados.

Las muestras obtenidas por curado y vitrificado en horno de acuerdo con los métodos explicados en el capítulo 2 epígrafe 2.2 y sintetizado en la tabla 2.7 tratamientos térmicos en horno. muestran al observarlas en el microscopio óptico a bajos aumentos superficies homogéneas y continuas, sin embargo, a mayores aumentos se pueden observar grietas que dejan un aspecto superficial de esmalte “vitrificado” en las probetas curadas y vitrificadas a mayores temperaturas (Figura 3.2).

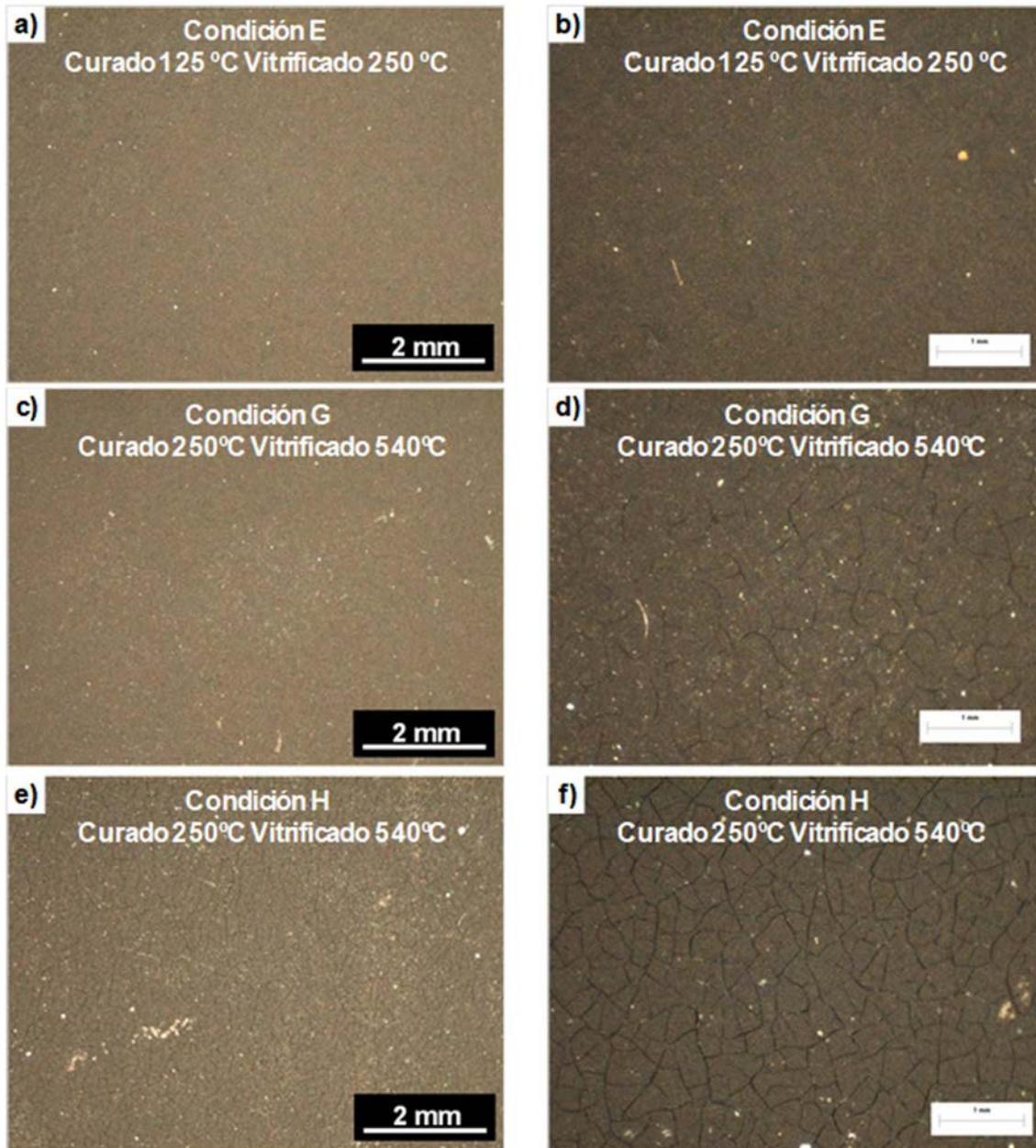


Figura 3.2 Imágenes obtenidas en mediante microscopía óptica de la superficie de probetas pintadas con Pyromark tras curarlas y vitrificarlas. a) y b) Condición E. c) y d) Condición G. e) y f) Condición H.

La evaluación con microscopía SEM de las pinturas muestra una morfología granular, como se puede observar en la Figura 3.3 y la composición está formada principalmente por Si y O, correspondientes a la matriz base silicona y Mn y Cu, de la espinela detectada en el patrón XRD Figura 3. 1. También se detecta cierto contenido de Fe, probablemente relacionado con el acero utilizado como sustrato (Figura 3. 4b). Se observó una interfaz clara, pintura-sustrato ferrítico. El sustrato no se oxidó en las diferentes temperaturas de tratamiento. La Figura 3. 4 también muestra la presencia de partículas brillantes que fueron identificadas por microanálisis EDX como óxidos de Fe y Al. Estos compuestos ocasionalmente se encontraron alrededor de la microestructura de la pintura y su cantidad no fue suficiente para ser detectada por XRD. La presencia de estos, óxidos aumentarán la temperatura máxima de funcionamiento de Pyromark. La Figura 3. 4 muestra un mapa de composición obtenido mediante EDX adquirido con las señales correspondientes a Al, Fe y O lo que sustenta la presencia de estos óxidos.

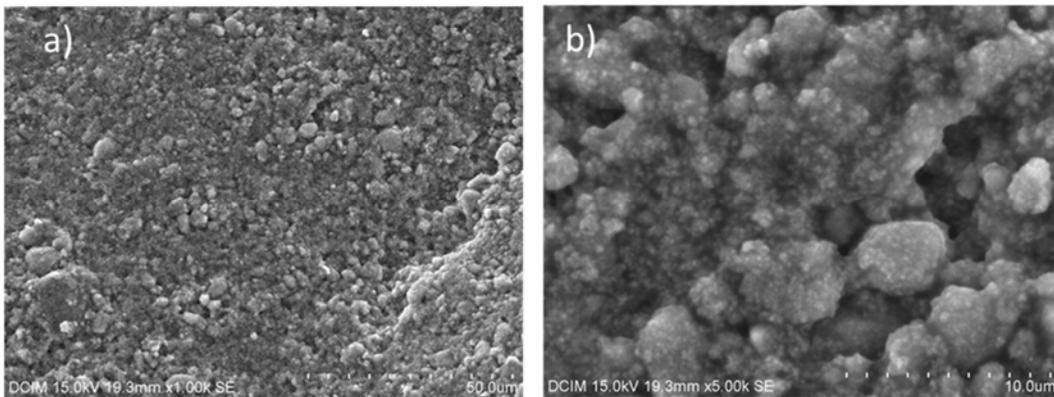


Figura 3.3 Imágenes de electrones retrodispersados de la superficie de Pyromark curada y vitrificada según tratamiento G, a) vista general y b) detalla a más aumentos misma superficie.

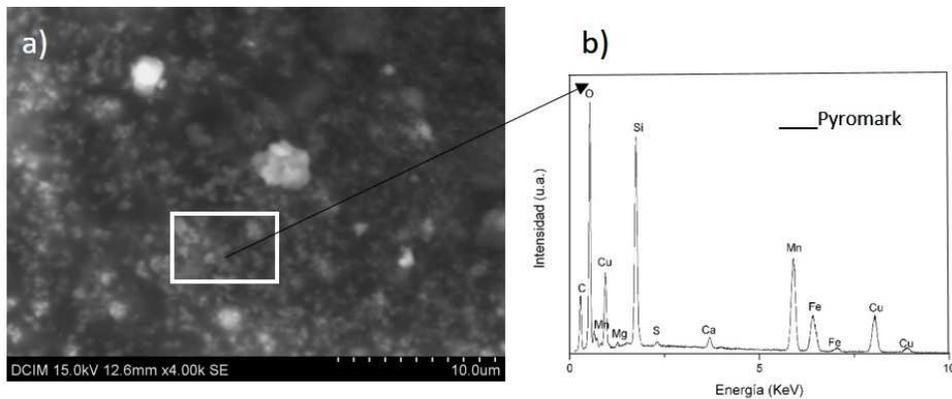


Figura 3. 4 Imagen de electrones retrodispersados a) de la superficie de Pyromark. b) Microanálisis EDX característico de la pintura Pyromark

No hay diferencias en la morfología observada en las pinturas curadas en horno a distintas temperaturas.

3.1.4 Temperatura de transición vítrea.

A continuación, en la Tabla 3. 5, se presentan los resultados obtenidos para los ensayos de temperatura de transición vítrea (Tg), en las muestras curadas en horno y en las muestras curadas con luz IR.

Tabla 3. 5 Propiedades de las pinturas curadas y vitrificadas. Temperatura de transición vítrea (Tg), Tiempo de relajación corto, largo, módulo instantáneo, módulo de equilibrio. Valores de desviación estándar entre paréntesis. (SD)

Tratamiento de curado		Temperatura de transición vítrea Tg (°C)	Tiempo de relajación corto (s)	Tiempo de relajación largo (s)	Módulo instantáneo E ₀ (GPa)	Módulo de equilibrio E _∞ (GPa)
Horno	A	1.0 (0.1)	1.8 (0.4)	7560 (102)	5.5 (1.0)	4.5 (0.6)
	B	3.8 (0.2)	2.2 (0.6)	8640 (132)	6.2 (1.1)	5.1 (0.6)
	C	2.8 (0.2)	2.0 (0.5)	7920 (143)	5.8 (0.9)	3.9 (0.8)
	D	17.5 (0.3)	3.5 (0.3)	7271 (121)	7.0 (1.1)	5.8 (0.2)
	E	24.7 (0.1)	6.1 (0.9)	11355 (203)	6.5 (0.9)	4.7 (0.3)
	F	21.5 (0.2)	4.2 (1.0)	9402 (98)	4.8 (0.8)	3.5 (0.4)
	G	29.7 (0.2)	8.1 (0.7)	14831 (142)	5.7 (0.9)	3.8 (0.4)
	H	32.9 (0.3)	15.0 (1.1)	25200 (165)	6.4 (1.2)	4.3 (0.4)
Radiación infrarroja	A1	32.2 (0.8)	9.5 (0.8)	21960 (254)	5.3 (0.6)	4.2 (0.5)
	A2	34.1 (0.6)	11.0 (0.7)	23400 (267)	6.8 (1.0)	5.1 (0.4)
	A3	33.6 (0.4)	10.0 (1.1)	21600 (213)	5.1 (0.7)	3.4 (0.6)
	B1	31.3 (0.5)	9.1 (0.9)	19080 (144)	7.3 (0.6)	5.7 (0.4)
	B2	30.4 (0.6)	8.5 (0.8)	18720 (101)	6.5 (0.9)	4.3 (0.3)
	B3	33.2 (0.5)	10.0 (0.2)	20160 (123)	4.8 (1.2)	2.5 (0.4)
	C1	31.5 (0.2)	9.0 (0.7)	21600 (240)	7.5 (0.6)	6.3 (0.7)
	C2	34.4 (0.1)	11.0 (0.6)	21960 (252)	6.8 (0.7)	5.2 (0.6)
	C3	32.4 (0.8)	9.8 (0.5)	20880 (187)	8.1 (1.0)	7.0 (0.8)
	C'1	33.6 (0.7)	10.1 (0.7)	21600 (173)	7.3 (1.0)	6.1 (0.5)
	C'2	35.3 (0.7)	12.0 (1.0)	22320 (234)	5.4 (0.8)	4.1 (0.4)
	C'3	34.2 (0.5)	11.1 (0.9)	21960 (221)	6.2 (0.7)	4.2 (0.4)
	D1	31.1 (0.8)	9.1 (0.7)	19800 (220)	7.3 (0.7)	5.0 (0.3)
	D2	33.2 (0.3)	10.2 (0.4)	22320 (148)	6.0 (0.6)	3.8 (0.4)
	D3	31.0 (0.2)	9.0 (0.8)	20160 (156)	6.3 (0.5)	4.0 (0.3)
	E1	32.1 (0.4)	10.0 (0.7)	21600 (246)	4.8 (0.8)	3.5 (0.4)
	E2	34.3 (0.5)	11.4 (0.5)	23760 (211)	3.9 (0.6)	2.9 (0.4)
	E3	31.0 (0.3)	8.8 (0.8)	20160 (232)	5.1 (0.8)	4.0 (0.3)
F1	31.4 (0.5)	9.3 (1.0)	20520 (199)	4.7 (0.5)	4.0 (0.6)	
F2	36.2 (0.6)	12.8 (0.7)	25200 (176)	6.3 (0.3)	4.3 (0.4)	
F3	32.3 (0.8)	9.2 (0.8)	20880 (162)	6.2 (0.9)	4.4 (0.3)	

Las temperaturas de transición vítrea, para todas las muestras, se enumeran en la Tabla 3. 5. Puede verse que esta propiedad depende del tratamiento térmico utilizado para consolidar la pintura. El intervalo de temperaturas es amplio yendo desde 1 °C a 36 °C. Para el caso de muestras curadas en horno se ve que a una mayor temperatura de vitrificación los valores de Tg son más elevados, pero sin mostrar ninguna tendencia clara. Parece que las muestras tratadas con radiación infrarroja presentan temperaturas de transición vítrea más altas que las obtenidas a partir de muestras tratadas en horno. En el caso de muestras curadas con infrarrojo no hay grandes diferencias de las temperaturas de curado entre sí y no hay correlación entre Tg y temperatura alcanzada durante el curado. Las temperaturas medidas en las probetas durante las pruebas no se diferenciaron en más de 86 °C, en los casos más extremos. No se pueden obtener tendencias generales teniendo en cuenta los diferentes procedimientos térmicos desarrollados en este estudio. Está claro que esta propiedad puede ser significativamente modificada mediante el control de los procedimientos de curado y vitrificación.

3.1.5 Curvas de relajación

Las curvas de relajación obtenidas de los ensayos de nano-indentación se presentan en la Figura 3. 5 Todas las muestras presentaron un comportamiento fuertemente dependiente del tiempo, debido a la naturaleza viscoelástica de la matriz polimérica. La curva de relajación parece depender del estado de polimerización de la muestra, se obtuvieron diferentes tendencias para los materiales que mostraban distintos grados de polimerización, correspondiendo a distintos valores de Tg. El tiempo corto de relajación va de 1 a 15 s, lo que revela el comportamiento claramente dependiente del tiempo para las pinturas poliméricas.

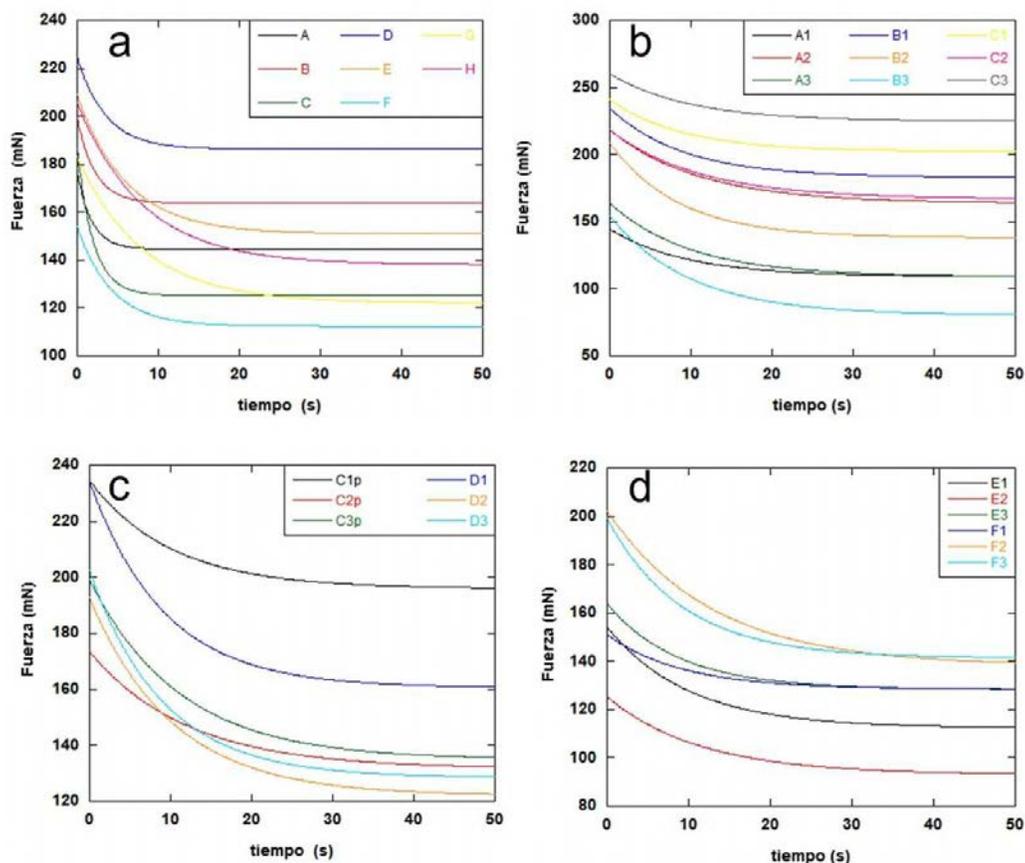


Figura 3. 5 Curvas experimentales carga frente a tiempo obtenidas para las diferentes muestras de pintura procedentes de los ensayos de indentación con relajación. a) tratamientos térmicos en horno y b a d) tratamientos con radiación infrarroja.

Como se explicó en el capítulo de metodología experimental, las curvas de relajación experimentales se ajustaron a la Ec. (2.8) véase el capítulo 2 apartado 2.7.1 Ensayos de relajación con indentación. Los valores para los tiempos de relajación cortos se encuentran en la Tabla 3. 5. Los tiempos de relajación son cortos en estos ensayos, produciéndose la completa relajación antes de los 30 s en todos los casos, tanto por curado y vitrificado en horno convencional como en el caso de lámparas de radiación IR.

Para obtener los valores característicos de los módulos instantáneos (E_0) y de equilibrio (E_∞) como ya se explicó en el capítulo 2 se han ajustado las curvas de relajación, para obtener E_0 , y E_∞ . Los valores obtenidos para estos módulos se encuentran en la Tabla 3. 5. Se observa una dispersión relativamente alta entre las muestras, que va desde 4 a 8 GPa en el caso de E_0 , y desde 3 a 6 GPa en el de E_∞ .

3.1.6 Ensayos de rayado

Los resultados obtenidos en los ensayos de rayado se representan en las gráficas volumen desplazado frente al tiempo. Se comprueba como hay una recuperación clara de volumen para tiempos largos. Se observa como el volumen de rayado se va reduciendo debido a la capacidad de recuperación del material; sin embargo, esta

recuperación no se produce instantáneamente, sino que más bien se difiere en el tiempo, siendo este del orden de horas. Esto se debe a la naturaleza viscoplastica de las muestras.

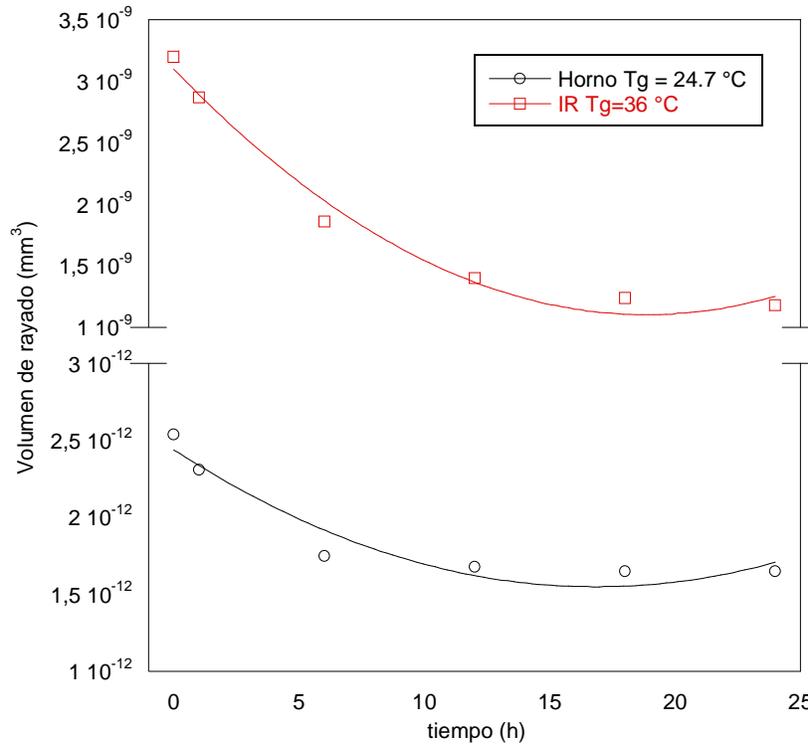


Figura 3. 6 Evolución a lo largo del tiempo del volumen de rayado desde el momento inicial de rayado. Cada punto corresponde con una medida realizada con una carga de 2000 mN y una velocidad de rayado de 500 $\mu\text{m/s}$.

La respuesta es dependiente del tiempo para todas las muestras y puede verse influenciada por el control de los procesos de curado y vitrificación. Muestras con parámetros de curado distintos dan lugar a distintas curvas de relajación.

Se observa una similitud de estas curvas con las presentadas en el apartado anterior, curvas de relajación (Figura 3. 5) con las presentadas en este (Figura 3. 6). Por lo tanto la siguiente ecuación se propone por analogía a la ecuación de la variación de carga con el tiempo Ec. (2.8).

$$V(t) = V_{\infty} + (V_0 - V_{\infty}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \quad (\text{Ec.3. 1})$$

donde V_{∞} es el volumen desplazado cuando la muestra está completamente relajada y V_0 es el volumen medido inmediatamente después del ensayo de rayado. El tiempo de relajación a largo plazo se representa por τ_p . Así las curvas experimentales se han ajustado a la ecuación (3.1), y los valores obtenidos para τ_p se han incluido en la Tabla 3. 5 para todas las muestras. Como ya se indicó la respuesta es similar a la observada en los ensayos de relajación realizados anteriormente. Sin embargo, las escalas de tiempo

que rigen ambos fenómenos son completamente diferentes, sobre todo a largo plazo, implicando diferentes parámetros mecánicos para estas respuestas.

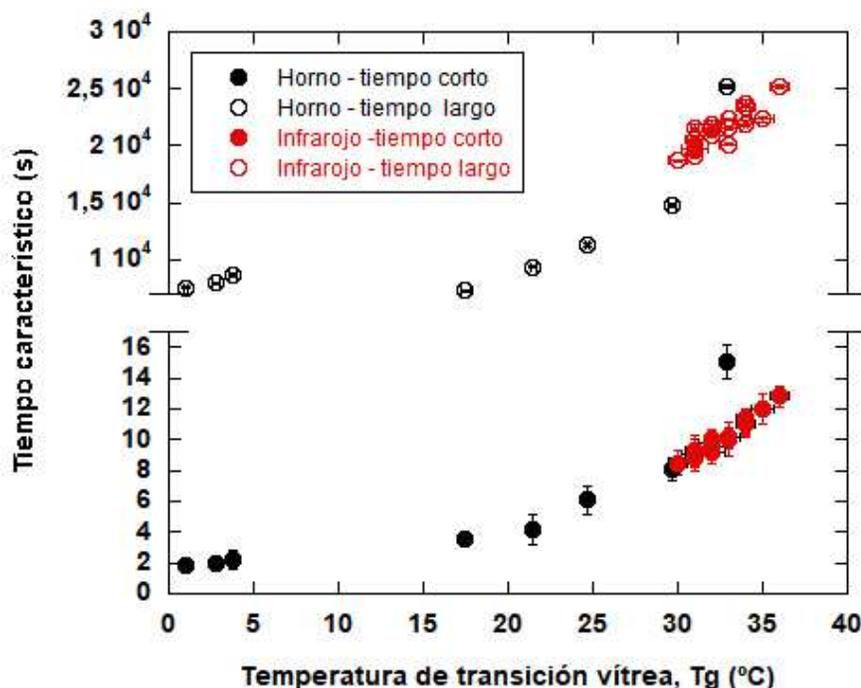


Figura 3. 7 Tiempos de relajación cortos y largos frente a la temperatura de transición vítrea. El eje de abscisas está cortado desde 18 a 9000 s para que pudiera representarse todos los tiempos de relajación en el mismo gráfico.

La Figura 3. 7 presenta el gráfico de correlación entre los tiempos de relajación en ambos regímenes a largo y corto plazo, frente a la temperatura de transición vítrea que se obtienen de las curvas de relajación y rayado. Los resultados representados indican que un aumento de la temperatura de transición vítrea se corresponde con tiempos característicos de mayor valor, ya sea para tiempos cortos o largos de relajación. Aunque los tiempos de relajación cortos y largos son de órdenes de magnitud muy distintos, sus variaciones son independientes del método empleado para el curado. Todo esto indica que la temperatura de transición vítrea (o el estado de polimerización) controla la respuesta mecánica dependiente del tiempo de los recubrimientos de pintura. La temperatura de transición vítrea, T_g , se puede ajustar cambiando el tratamiento térmico para diseñar un procedimiento de fabricación de forma que se optimice la durabilidad de las muestras. Hay un tiempo característico (largo y corto) para cada estado de polimerización y por lo tanto para cada muestra. Dependiendo de las temperaturas de transición vítrea de los recubrimientos, se observan diferentes comportamientos entre las muestras

Retomando los ensayos de nanoindentación y con los valores de $V_{\%}$ se puede obtener una tasa de desgaste característica para cada condición experimental y muestra. Tal y como se describe en el apartado 2.7.2 Ensayos de rayado, La Figura 3. 8 muestra la tasa de desgaste local cuando el volumen de desgaste, $V_{\%}$, se relaja para todas las muestras tratadas en horno en todas las condiciones experimentales. La

primera observación importante indica que existe una dispersión significativa de las tasas de desgaste entre las distintas muestras. Se pueden observar hasta cinco órdenes de magnitud entre los recubrimientos.

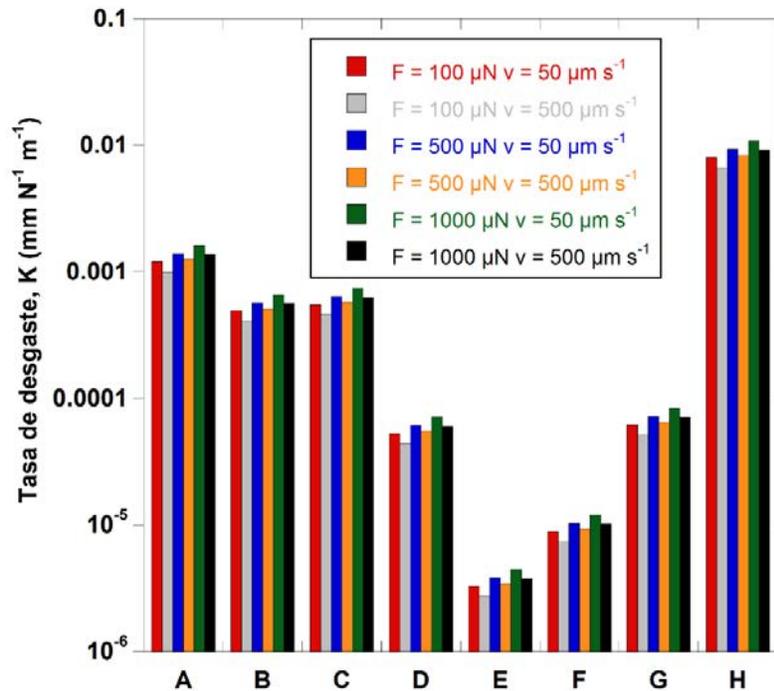


Figura 3. 8 Tasa de desgaste obtenida para las muestras tratadas en horno.

Como se ve en la figura anterior la tasa de desgaste es una propiedad muy sensible y fuertemente dependiente del estado de polimerización del recubrimiento, determinado por T_g , que en estas muestras varía en un rango estrecho dentro de 30 °C, por lo que se puede concluir que una pequeña variación en la temperatura de transición vítrea conduce a un cambio abrupto en la resistencia al desgaste del recubrimiento a base de silicona. Como era de esperar, la tasa de desgaste aumenta con la carga para todas las muestras. Sin embargo, disminuye con la velocidad de rayado. En las pruebas de rayado, la velocidad de deformación aumenta cuando la velocidad de rayado aumenta de 50 $\mu\text{m/s}$ a 500 $\mu\text{m/s}$.

El comportamiento a desgaste de las muestras depende de la velocidad de deformación debido a la naturaleza viscosa de los materiales en estudio, como se indicó anteriormente en el apartado 2.7.1 Ensayos de relajación con indentación en el capítulo 2. Por lo tanto, se obtienen típicamente materiales más rígidos y resistentes a partir de materiales viscoelásticos o viscoplásticos a medida que aumenta la velocidad de deformación. Así se observa una mejor respuesta mecánica frente al desgaste en los recubrimientos cuando se incrementa la velocidad de rayado. La segunda observación importante es que el tratamiento térmico E (durante 2 h a 125 °C + 1 h a 250 °C, ver Tabla 1) muestra un mejor comportamiento al desgaste. Hasta el momento este no era el procedimiento estándar para curar y vitrificar la pintura Pyromark. Debido a que se

evaluó el efecto de la carga de rayado y la velocidad sobre el desgaste, en la discusión solo se utilizan las tasas de desgaste de las pruebas realizadas a $1000 \mu\text{N}$ y $50 \mu\text{m s}^{-1}$.

Uno de los modelos más utilizados para explicar el desgaste abrasivo en polímeros (nótese que el rayado tiene una acción abrasiva sobre la muestra) fue desarrollado por Lancaster (1968). Ese modelo relaciona la tasa de desgaste, K , con las propiedades mecánicas macroscópicas de un polímero, como su resistencia máxima, σ_u , y la deformación hasta el fallo, ε_u , medidas a partir de una prueba de tracción convencional, como se indica en la ecuación

$$k = \frac{\alpha}{\sigma_u \varepsilon_u} \quad (\text{Ec.3. 2})$$

Donde α es una constante del material

Aunque la ecuación (Ec.3. 2) no se desarrolló para cuerpos elásticos, se puede realizar un análisis teórico si se observa una relación lineal entre la tensión y la deformación en el material. Con esta suposición, la ecuación anterior (Ec.3. 2) se puede reescribir como:

$$k = \frac{\alpha}{\sigma_u \varepsilon_u} = \alpha \frac{E}{\sigma_u^2} \rightarrow k \sim \beta \frac{E}{H^2} \rightarrow k \sim \frac{\beta}{\frac{H^2}{E}} \quad (\text{Ec.3. 3})$$

La tasa de desgaste se puede representar frente al módulo instantáneo y el módulo de equilibrio o asintótico como se ha hecho en la en la Figura 3. 9. En la primera gráfica se representa E_0 , y la segunda E_∞ frente a la tasa de desgaste, viéndose que no hay correlación entre ninguno de los módulos y la tasa de desgaste, lo que sugiere que la rigidez no es la propiedad clave, que controla el rendimiento de desgaste de los recubrimientos, por sí misma.

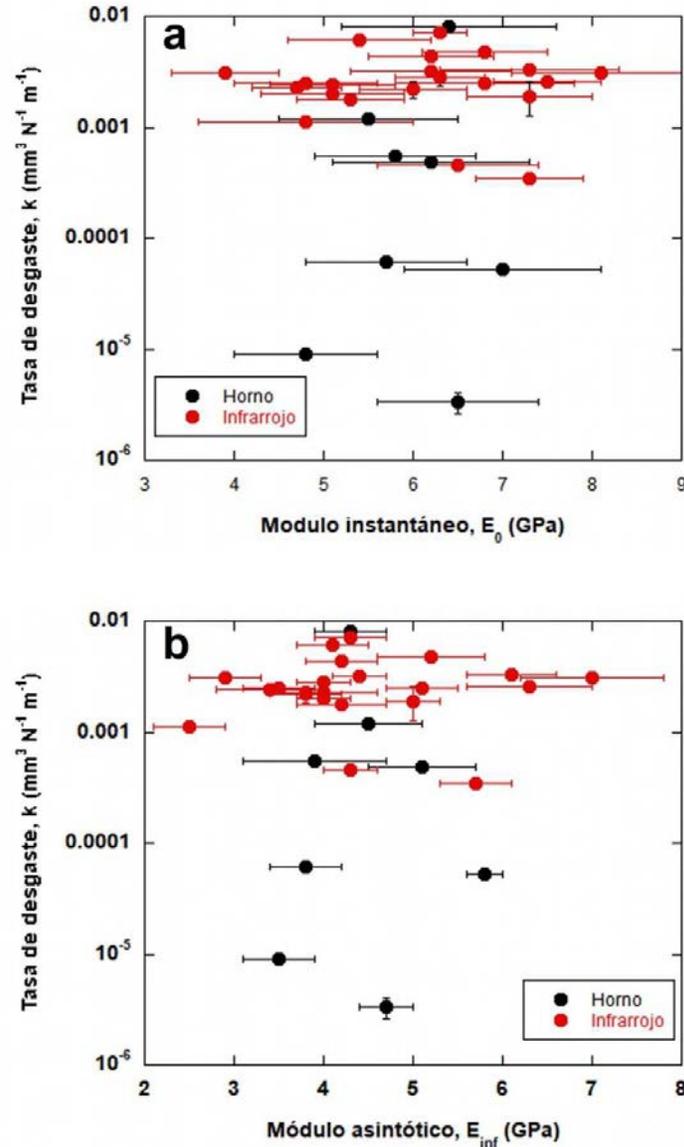


Figura 3. 9 (a) Tasa de desgaste frente al módulo instantáneo. E_0 . (b) Tasa de desgaste frente al módulo asintótico E_{∞} .

La ecuación (Ec.3. 3) es una expresión bien conocida en tribología. El término H^2/E representa la energía elástica almacenada en un material. A medida que aumenta la capacidad de un material para almacenar energía elástica, también aumenta su resistencia al desgaste. Para los recubrimientos de Pyromark con distinto curado y vitrificado, fabricados en este trabajo, la linealidad entre esfuerzos y deformaciones no es una hipótesis aceptable para el comportamiento global debido a la naturaleza viscosa de estos. Sin embargo, cuando se logra la relajación total en el material, esta relación lineal puede aproximarse al comportamiento de un sólido elástico, y la ecuación (Ec.3. 3) es aplicable. La variación de H_{∞}^2/E_{∞} en términos de la temperatura de transición vítrea se muestra en la parte superior de la Figura 3. 10. Se observa un máximo en el gráfico para una muestra particular centrada en aproximadamente un valor de T_g de 25°C , correspondiente al tratamiento E. Además, todas las muestras parecen mostrar la

misma tendencia. Hay que tener en cuenta que la mayoría de las muestras tratadas con horno caen a la izquierda del máximo, lo que sugiere que están "poco curadas", dando lugar a un rendimiento mecánico deficiente. Por el contrario, todas las muestras tratadas con radiación infrarroja se sitúan a la derecha del máximo, lo que sugiere que estas muestras están "sobrecuradas", exhibiendo así un peor comportamiento mecánico.

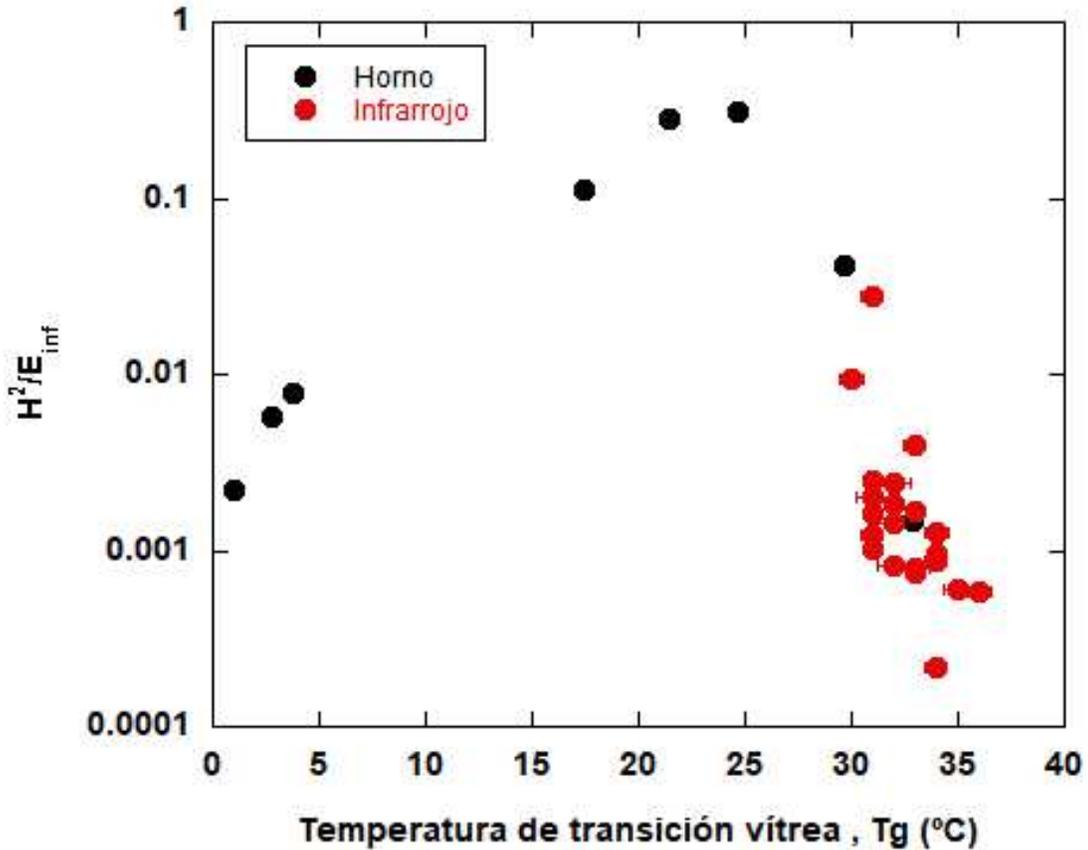


Figura 3. 10 H^2/E estimado en el punto de equilibrio (Para muestras completamente relajadas) frente a la temperatura de transición vítrea.

Se realiza la correlación de la tasa de desgaste frente a la temperatura de transición vítrea en la

Figura 3. 11. En este gráfico, hay un mínimo para la tasa de desgaste, y este está presente para los mismos valores de Tg. Esta observación es muy interesante porque sugiere que la tasa de desgaste depende de la capacidad del material para almacenar energía elástica después de la relajación, y a su vez, está controlada por la temperatura de transición vítrea seleccionada según el tratamiento utilizado (tiempo y temperatura) para consolidar el recubrimiento. Hay que considerar que, como se dijo antes, existe una relación entre la temperatura de transición vítrea y tiempo de relajación.

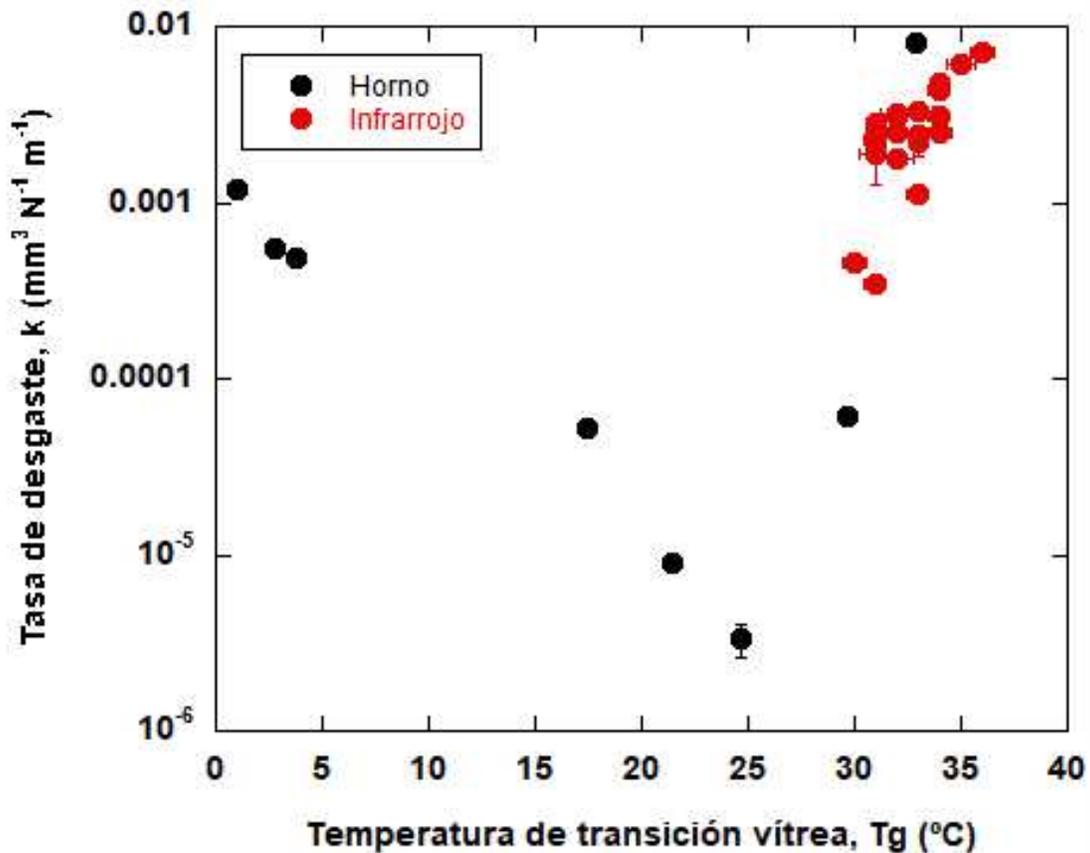


Figura 3.11 Tasa de desgaste estimada en el punto de equilibrio (para muestras completamente relajadas) frente a la temperatura de transición vítrea.

Teniendo en cuenta los datos dados en la Figura 3.10 y la

Figura 3.11, las relaciones explícitas pueden derivarse introduciendo la relación H_{∞}^2/E_{∞} , como se muestra en la siguiente gráfica de la Figura 3.12, donde H_{∞}^2/E_{∞} se representa en función de los tiempos de relajación a corto y largo plazo. Se logra observar nuevamente un máximo para ambas tendencias, lo que enfatiza que la resistencia al desgaste de las muestras está controlada por la respuesta dependiente del tiempo que se puede ajustar seleccionando los procedimientos adecuados de curado y vitrificación.

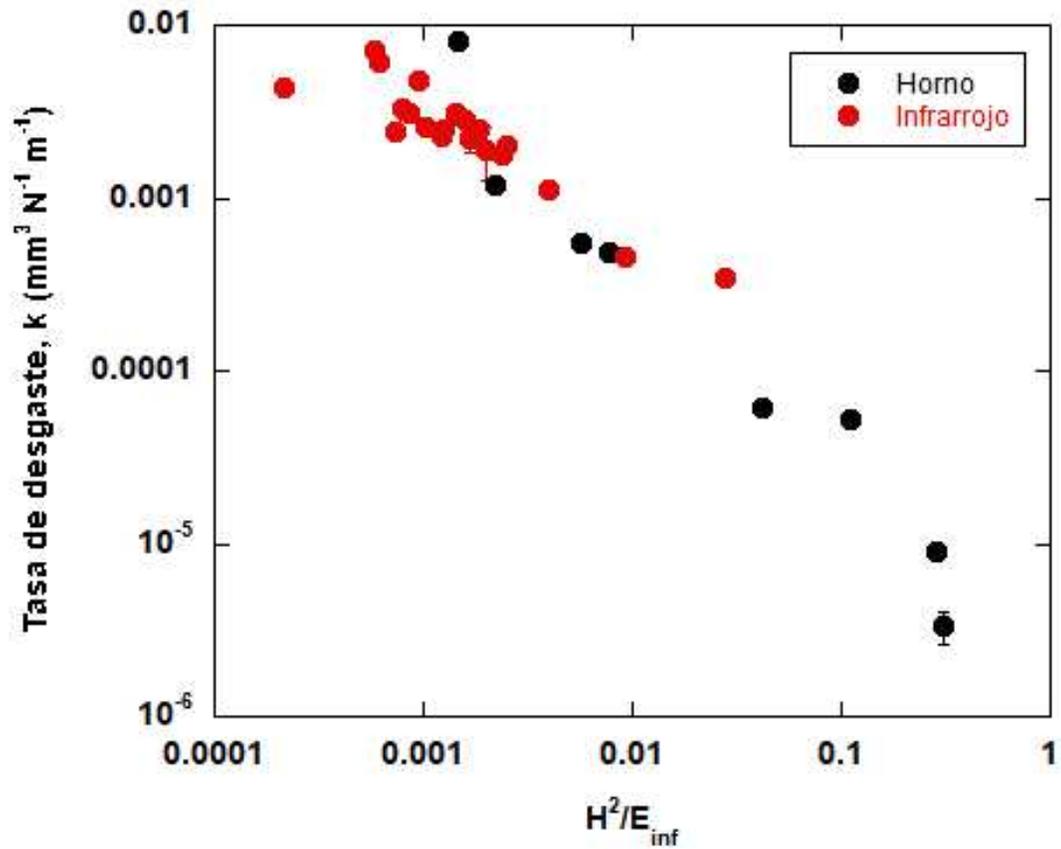


Figura 3. 12 H²/E estimado en el punto de equilibrio (para muestras completamente relajadas frente a los tiempos característicos de relajación (corto y largo). Para poder incluir ambos tiempos en el mismo gráfico se ha cortado el eje de ordenadas.

Finalmente, la tasa de desgaste se representa frente a H_∞²/E_∞ en la Figura 3. 13. Poniendo de relieve que, a pesar del procedimiento de polimerización térmica, todas las muestras mostraron la misma tendencia, cuanto mayor sea H_∞²/E_∞, menor es la tasa de desgaste.

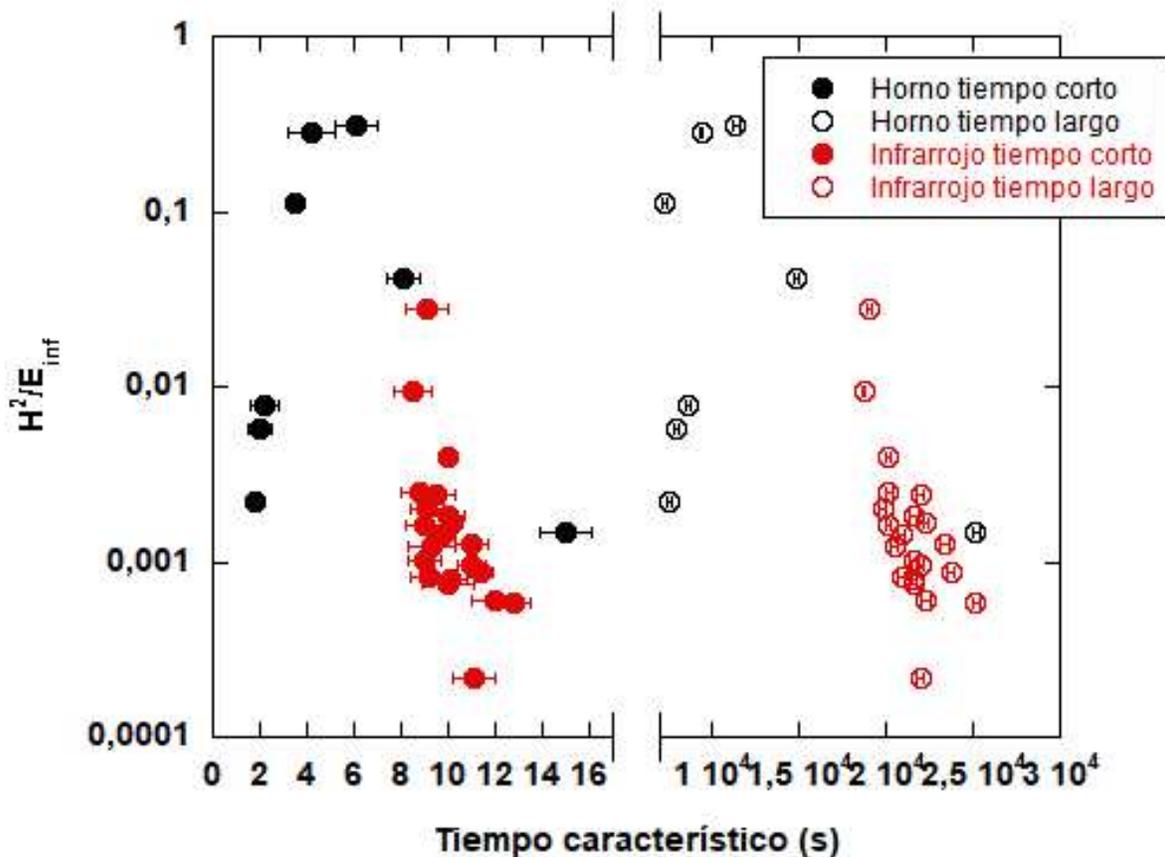


Figura 3. 13 Tasa de desgaste frente a H^2/E_{∞} , estimados en el punto de equilibrio (muestras completamente relajadas)

Con la batería de ensayos y análisis anteriores se muestra que la durabilidad de Pyromark está fuertemente controlada por propiedades dependientes del tiempo, como los tiempos de relajación. Se ha establecido una relación experimental entre los tiempos de relajación, la tasa de desgaste, la relación H_{∞}^2/E_{∞} y la temperatura de transición vítrea. Se ha visto como la temperatura de transición vítrea y los tiempos de relajación pueden controlarse mediante una selección adecuada del procedimiento de consolidación inicial, con estas relaciones se puede obtener una información cualitativa del comportamiento mecánico del recubrimiento depositado y consolidado y, por lo tanto, la durabilidad del revestimiento de pintura se puede optimizar controlando los métodos iniciales de curado y vitrificación. También estos análisis permiten elegir el mejor tratamiento térmico para la pintura de Pyromark, el tratamiento E Tabla 3. 1 curándolo durante 2 h a 125 °C seguido de vitrificación durante 1 h a 250 °C.

A partir de este punto las muestras ensayadas se han curado y vitrificado siguiendo el tratamiento E, que ha demostrado las mejores propiedades mecánicas. Una vez cumplido el objetivo de optimización del procesado del recubrimiento para los receptores se estudiará la durabilidad de este así fabricado.

3.2 ANÁLISIS DE LA DURABILIDAD DEL RECUBRIMIENTO

Los recubrimientos fabricados según el tratamiento E, una hora de curado a 125°C y dos horas de vitrificado a 250 °C. Se han sometido a diversos tratamientos térmicos para estudiar su comportamiento a lo largo del tiempo. Estos tratamientos térmicos se han realizado con y sin radiación concentrada. Para evaluar la durabilidad se han cuantificado las propiedades funcionales de absorptividad y emisividad, de manera directa o indirecta, tal y como se explica en el capítulo 2 punto 2.5 Caracterización óptica de los recubrimientos, con los equipos de espectrofotometría o con el análisis de imagen, cuando no se pueden usar dichos equipos. También se ha visto cómo afectan los tratamientos de envejecimiento a la microestructura del recubrimiento.

3.2.1 Tratamientos térmicos sin radiación concentrada en laboratorio.

3.2.1.1 Tratamientos isoterms

Los tratamientos isoterms como se explicó en el capítulo de técnicas experimentales se realizaron a 650 °C y 750 °C para las muestras depositas sobre Haynes 617. Para las muestras depositas sobre T91 se realizaron los tratamientos a 520 °C y 640 °C.

En las muestras ensayadas a 650 °C no hay variación tras 24 h. Para las muestras expuestas a 750 °C durante 24h, se observa una delaminación de la pintura, muy puntual. Para estimar las propiedades la absorptividad se ha realizado un análisis de imagen (Figura 3. 14) tal y como se explica en la sección 2.5.3 Análisis de imagen del capítulo 2. Se ha cuantificado el área recubierta por el recubrimiento y el área que deja el sustrato al descubierto. Tabla 3. 6



Figura 3. 14 Ejemplo de muestra tratada a 750 °C durante 24h. A la izquierda se ve la probeta extraída del horno y a la derecha la imagen tratada para cuantificar el área recubierta y el área de sustrato.

Tabla 3. 6 Media del porcentaje de área recubierta y propiedades ópticas calculadas para las muestras ensayadas a 750 °C.

Tratamiento	Muestra	% Área recubierta	α (%)	ϵ (700 °C)
750 °C 1h	1	95.9	96.0	92.9
	2	96.4	96.1	92.9

Aunque estas pruebas como es conocido no son representativas de las condiciones de trabajo reales de las plantas de concentración, sí que pueden orientar como criterio inicial de máxima temperatura de servicio. Al comenzar la delaminación

tras 24 horas no se consideró el repetir las pruebas a temperaturas mayores. Estudios de laboratorio previos [3] han demostrado que el envejecimiento a temperaturas más altas ($\geq 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) provoca disminuciones significativas (varios puntos porcentuales) de la absorción solar en unos pocos días. A $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ e inferiores, la absorción solar no disminuyó apreciablemente después de varios miles de horas de tratamiento térmico. Se suponía que la rugosidad ayudaría a mejorar la adherencia de Pyromark al sustrato[4]. Sin embargo, como se muestra en la Figura 3. 14Figura 3. 14 Ejemplo de muestra tratada a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24h. A la izquierda se ve la probeta extraída del horno y a la derecha la imagen tratada para cuantificar el área recubierta y el área de sustrato., había muchas áreas pequeñas en las que se había quitado el revestimiento. El recubrimiento de Pyromark se delamina tanto si la superficie es lisa o rugosa.

Para el caso de la aleación del sistema T91-Pyromark, se estudiaron tres tiempos de exposición (72 h, 168 h y 360 h) y dos temperaturas ($520\text{ }^{\circ}\text{C}$, $640\text{ }^{\circ}\text{C}$) cada uno, las temperaturas como se dijo anteriormente son las máximas temperaturas para receptores que no usan aleaciones de Ni, receptores de vapor saturado y sobrecalentado.

Cuando se miden la absortividad y la emisividad, los valores se mantienen prácticamente constantes para las dos temperaturas de ensayo. (Tabla 3. 7)

Tabla 3. 7 Absortancia solar y emisividad a 700°C de las probetas tratadas

		72 h	168 h	360 h
Oxidación $520\text{ }^{\circ}\text{C}$	α	98.0	97.8	98.0
	ϵ	93.6	93.4	94.1
Oxidación $640\text{ }^{\circ}\text{C}$	α	97.6	97.1	97.7
	ϵ	93.2	91.6	94.2

Los resultados de la Tabla 3. 7 muestran que la absortancia no varía a medida que aumenta el tiempo de oxidación, y los valores muy altos se deben al efecto de “recocido” de Pyromark. Las superficies no presentaron desprendimientos de pintura y las medidas se realizaron directamente con el equipo Perking Elmer, descrito en la Sección 2.5.1. Los valores de α alcanzados tras los tratamientos térmicos fueron iguales a los obtenidos antes por Nelson et al [5] donde las muestras se curan a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ y vitrifican a $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tras la exposición a $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 140 h, los valores de α aumentaron hasta alcanzar un máximo de 97,3%.

Las superficies tras los tratamientos térmicos se evaluaron mediante SEM, como se muestra en la Figura 3. 15. La superficie apareció agrietada y el número de grietas aumenta con la temperatura y el tiempo de exposición. El aspecto de la superficie fue similar a las muestras sin tratar que presentó Torres en su trabajo [6], donde la vitrificación se realizó a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante la producción del recubrimiento, sin embargo, aquel trabajo no analizó la evolución de los recubrimientos con tiempos más largos de exposición a temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Noč et al, [7] recogen el fenómeno inverso (disminución de la longitud de la grieta) en muestras con sustrato Haynes y pintura tipo industrial, poniendo de relieve la densificación del recubrimiento, en nuestro caso, el efecto de desajuste, o el crecimiento de óxido, parece ser mayor que la densificación.

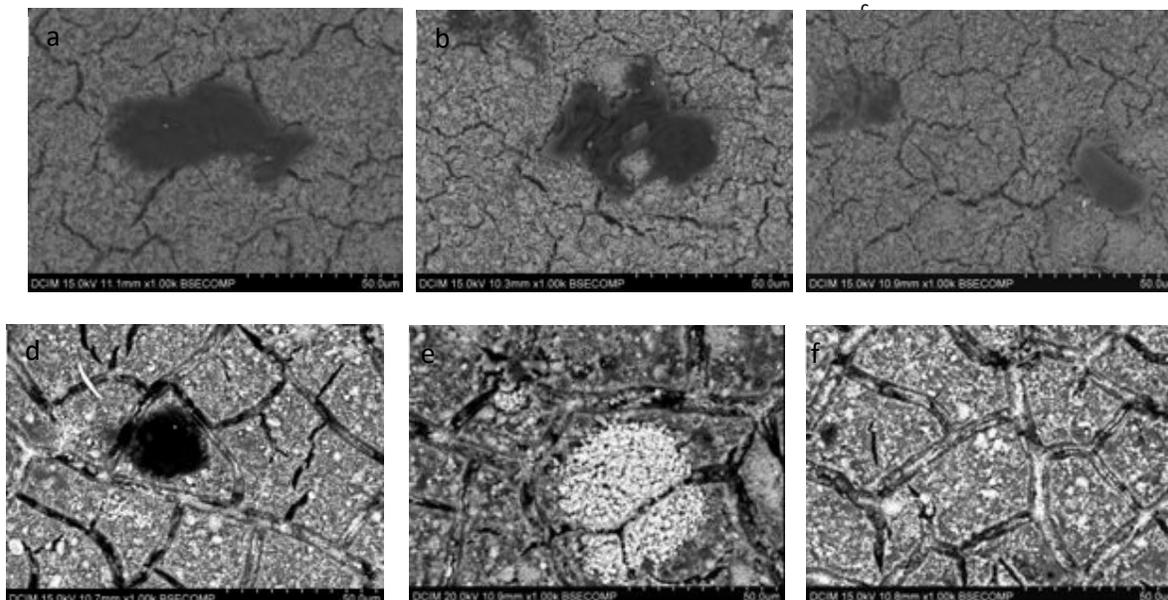


Figura 3. 15 Imágenes BSE del recubrimiento Pyromark sobre T91 después de los ensayos a diferentes tiempos de exposición a) 72 h, b) 168 h, y c) 360 h para temperaturas de 520°C y d)72h, e), 168h y f) 360h horas a temperaturas de 640 °C.

Para estas muestras también se hicieron cortes transversales que permitieron ver la evolución del espesor de la capa de pintura con el tiempo de exposición de las muestras depositadas sobre T91 y expuestas a 520 °C (Figura 3. 16). En estos cortes se observa cómo la capa de óxido aumenta con el tiempo de exposición alcanzando las 5 μm tras 360 h de tratamiento. También en las micrografías se puede ver en ciertas zonas como la pintura ha reducido de espesor considerablemente y es clara la aparición de grietas en la pintura incluso para las primeras 72 h de exposición.

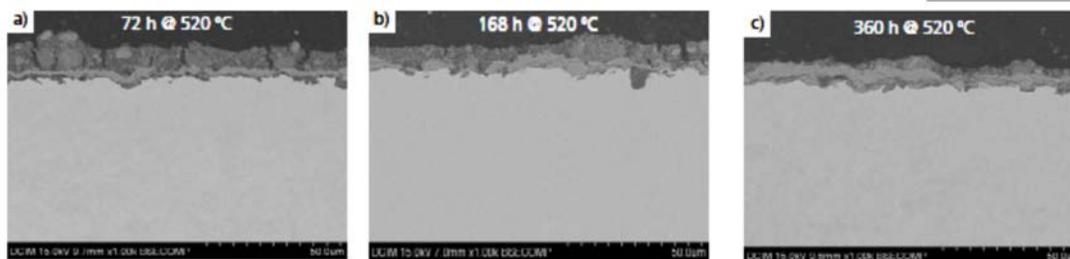


Figura 3. 16 Micrografías SEM del corte longitudinal del Pyromark después de los ensayos prueba de tratamiento isoterma a) 72h, b) 168 h y c) 360 y 520°C.

El estudio de la capa de óxido se realizó mediante XRD identificando los óxidos como Fe_2O_3 (Figura 3. 17). Los patrones de difracción incluyen los resultados para los tres tiempos de exposición a 520 °C. En todos ellos se observaron picos de ferrita provenientes del sustrato, fases cristalinas de la pintura y óxido de hierro Fe_2O_3 formado durante la oxidación. No hubo diferencias significativas entre los resultados para los valores de los tres tiempos de exposición, excepto por un incremento de la señal

correspondiente al Fe_2O_3 al aumentar el tiempo de oxidación indicando una mayor cantidad de óxido de hierro.

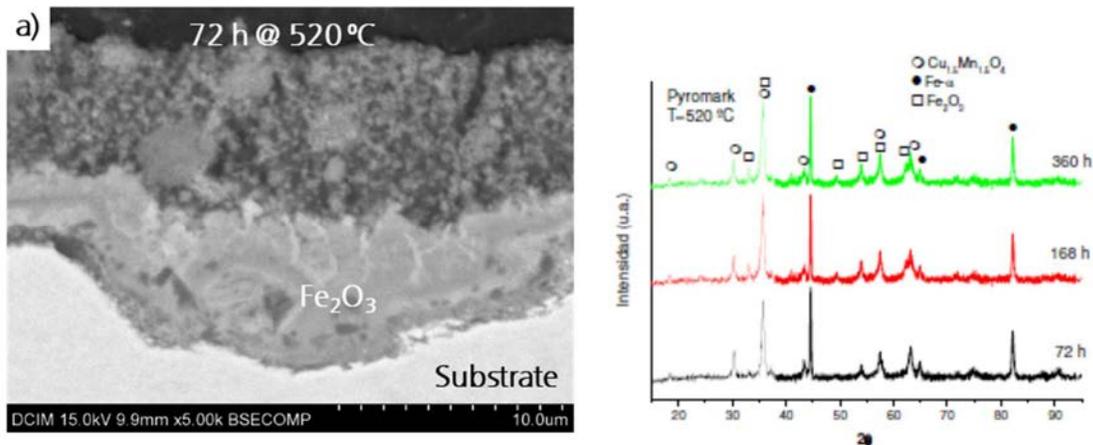


Figura 3. 17 a) Imagen en contraste de BSE del corte transversal del recubrimiento de Pyromark, después de un ciclo isoterma a 520 °C y tras 72 h de exposición a dicha temperatura. b) Análisis XRD del sistema después de ciclos isoterms a 520 °C durante 72 h, 168 h y 360h.

Aunque la capacidad de absorción de la capa de Pyromark no se ha degradado como indican los valores de la Tabla 3. 7, las grietas presentes en la superficie parecen permitir la oxidación del sustrato. El crecimiento de esta capa de óxido puede llegar a eliminar la capa de pintura que recubre el sustrato.

3.2.1.2 Ensayos de ciclado

Los tratamientos térmicos de ciclado donde las muestras se sometieron a una temperatura de 650°C ó 750 °C durante un tiempo de 2h con rampas iguales de calentamiento y enfriamiento hasta 300 °C sobre Haynes dieron como resultados los siguientes registros de absorción y emisividad. Las muestras se evaluaron cada 10 ciclos hasta los 50, ya a partir de este ciclo se midieron cada 50, hasta completar 300 ciclos.

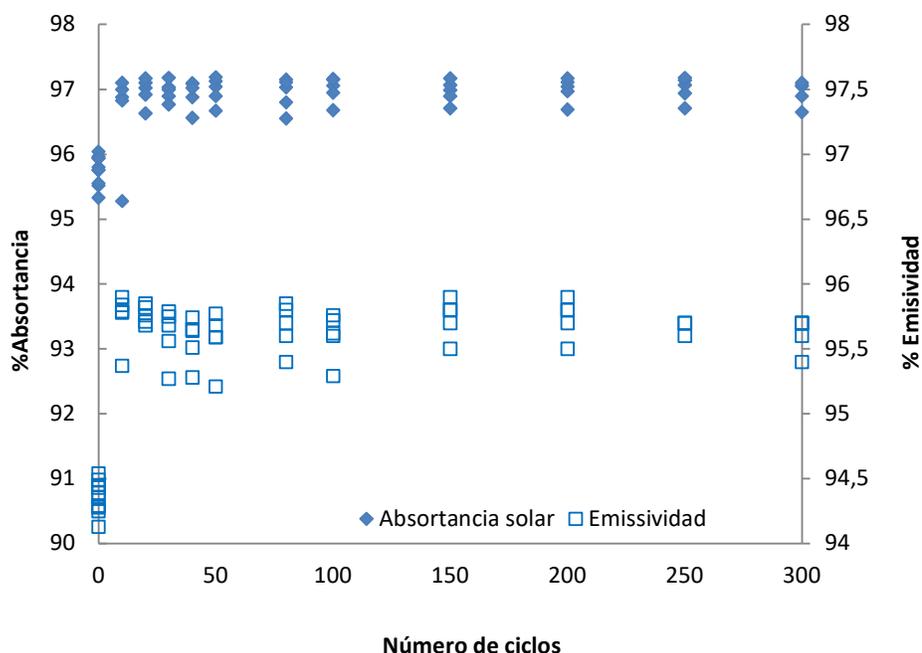


Figura 3. 18 Propiedades ópticas del Pyromark depositado sobre Haynes durante el ciclado a 650 °C y velocidades de enfriamiento y calentamiento de 10°C/min.

Como se muestra en la gráfica (Figura 3. 18), las propiedades ópticas no variaron con el número de ciclos. La capacidad de absorción de todas las muestras de Pyromark aumentó inicialmente tras exponerlas a altas temperaturas. Tras dicho incremento de absorción y emisividad, los valores ópticos se mantuvieron. Los resultados estadísticos de las propiedades de las cinco muestras se enumeran en la siguiente Tabla 3. 8. La evolución de la absorción observada fue similar a la encontrada en los tratamientos isotérmicos. Podemos ver como los tiempos de exposición a altas temperaturas promueven efectos similares independientemente de los choques térmicos.

Para poder evaluar el efecto del incremento de la temperatura y la velocidad de enfriamiento y calentamiento en las propiedades ópticas del recubrimiento se realizaron baterías de ensayos de ciclos térmicos con temperatura máxima de 750 °C durante 2h y un enfriamiento a velocidad controlada hasta 300 °C, las velocidades con incremento de temperatura de 10 °C/min y 50 °C/min.

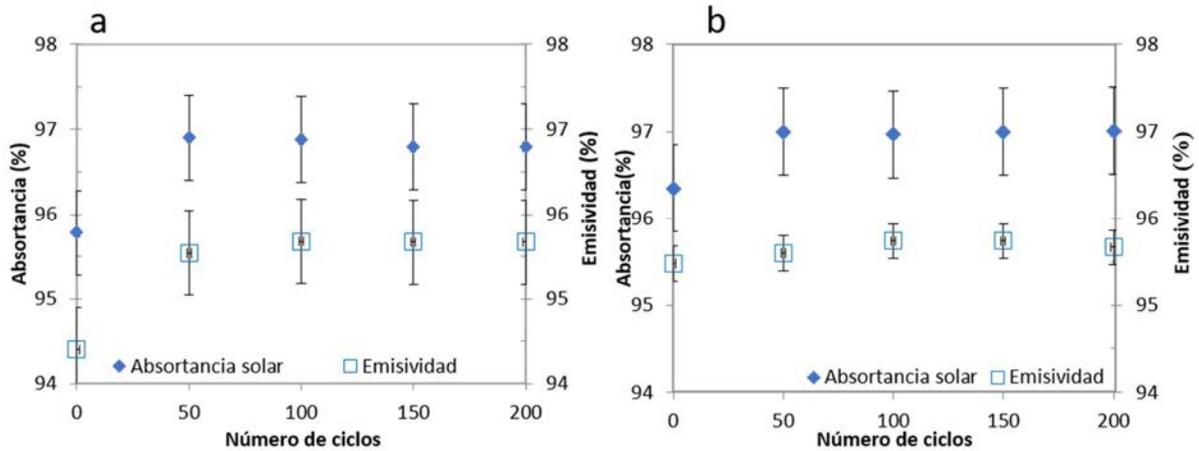


Figura 3. 19 Propiedades ópticas de Pyromark después de 200 ciclos entre 300°C y 750°C con rampas de calentamiento y enfriamiento 50°C/min (a) y 10°C/min (b).

En la superficie de las muestras sometidas a calentamientos de 50 °C/min Se observó una ligera degradación inicial. El aspecto es similar al que se muestra en la Figura 3. 14 donde se observaron algunas manchas del sustrato al descubierto y en los bordes ya se observa una estructura de grietas (Figura 3. 20) Por lo tanto, se infiere que la velocidad de calentamiento o enfriamiento juega un papel importante en la integridad y adhesión del recubrimiento al sustrato. [6](Incluir referencia). Es probable que la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento tuviera un mayor efecto a altas temperaturas y, por lo tanto, resultara en esta delaminación inicial. Ante estos resultados, en el caso de la aplicación industrial en receptores de torre recubiertos con Pyromark, no se recomendarían velocidades máximas de calentamiento/enfriamientos superiores a 20 °C/min, con el objetivo de preservar la adherencia del recubrimiento al sustrato, y prolongar su vida útil.



Figura 3. 20 a) Superficie de la pintura después de 200 ciclos (T max de 750 °C y T min de 300 °C con velocidades de enfriamiento y calentamiento 50 °C/min. b) Detalle.

Los resultados del análisis XRD en la Figura 3. 21 muestran una estructura cristalina. Esto indica que las muestras analizadas a 750 °C se delaminaron parcialmente y no sufrieron amorfización. No hubo variación significativa entre los patrones XRD de la muestra inicial y aquellos de las muestras que se sometieron a tratamiento térmico y

mostraron adherencia deficiente. Es probable que la variación en el patrón de la muestra analizada a 750 °C sea el resultado de la formación de más óxidos metálicos favorecidos por la alta temperatura en el sustrato. Los átomos de Ni o Cr podrían difundirse desde el sustrato y oxidarse transfiriéndose a la intercara del recubrimiento o a la capa de recubrimiento. Ya demostrado [7] mediante calentamiento isotérmico con sustratos de Ni. La falta de adherencia en este caso es la causa de la degradación del recubrimiento, no hay cambios en la composición de la pintura y el sustrato no se ve afectado por las elevadas temperaturas y la exposición al ambiente.

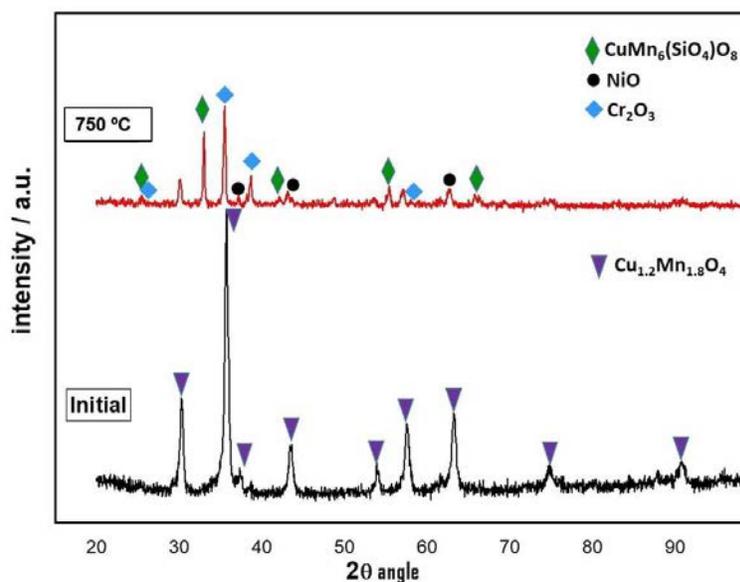


Figura 3. 21 XRD del Pyromark depositado en Haynes después de 200 ciclos (750 °C -300 °C) a velocidades de enfriamiento y calentamiento 10 °C/min.

2.7.1.2 Choques térmicos en muestras con sustrato de aleación Ni. (Haynes)

Como se ha comentado con anterioridad, la necesidad de buscar ciertos ensayos que cumplan con los requisitos de tiempo y temperatura para conseguir obtener en laboratorio unos resultados que anticipen el envejecimiento y desarrollo funcional de los recubrimientos utilizados en los receptores ha llevado a el diseño de estas pruebas de choque térmico. Se realizaron una serie de ensayos de choque térmico para determinar si la absorción cambia bajo estas condiciones más agresivas y si la integridad del recubrimiento se mantiene, como se explica en el Capítulo 2 punto 2.3.3. Todas las probetas se evaluaron cada 1000 ciclos y en algunos casos cada 500 ciclos.

La absorción de las muestras de Pyromark depositadas sobre Haynes (Figura 3. 22) aumentó en los primeros 1000 ciclos. Un resultado similar al observado en los ensayos de ciclado térmico, este hecho se atribuye a de recocido de la pintura.[6] Para temperaturas bajas e intermedias, la absorción se mantuvo casi constante cuando se completaron 3000 o 4000 ciclos, considerando la dispersión de las medidas. Con estos datos podemos comprobar como el fenómeno de recocido se produce por exposición a la temperatura independientemente de si es continuo el tiempo de exposición o si es a intervalos, como en este caso. El ciclado termina cuando las muestras empiezan a presentar un deterioro superficial que no permite realizar las medidas de absorción.

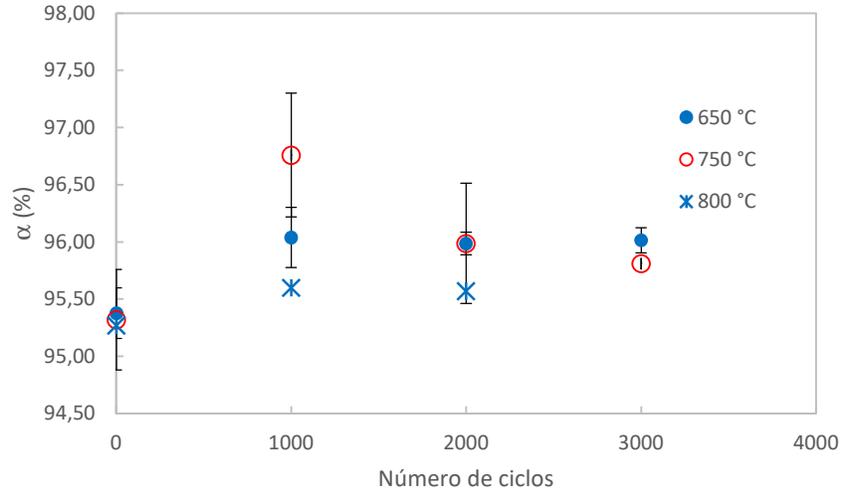


Figura 3. 22 Variación de las propiedades ópticas del Pyromark frente al número de ciclos para choques térmicos desde 650°C, 750°C y 800°C.

La superficie de las muestras se caracterizó, al igual que la absorptancia, cada 1000 ciclos. Las micrográficas ópticas obtenidas y presentadas en la Figura 3. 23 muestran un patrón de grietas similar en todos los experimentos. El área rodeada por las grietas disminuyó a medida que aumentaba el número de ciclos. Este fenómeno se observó en todas las muestras ensayadas.

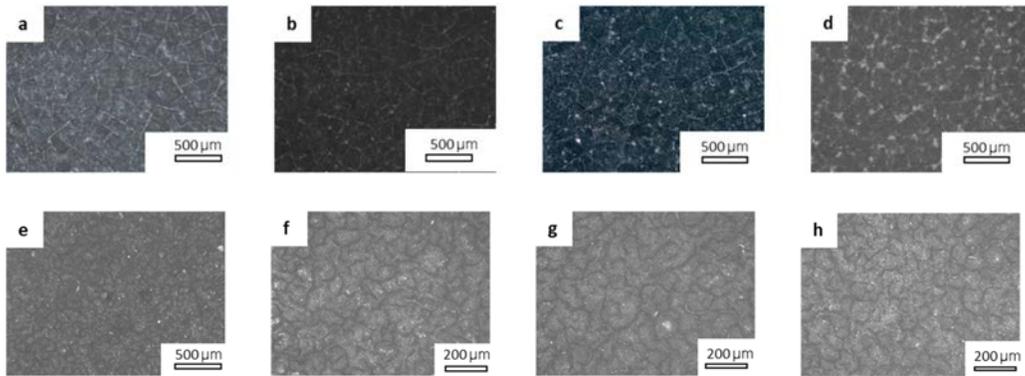


Figura 3. 23 Imágenes de la superficie expuesta de la capa de pintura tras los ensayos de ciclado. a) a d) probetas ensayadas con una temperatura máxima de 650 °C a) 500 ciclos a 650 °C, b) 1000 ciclos a 650 °C, c) 3000 ciclos a 650 °C, y d) 4000 ciclos a 650 °C, e) 500 ciclos a 800 °C, f) 500 ciclos a 800 °C, g) 100 ciclos a 800 °C y h) 2000 ciclos a 800 °C.

Las áreas se midieron mediante análisis de imagen, y los resultados para 650 °C y 800 °C se presentan en la Tabla 3. 8. El área disminuyó a medida que aumentaba el número de ciclos. Para el ensayo en el que la temperatura de permanencia fue de 800 °C, los valores de área promedio fueron menores que los medios para las muestras analizadas a 650 °C durante el mismo número de ciclos. Esto indica que queda menos superficie de pintura sobre el acero, y por tanto, que las condiciones de enfriamiento

más severas (mayor velocidad de enfriamiento) producen una mayor degradación de la capa de la pintura.

Tabla 3. 8 Tamaño medio del área rodeada por las grietas de las muestras cicladas a 650°C y 800°C.

Número de ciclos	1000	2000	2500	3000	4000
nm^2 a $T_{max} = 650\text{ °C}$	46 ± 6	22 ± 2	16 ± 4	12 ± 3	13 ± 3
nm^2 a $T_{max} = 800\text{ °C}$	13 ± 9	10 ± 6	6 ± 3		

Los resultados presentados en la

Tabla 3. 8, muestran una clara correlación entre el área rodeada por las grietas y el choque térmico en muestras sin daño previo por curado o vitrificación. Al aumentar el choque térmico, también aumenta el efecto de desajuste, lo que genera más discontinuidades en la pintura.

La superficie de las muestras que han sufrido choque térmico como se ha visto en la Figura 3. 23 presentan grietas y un aspecto similar a las superficies vitrificadas. La pintura se encuentra, completamente agrietada. Además, al aumentar el número de ciclos, las grietas van creciendo hasta llenar la capa del recubrimiento, dejando pequeñas áreas de pintura a modo de “islas” entre grietas y zonas donde la pintura ha desaparecido, zonas decapadas. Esto indica un fenómeno de desajuste del coeficiente de expansión térmica como principal mecanismo de degradación de la pintura. [6,7]. La imposibilidad de adaptar el coeficiente de dilatación entre el metal y la capa de silicona de Pyromark, durante los choques térmicos, genera estas fallas en el recubrimiento. Durante el proceso de ciclado térmico cada ciclo produce la aparición de nuevas grietas en las áreas que ya estaban rodeadas por grietas. Las grietas continuaron progresando y creciendo, y aparecieron otras nuevas. Esto hizo que las superficies de pintura continua se hicieran más pequeñas y eventualmente se despegaran, dejando así áreas de metal base desnudo, lo que provoca una absorción más baja. La Figura 3. 24 muestra imágenes obtenidas en el SEM donde grietas anchas delimitan áreas pintadas y otras más pequeñas comienzan a crecer (estas progresan durante los ciclos posteriores). Noê et al[7] analizaron la longitud y el ancho de las grietas observadas en un recubrimiento de alta absorción solar (High Solar Absortance HSA) de grado industrial después de ensayos isotérmicos y cíclicos. En su estudio la longitud de la fisura aumentó después de los choques térmicos, pero no indican las condiciones iniciales de las muestras. Estudios más recientes, como el realizado por Torres et al [6], evaluaron el ancho de la fisura en función del tipo de ciclo. Sin embargo, ese análisis no pudo establecer una relación clara entre la morfología de la fisura y el proceso de envejecimiento, debido al daño inicial inducido en las muestras por el curado y la vitrificación, realizados a 900 °C.

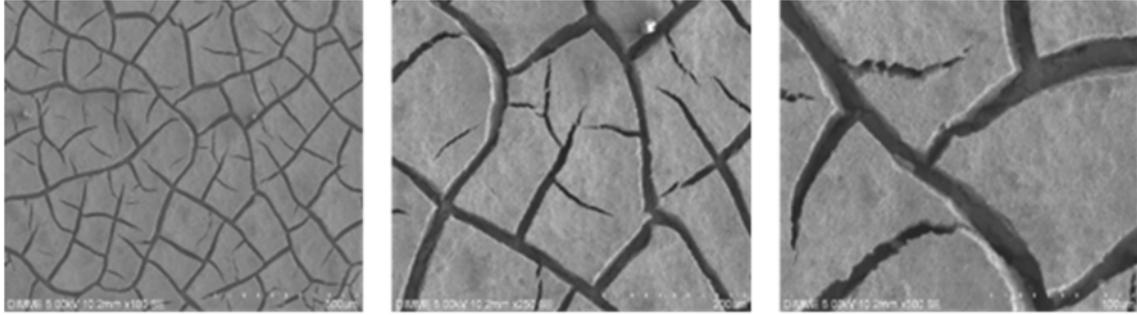


Figura 3. 24 Imágenes SEM de muestras cicladas 100 veces a 600 °C. Las nuevas grietas progresan hacia el interior de la zona pintada.

2.7.1.3 Choques térmicos con sustrato de aleaciones de acero (T91).

La influencia de los óxidos formados en el sustrato se estudió de acuerdo con los resultados de los ensayos isoterms, donde la morfología de la superficie mostró degradación, aunque una disminución marginal en la absorbancia. Los fenómenos de oxidación, que pueden diferir según el sustrato, se estudiaron utilizando probetas de acero T91, para este conjunto de ensayos. Las temperaturas seleccionadas se utilizan con frecuencia en la tecnología de concentración solar, como se explica en la descripción de la tecnología de torre Capítulo 1, y se resume en la Tabla 1.1 del mismo capítulo. Esta aleación es un sustrato con un coeficiente de dilatación térmica diferente al de la aleación Haynes utilizada en ensayos anteriores.

Los ciclos se realizaron con temperaturas máximas de 520 °C y 640 °C similares a las utilizadas en los ensayos isoterms, manteniendo la temperatura máxima del ciclo durante 30 minutos. La temperatura mínima del ciclo era 200 °C, lo que da incrementos de temperatura de 320 °C y 440 °C respectivamente repitiéndose durante 300 ciclos. Finalizado el ensayo se mide la absorbancia, los resultados se recogen en la Tabla 3. 9 donde se puede observar que el valor de absorbancia no varía, aunque el incremento de temperatura aumente. Los valores iniciales promedio de las propiedades ópticas para las probetas tras el pintado, curado y vitrificado es de 95.8% para α_s y de 94.4 % para ϵ a 700°C.

Tabla 3. 9 Valores medios para la absorbancia y emisividad a 700°C de las muestras de Pyromark sobre sustrato T91, tras 300 ciclos con choque térmico.

Tras 300 ciclos	$\Delta T= 320^{\circ}\text{C}$	$\Delta T= 440^{\circ}\text{C}$
Absortancia α	96.7	96.2
Emitancia ϵ	91.01	91.75

Como se muestra en la Tabla 3. 9 la absorbancia y emitancia de Pyromark depositado sobre acero T91 no varió significativamente después de 300 ciclos con T máximas de 520 °C o 640 °C. Esto es similar a los resultados observados para las muestras depositadas sobre Haynes del apartado anterior donde tampoco las propiedades ópticas experimentaron una degradación significativa bajo tratamiento de choque térmico. La morfología superficial de la pintura se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 14). Las superficies exhibieron patrones de grietas típicos,

para las dos temperaturas, con mayor tamaño a la temperatura más alta y mayor choque térmico. La superficie presentó una mayor degradación que las superficies observadas tras los ensayos con temperaturas y sustratos idénticos. Se observa que la superficie muestra más grietas y áreas más pequeñas rodeadas de grietas. El aspecto es esponjoso típico de las superficies de óxido. Estos resultados, como los presentados previamente para el sustrato de Haynes, apuntan al efecto del desajuste entre el coeficiente de dilatación térmica del sustrato y la pintura Pyromark, para explicar el daño en el recubrimiento. En ambos sustratos se encontró un daño superficial similar, con mayor fisuración a medida que el choque térmico es más agresivo. Como se presentará en los párrafos siguientes, el efecto del tratamiento térmico sobre el sustrato se incrementará debido a la pérdida de integridad en el recubrimiento.

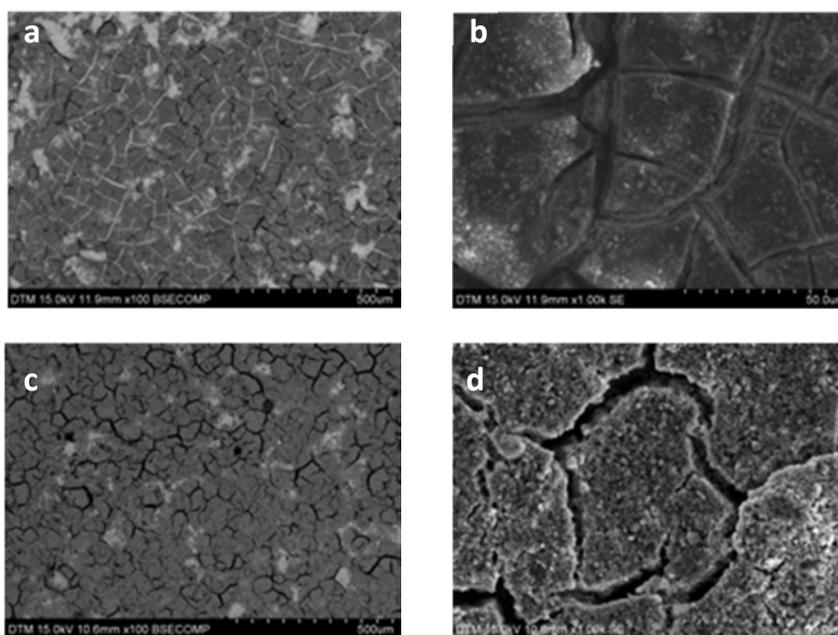


Figura 3. 25 Micrografías SEM de muestras cicladas con temperaturas máximas de 520 °C y 640 °C a) Imagen BSE correspondiente a la muestra ciclada con un máximo de 520 °C, b) Vista ampliada de la misma muestra. c) Imagen de BSE correspondiente a la muestra ciclada con temperatura máxima de 640 °C, d) Vista ampliada de la misma muestra.

Se prepararon secciones transversales en ambas condiciones para estudiar la interfase sustrato-revestimiento Figura 3. 26. Se vio el crecimiento de las grietas desde el recubrimiento hasta el sustrato. En ciertas áreas, el recubrimiento se desprendió quedando el sustrato expuesto al ambiente. También se observaron grietas longitudinales a las temperaturas más altas (Figura 3. 26 c) y d)). Estas grietas longitudinales facilitaron el desprendimiento del recubrimiento del sustrato y su

oxidación.

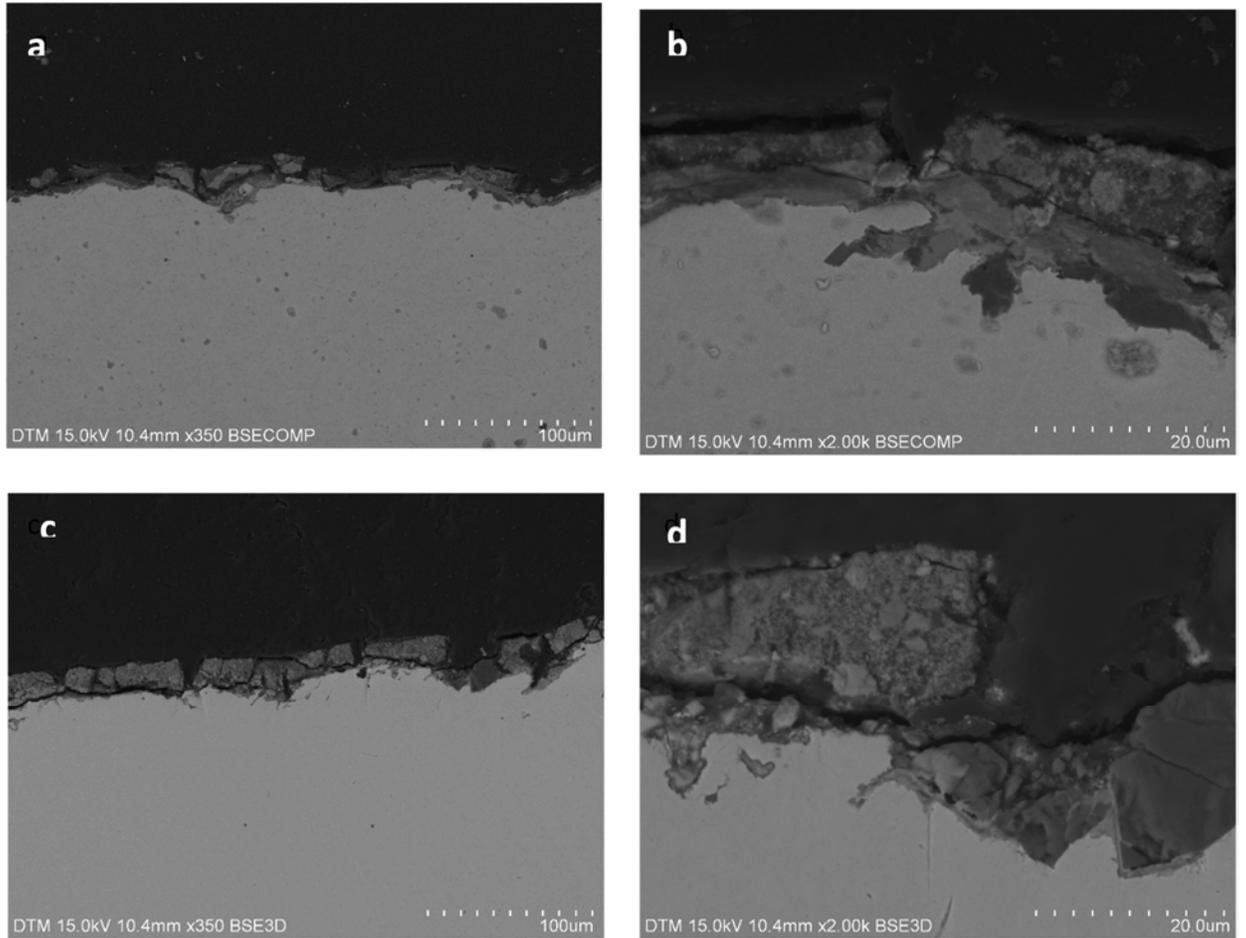


Figura 3. 26 Imágenes de SEM de las secciones longitudinales muestras cicladas a 520 °C a) y b) y a 640 °C c) y d).

La composición de los óxidos observados en la intercara se analizó mediante análisis de rayos X, encontrándose que eran óxidos de Fe formados por la oxidación del acero que configura el sustrato. La Figura 3. 27 muestra un mapa de composición, obtenido por microanálisis EDX, tras 300 ciclos térmicos con 520 °C de temperatura máxima.

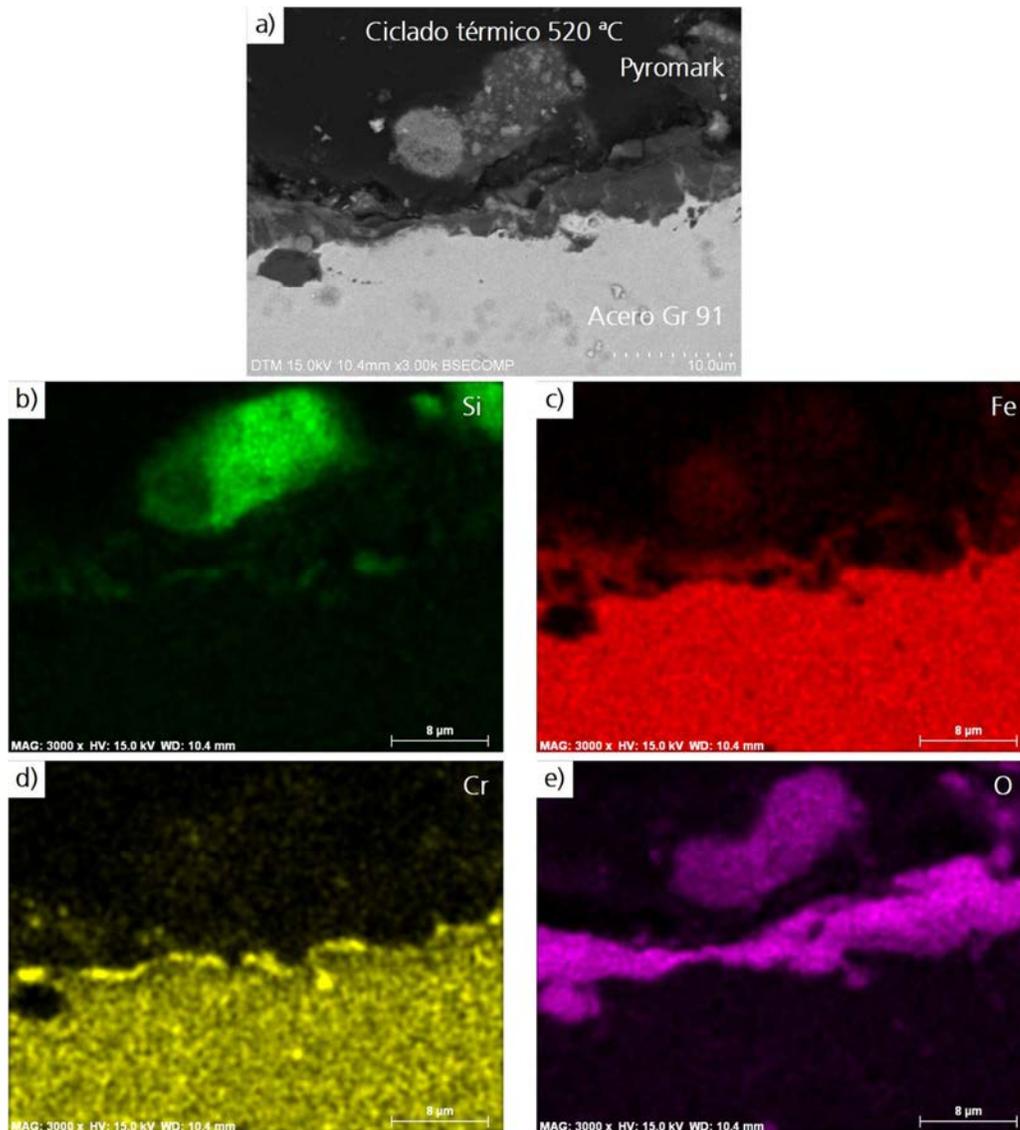


Figura 3. 27 Mapa de composición, obtenido por microanálisis EDX; de la intercara de los recubrimientos de pintura Pyromark con el sustrato tras 300 ciclos térmicos con temperatura máxima de 520 °C. a) Imagen en contraste de electrones retrodispersados. b) Imagen obtenida con la línea de emisión K_{α} del Si. c) Imagen obtenida con la línea de emisión K_{α} del Fe. d) Imagen obtenida con la línea de emisión K_{α} del Cr. e) Imagen obtenida con la línea de emisión K_{α} del O.

Finalmente, los óxidos formados se identificaron como Fe_2O_3 mediante XRD. El patrón de difracción presentado en la Figura 3. 28 incluye los resultados correspondientes a las dos situaciones estudiadas. Para las dos temperaturas se observan picos correspondientes a la ferrita- α del acero que constituye el sustrato, a las fases cristalinas que están presentes en la pintura y a los óxidos de hierro, Fe_2O_3 , que se forman durante el ciclado. No se observan diferencias importantes para los dos casos, salvo un ligero aumento de la señal correspondiente al Fe_2O_3 al aumentar la temperatura máxima del tratamiento, indicando un aumento en la proporción de óxido

de hierro. Esto puede ser debido a que mayor número de grietas y mayor tamaño de estas al aumentar las temperaturas de los tratamientos térmicos permitirían una mayor oxidación del sustrato por exponerse más superficie de este a la atmósfera.

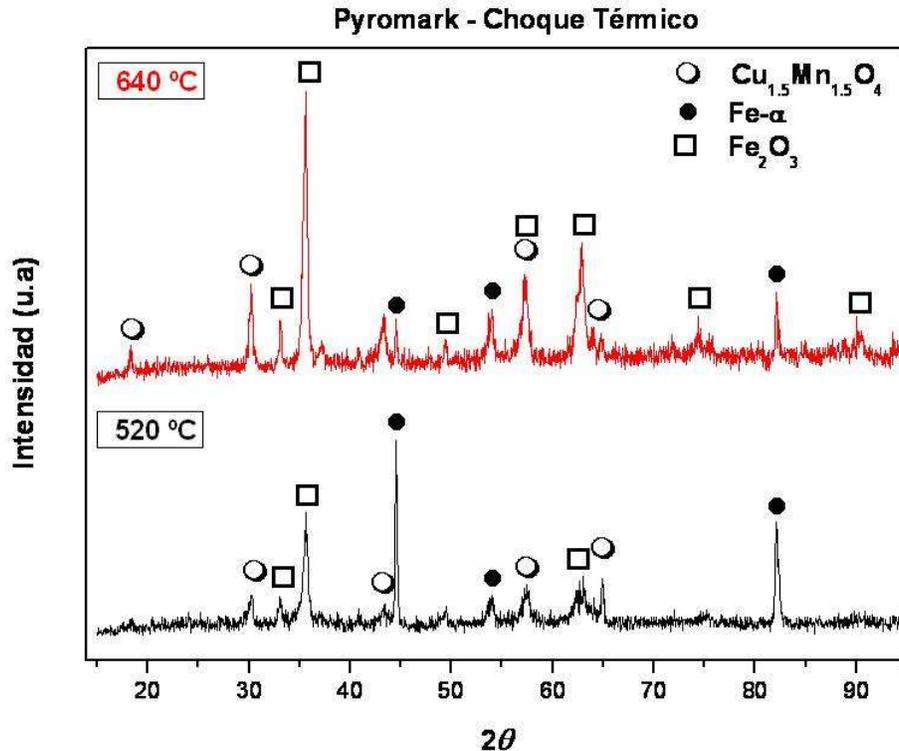


Figura 3. 28 Patrón de XRD correspondiente a la pintura Pyromark serie 2500 tras 300 ciclos térmicos con temperaturas máximas de 520 y 640 °C.

El ciclado térmico no reduce significativamente la absorción de la radiación solar medida, aun apareciendo estos óxidos provenientes del sustrato, se mantiene en torno al 96% incluso tras 300 ciclos con temperatura máxima de 640 °C, como se indicó al principio del epígrafe y puede verse en la Tabla 3. 10.

3.2.1 Ensayos con radiación concentrada

3.2.2.1 Ensayos con radiación solar.

Estos ensayos se realizaron en probetas de Haynes-617 recubierto con Pyromark curado y vitrificado con el tratamiento E tal y como se explica en el procedimiento experimental capítulo 2 (125°C, 1h para el curado y 250°C y 2h para el vitrificado). Los resultados de α_s y ϵ se recogen en la siguiente tabla (Tabla 3. 10).

Tabla 3. 10 Resultados de α y ϵ de las muestras expuestas a radiación solar concentrada.

Distancia muestra - lente (cm)	Concentración (Kw/m^2)	T pico ($^{\circ}\text{C}$)	Área recubierta (%)	α (%) calculada	ϵ (700 °C) (%)
70	840.7	1197	0	82.3	87.9

Distancia muestra - lente (cm)	Concentración (Kw/m ²)	T pico (°C)	Área recubierta (%)	α (%) calculada	ϵ (700 °C) (%)
80	695.9	1006	25	85.9	89.2
90	549.2	575	60	90.9	91.0
100	395.0	425	80	93.7	92.0
110	378.0	347	88	94.9	92.5
120	347.9	289	90	95.2	92.6
130	316.0	255	99	96.5	93.0
140	238.9	180	99	96.5	93.0

Para calcular los valores de α_s , los valores medios del porcentaje de área recubierta se calcularon a partir de al menos dos imágenes. La Figura 3. 29 muestra algunos ejemplos de las imágenes utilizadas, para el cálculo, como se explica en el capítulo de metodología.

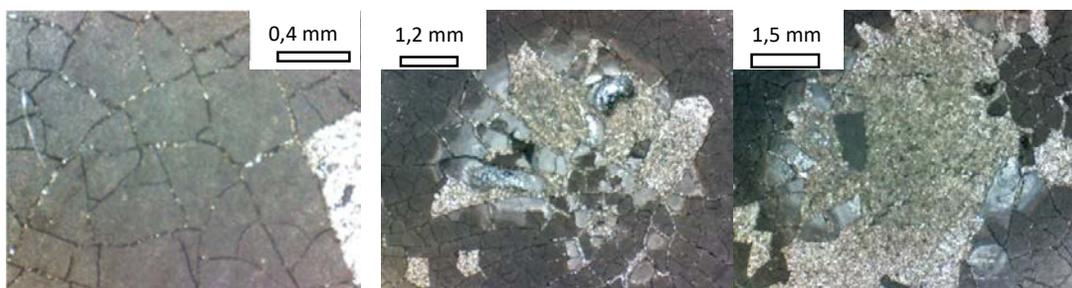


Figura 3. 29 Detalles de las superficies de las muestras realizadas con lupa digital (200x aumentos) a) 549 kW/m² b) 695 kW/m² c) 840 kW/m², las distintas escalas son debidas a la distinta ampliación digital.

Se observa que la capacidad de absorción disminuye del 96,6% al 85,6% a aproximadamente 700x soles, cuando el área que queda recubierta con Pyromark es del 23% aproximadamente. Hay que hacer notar que la capacidad de absorción del Haynes-617 oxidado es suficientemente alta para no disminuir drásticamente la capacidad de absorción de la muestra, incluso con un área recubierta tan pequeña. En general, la emisividad de un recubrimiento aumenta a medida que se degrada la muestra. En este caso, debido a que la emisividad del sustrato era menor que la del revestimiento, hubo una disminución neta de la emisividad. Esto afecta favorablemente a la eficiencia del receptor, aunque de manera menos significativa que la pérdida de eficiencia debida a la disminución de la absorción (López-Herraiz et al., 2017). Por lo tanto, en general, la eficiencia de un receptor revestido, Haynes oxidado, sería la más baja. Por otra parte, la operación con tubos no recubiertos con pintura podría resultar en una oxidación directa de los tubos dependiendo de la temperatura de operación y el material del receptor.

La prueba realizada es un ensayo en condiciones extremas para explorar los efectos de un choque térmico muy agresivo. Boubault et al, utilizando la instalación experimental de envejecimiento acelerado solar (Solar Ageing Accelerated Facility, SAAF) [8], realizaron pruebas con flujo solar altamente concentrado y concluyeron que la absorbancia disminuía cuando aumentaba la irradiancia media. La adherencia entre el recubrimiento y el sustrato resultó efectiva, se evaluó en esos ensayos a través del contacto térmico. Los flujos concentrados fueron 104, 173, 346 kW/m² y la temperatura

máxima fue de 773,85 °C y la mínima fue inferior a 250 °C, pero no se mencionó el tiempo para alcanzar esta temperatura. Los resultados presentados en la Tabla 3. 10 muestran una absorbancia decreciente y una falta de adhesión cuando el choque térmico fue extremo. La velocidad durante los primeros 10 segundos fue de 50,8 °C /s (3045,1 °C/min) cuando las muestras se expusieron a flujos concentrados de 840,7 kW/m². Las muestras expuestas a flujo concentrado bajo, 239,6 soles, presentaron grietas anchas y profundas, pero sin pérdida de material. En este caso, el choque térmico fue de 11 °C /s (658,8 °C/min). Esta metodología necesita mejoras en el control de la temperatura de la muestra (enfriamiento) si se quiere evaluar la influencia del flujo concentrado y el choque térmico en aplicaciones industriales.

3.2.2.2 Ensayos con radiación concentrada. Ciclos isotermos con simulador solar.

Los ciclos isotérmicos con simulador solar se han realizado a dos temperaturas diferentes en la zona central de la muestra ensayada, 600 °C y 750 °C. Las temperaturas de ensayo medidas en la zona central no son homogéneas en toda la probeta y tampoco son las máximas, la probeta presenta un gradiente de temperatura, dicho gradiente se mantiene durante cinco horas, completando así un ciclo. La exposición de la muestra a 600 °C se repitió durante 15 ciclos esto es, 175 h de exposición al gradiente térmico. Después de cada ciclo se ha medido la absorbancia Figura 3. 30, observándose una evolución decreciente con el número de ciclos. Sin embargo, después del primer ciclo, se registra un máximo, que como en los otros ensayos térmicos corresponde con los fenómenos de “recocido” de la pintura. Aunque no alcanza los valores de máxima absorbancia que si se han comprobado en muestras con calentamiento isotérmico en horno (Figura 3. 18).

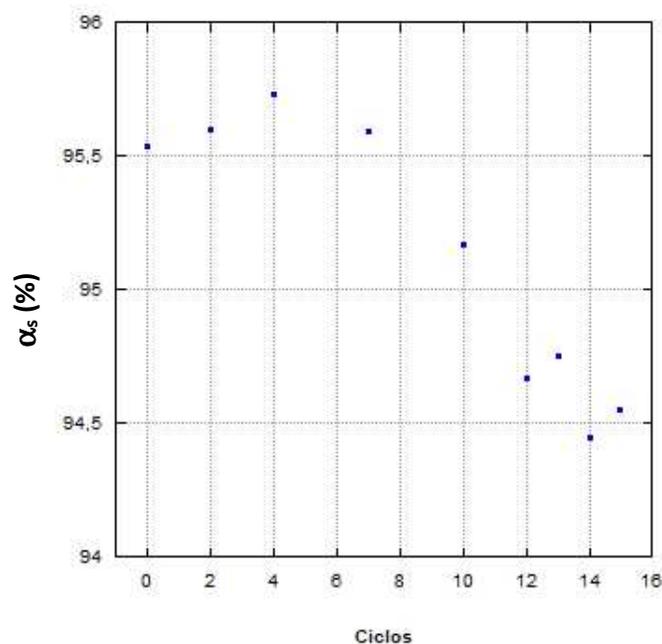


Figura 3. 30 Valores de la absorbancia solar según los ciclos isotermos transcurridos en el simulador solar.

Si nos fijamos en las curvas de reflectancia, (Figura 3. 31) se puede observar cómo, tras los primeros ciclos, las curvas reproducen el mínimo de reflectancia de la pintura envejecida, presente a partir de los 500 nm. El aumento de la reflectividad a partir de ese mínimo registra una pendiente como de la capa de pintura envejecida tras tratamiento en horno durante una hora. Las curvas de reflectancia para estos estados de degradación no alcanzan los valores del sustrato oxidado, ni la curva adquiere la misma forma.

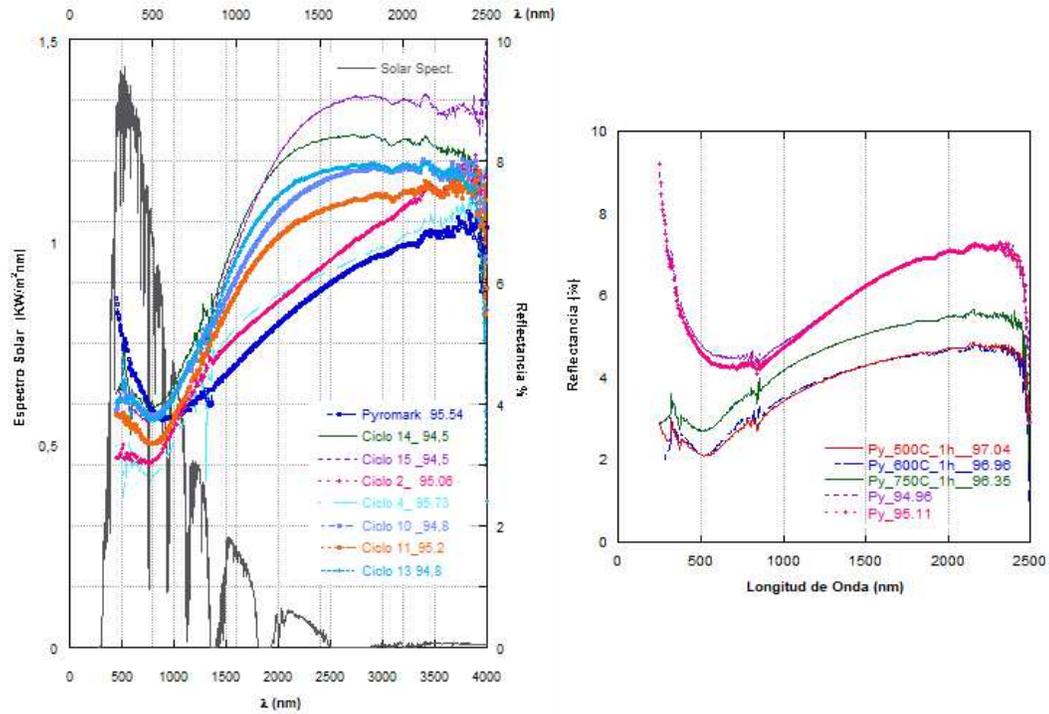


Figura 3. 31 a) Espectro solar ASTM 1.5 y curvas de reflectancia según el número de ciclos. En la leyenda se encuentra también el valor de α_s junto al ciclo para facilitar la interpretación. b) Curvas de reflectancia de muestras de Pyromark curado y vitrificado y expuesto a calentamientos en horno de 500 °C, 600 °C y 750 °C durante 1 hora, así como antes del tratamiento.

El estudio de la superficie durante estos 15 ciclos revela cómo la degradación sigue los patrones de grieta esperados en el recubrimiento, siendo homogéneo en toda la superficie (Figura 3. 33). La acumulación del número de ciclos provoca una disminución del tamaño y desprendimiento de los fragmentos, dejando visible el sustrato.

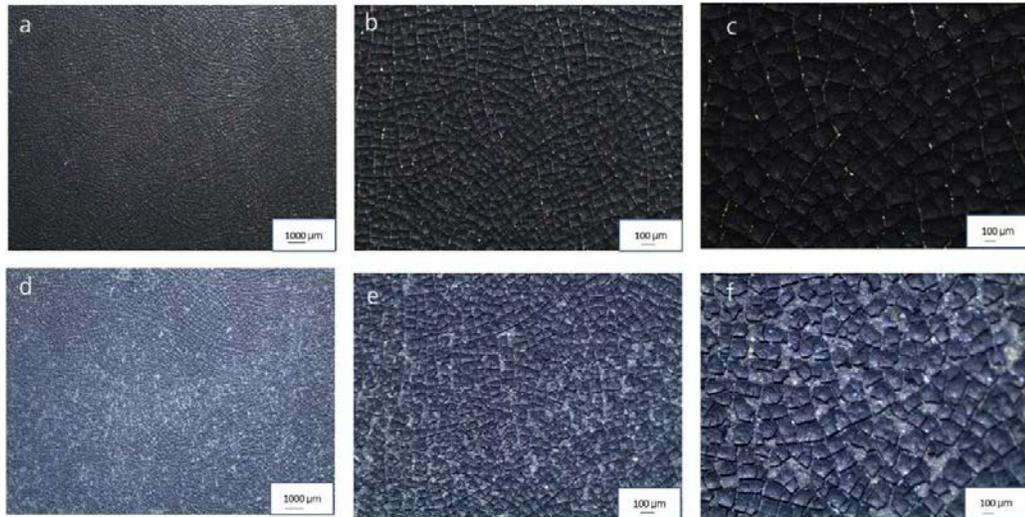


Figura 3. 32 a)Imágenes observadas en el microscopio óptico de muestras de Pyromark cicladas, a) b) y c) con un solo ciclo a distintos aumentos. d), e) y f) la misma muestra tras 15 ciclos. Aunque las imágenes muestran un cambio de color sensible no es tanto debido a que tras 15 ciclos de exposición las condiciones de luz para poder obtener las imágenes se deben modificar.

Las muestras expuestas a una temperatura de 750 °C muestran una degradación más significativa (Figura 3. 33) Después de solo dos ciclos, estas probetas perdieron fragmentos de pintura y se decoloraron en el área de máxima concentración de flujo.

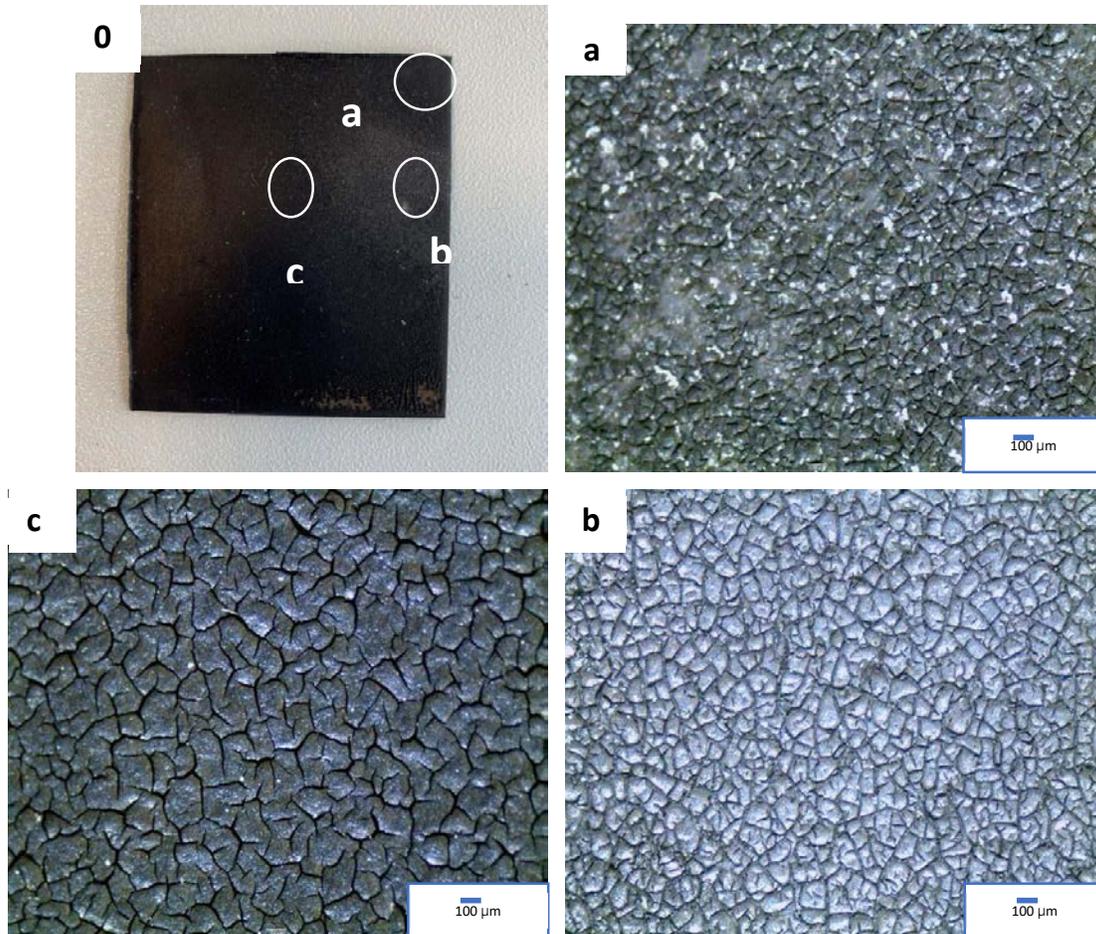


Figura 3. 33 Imagen de una de las muestras ensayadas a 750°C y 2 ciclos en el simulador solar, con distintas “coloraciones” y agrietamiento en microscopio óptico. a), b) y c) detalles de las zonas.

Los valores de absorción se midieron en el centro y en las zonas decoloradas y se recogen en la

Tabla 3. 11, obteniendo valores inferiores a las medidas en la zona central de la probeta. En ambas zonas el valor de α cae un punto porcentual después del primer ciclo isoterma. Además se registraron valores inferiores en las zonas decoloradas que en la zona central. La degradación de la muestra disuade de continuar con el ciclado ya que la pintura, de estar en la aplicación industrial, hubiera dejado de tener la funcionalidad que se requiere. Más ciclos sobre una superficie ya muy degradada no aportan nuevos conocimientos al objetivo de la tesis. El estudio de la microestructura (Figura 3. 33) muestra de nuevo patrón típico de grietas como en el caso anterior (Figura 3. 32), pero no homogéneo, esto es, dependiendo de la posición en la muestra, se pueden ver áreas con “islas de pintura” más grandes o más pequeños, según su ubicación respecto al punto de máximo flujo concentrado.

Tabla 3. 11 Resultados de α de las muestras expuestas a radiación solar concentrada durante 1 y 2 ciclos en el centro y zona más decolorada. (desviación estándar)

Ciclo	α_s (%) en el centro de la muestra	α_s (%) en zonas decoloradas
0	95.2 (0.1)	95.2 (0.1)
1	94.8 (0.1)	94.1 (0.1)
2	94.1 (0.1)	93.8 (0.1)

3.2.2.3 Ensayos con radiación concentrada. Choques térmicos con simulador solar.

Se llevaron a cabo una segunda batería de ensayos en el simulador solar, tratando de provocar choques térmicos al eliminar el flujo concentrado sobre la superficie pintada durante cuarenta segundos. Se realizaron bloques de 10 ciclos antes de caracterizarlos. Como se explicó en el apartado experimental 2.4.2.2 Ensayos de choque térmico con radiación concentrada la temperatura registrada fue constante en el centro de la muestra, llegándose a alcanzar 650 °C y 750 °C en cada batería de ensayos, ambas temperaturas medidas en el centro de la muestra.

Los ensayos realizados a 650 °C muestran una disminución de la absorptancia a medida que se acumulaba el ciclado. Aunque no llega a decrecer hasta los valores de la pintura sin envejecer. Incluso con 40 ciclos, la pintura tiene un buen valor de absorptancia, superior al 95%. La Figura 3. 34 muestra las curvas de reflectancia de las muestras cicladas frente a la longitud de onda, también se incluyen las curvas de reflectancia del sustrato oxidado (SS 304 oxidado) y la curva de pintura Pyromark envejecida, para comparar. Al igual que en el caso de los ciclos de larga exposición continuada, la pintura tras el ciclo muestra una curva de reflectancia similar a la de la pintura envejecida, aunque con valores de reflectancia superiores. La muestra sin ciclar exhibe un mínimo de reflectancia después de 500 nm, y las muestras cicladas al igual que el recubrimiento Pyromark "recocido" muestran el mínimo de reflectancia entorno a una longitud de onda de 500 nm. Después de 40 ciclos, la capa muestra decoloración donde el flujo concentrado es máximo. Para evaluar si hay diferencias de absorptancia en las distintas zonas de la muestra ensayada tras 40 ciclos, se mide la reflectancia en 5 puntos de la muestra; cerca de las cuatro esquinas y en el centro. Los valores obtenidos solo dan una media de cada zona ya que el equipo mide un área pequeña y no un punto. La absorptancia solar de las diferentes regiones es mayor, incluso con ligera degradación, que las de la muestra sin ciclar.

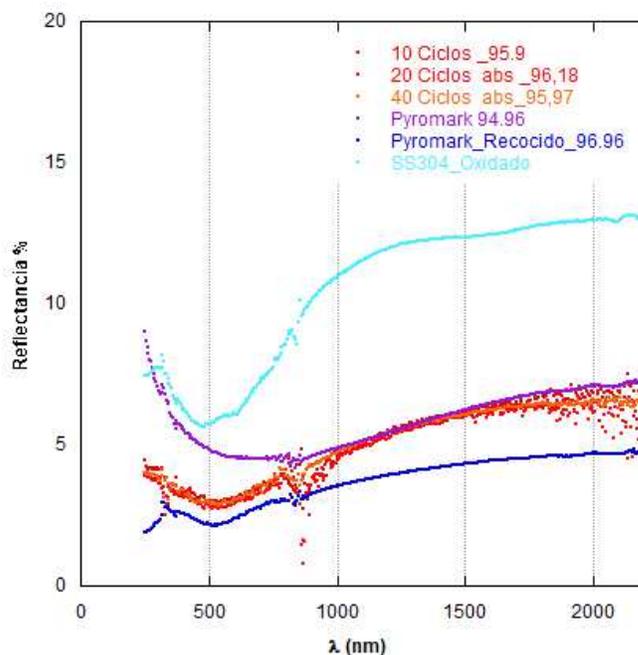


Figura 3. 34 Curvas de reflectancia de las muestras expuestas a 10,20 y 40 ciclos junto con la del sustrato oxidado, la de la pintura curada y vitrificada y la de la pintura recocida.

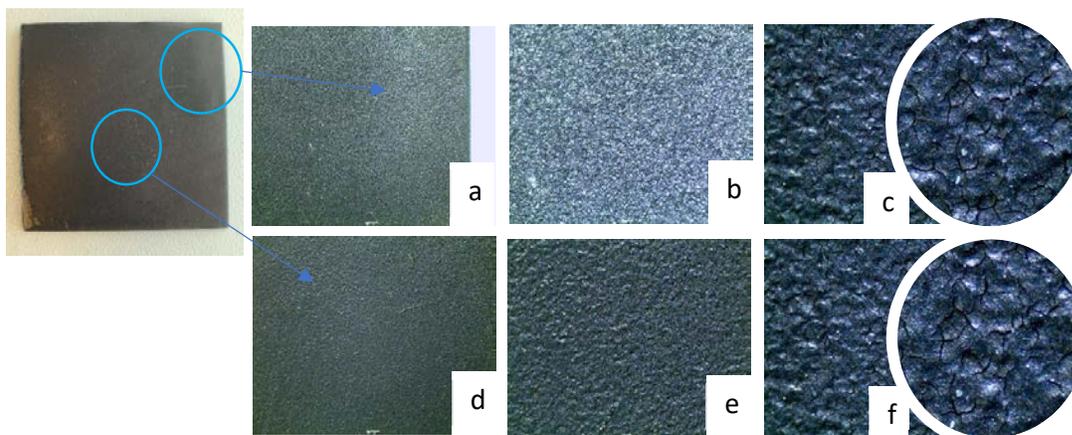


Figura 3. 35 Imagen macroscópica de la probeta tras ensayarla 40 ciclos de choques térmicos con radiación concentrada y temperatura en el centro de la probeta 600 °C. a), b) y c) zona ligeramente decolorada con distintos aumentos y ampliación digital de la última. e), f) y g) zona central decolorada con distintos aumentos y ampliación digital de la última.

En la Figura 3. 36 se representa la absorptancia solar cada 10 ciclos en los dos conjuntos de experimentos. Los ensayos realizados a temperaturas más altas muestran mayor degradación con menor número de ciclos. La reflectancia de las probetas ensayadas a 750°C muestra una curva con la misma forma que la de la pintura envejecida, al igual que en el ensayo de menor temperatura. El mínimo se encuentra de nuevo alrededor de 500 nm. En cuanto al aspecto de las muestras ensayadas, se percibe

una ligera decoloración donde ha habido un mayor flujo concentrado, la pérdida de color es evidente ya en los 10 primeros ciclos. En este primer bloque de 10 ciclos, la microestructura presenta diferente grado de deterioro según la posición de máximo caudal.

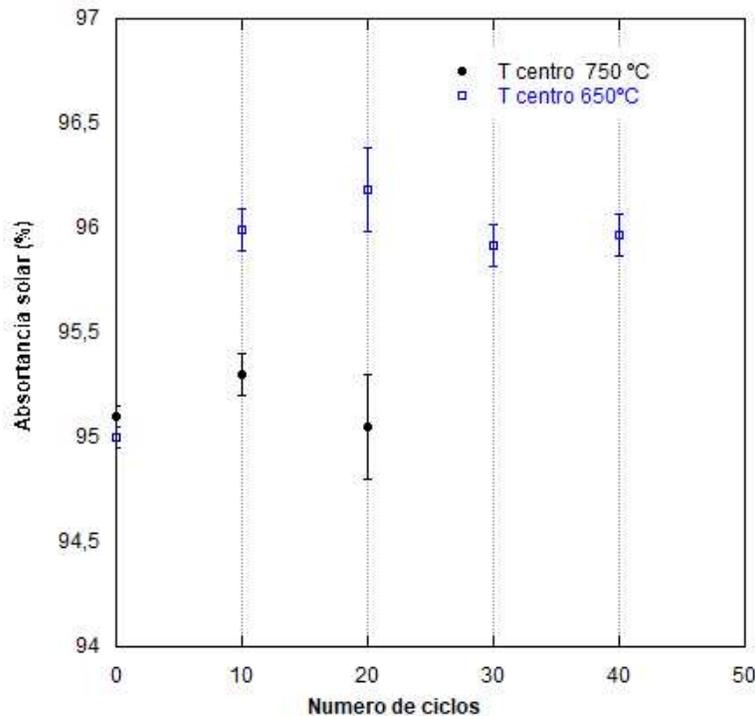


Figura 3. 36 Gráfica de la variación de los valores medios medidos en los ensayos de choque térmico con radiación concentrada con temperaturas en el centro de la probeta de 750 °C y 650°C frente al número de ciclos sufridos por la probeta.

En la Figura 3. 37 se muestra el aspecto superficial de la pintura sometida a 10 ciclos a la temperatura de 750 °C. El agrietamiento es más significativo en las zonas de máximo flujo; la capa está completamente agrietada y las grietas son suficientemente profundas como para exponer el sustrato a la atmósfera. La zona central, donde se mide la temperatura, presenta una superficie ligeramente agrietada con grietas menos profundas. En este área el sustrato no llega a verse a través del espacio entre grietas. Cuando se llegan a 20 ciclos, la microestructura muestra un agrietamiento, ya más importante, más profundo y más severo, en las zonas de mayor flujo concentrado. También se encuentra pérdida de pintura en forma de escamas desprendidas del sustrato y en las zonas donde no hay capa de recubrimiento se ve ligeramente oxidado. El espectrofotómetro no puede medir la muestra debido al desprendimiento de pintura. La evaluación de la absorptividad solar no aporta mayor valor, y el revestimiento seguirá los procesos de degradación ya reportados en la bibliografía [7].

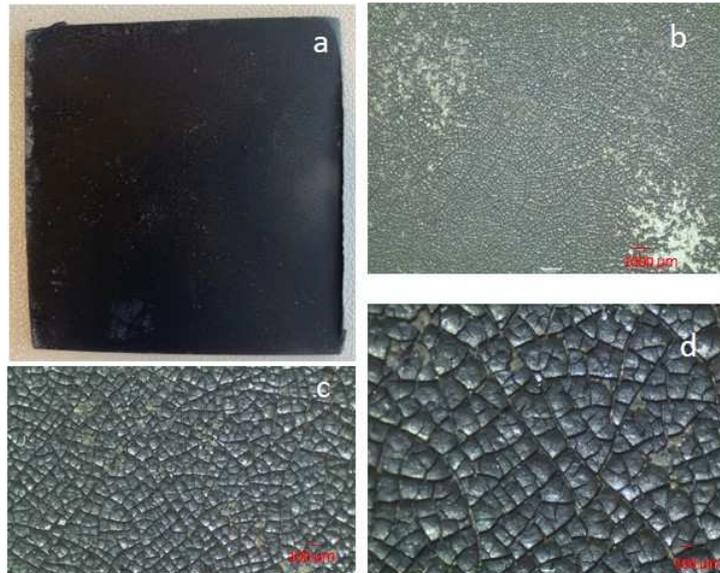


Figura 3. 37 a) Imagen de la probeta ciclada 10 veces a 750°C b), c) d) Imágenes del centro de la probeta a distintos aumentos.

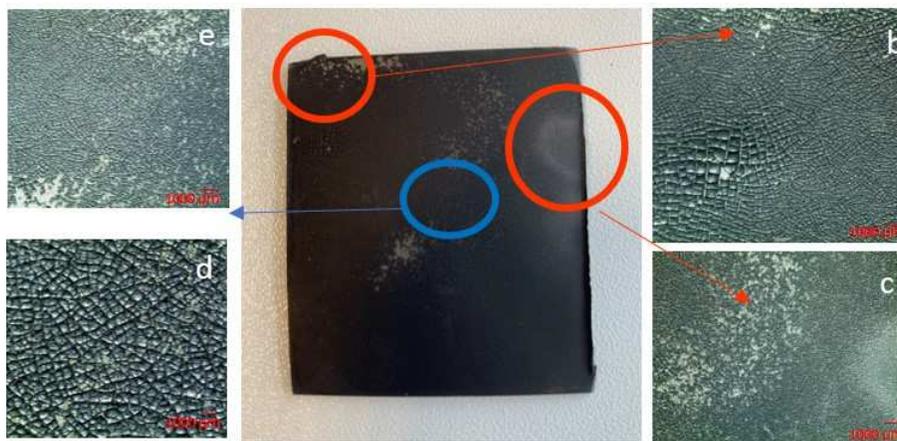


Figura 3. 38 En el centro imagen de la probeta ciclada 20 veces con 750°C. A la izquierda a) y b) detalles de la zona central de la probeta. A la derecha c) Detalle de la esquina donde hay pérdida de adherencia. d) Detalle de la pintura en la zona de máxima concentración de flujo con pérdida de color.

Con estos ensayos se comprueba como la exposición a gradientes térmicos afectan más a la durabilidad de los recubrimientos que calentamientos homogéneos e isoterms como los realizados en horno convencional. La integridad del recubrimiento se ve aún más afectada cuando a los gradientes térmicos se suman los choques térmicos limitando la integridad del recubrimiento a unos pocos ciclos. Como queda claro si comprobamos el estado de la pintura en la Figura 3. 37 tras sólo 10 ciclos a 750 °C y la Figura 3. 23 d) donde tras 2000 ciclos hay menor agrietamiento y pérdida de pintura. En el caso de la muestra sometida a gradiente térmico la absorptancia también se mantiene por encima del 95% en ambos casos. El sustrato expuesto a la radiación concentrada del simulador también sufre oxidación con lo que contribuye a un menor descenso de la absorptancia global de la muestra.

Con todo lo expuesto se recomienda para la aplicación industrial en las plantas de tecnología de torre que el recubrimiento no se someta a altas velocidades de calentamiento y enfriamiento por encima de 20°C/min que provoque la aparición de gradientes térmicos en el tubo del receptor. Al igual que el mapa de flujo ha de ser lo más homogéneo posible para evitar estos gradientes térmicos. Se comprueba que la durabilidad del Pyromark es limitada y son inevitables los repintados del receptor durante la vida de la central.

Los resultados que se han presentado ponen de manifiesto los límites de servicio para las pinturas siliconadas, como el Pyromark. Desde un punto de vista funcional, estos recubrimientos pueden alcanzar valores aceptables como absorbedores solares. Con absorbancias del 96%. Sin embargo, la durabilidad de estos recubrimientos es limitada en las condiciones normales de servicio, obligando a operaciones de mantenimiento o repintado al menos cada cinco años [9]. El coste de estas operaciones, que obliga al cierre de la planta al menos una semana en cada repintado, ha impulsado el desarrollo de nuevos recubrimientos más durables que, mantengan la ratio α_s/ε esto es, la capacidad como absorbedor del Pyromark. Una posibilidad es desarrollar recubrimientos procesados por métodos de proyección térmica para el receptor central de las plantas termosolares [10]. Este es el objetivo del siguiente capítulo, donde se presentan los resultados obtenidos en recubrimientos procesados mediante proyección por plasma compacto.

Referencias capítulo 3

- [1] E.B. Rubin, Y. Chen, R. Chen, Optical properties and thermal stability of Cu spinel oxide nanoparticle solar absorber coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 195 (2019) 81–88. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2019.02.032>.
- [2] A. Ambrosini, T.N. Lambert, A. Boubault, A. Hunt, D.J. Davis, D. Adams, A.C. Hall, Thermal stability of oxide-based solar selective coatings for CSP central receivers, in: *ASME 2015 9th International Conference on Energy Sustainability, ES 2015, Collocated with the ASME 2015 Power Conference, the ASME 2015 13th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, and the ASME 2015 Nuclear Forum, 2015*. <https://doi.org/10.1115/ES2015-49706>.
- [3] C.K. Ho, A.R. Mahoney, A. Ambrosini, M. Bencomo, A. Hall, T.N. Lambert, Characterization of Pyromark 2500 Paint for High-Temperature Solar Receivers, *Journal of Solar Energy Engineering*. 136 (2013) 014502. <https://doi.org/10.1115/1.4024031>.
- [4] A. Ambrosini, A. Boubault, C.K. Ho, L. Banh, J.R. Lewis, Influence of application parameters on stability of Pyromark® 2500 receiver coatings, in: *AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics Inc., 2019*. <https://doi.org/10.1063/1.5117514>.
- [5] C. Nelson, A.R. Mahoney, Effect of vitrification temperature upon the solar average absorptance properties of Pyromark Series 2500 black paint, Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States), 1986. <https://doi.org/10.2172/5710158>.
- [6] J.F. Torres, I. Ellis, J. Coventry, Degradation mechanisms and non-linear thermal cycling effects in a high-temperature light-absorber coating, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 218 (2020). <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2020.110719>.
- [7] L. Noč, E. Šest, G. Kapun, F. Ruiz-Zepeda, Y. Binyamin, F. Merzel, I. Jerman, High-solar-absorptance CSP coating characterization and reliability testing with isothermal and cyclic loads for service-life prediction, *Energy & Environmental Science*. 12 (2019) 1679–1694. <https://doi.org/10.1039/C8EE03536A>.
- [8] A. Boubault, B. Claudet, O. Faugeroux, G. Olalde, Accelerated aging of a solar absorber material subjected to highly concentrated solar flux, *Energy Procedia*. 49 (2014) 1673–1681. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2014.03.176>.
- [9] C.K. Ho, J.E. Pacheco, Derivation of a Levelized Cost of Coating (LCOC) Metric for Evaluation of Solar Selective Absorber Materials, *Energy Procedia*. 69 (2015) 415–423. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2015.03.048>.
- [10] F. Rubino, P. Poza, G. Pasquino, P. Carlone, Thermal spray processes in concentrating solar power technology, *Metals (Basel)*. 11 (2021). <https://doi.org/10.3390/MET11091377>.

Capítulo 4

NUEVOS RECUBRIMIENTOS ABSORBENTES OBTENIDOS POR PLASMA SPRAY, Cr₂O₃.

4.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE FABRICACIÓN POR PROYECCIÓN POR PLASMA. DISEÑO DE EXPERIMENTOS. SUPERFICIES DE RESPUESTA.

4.1.1 Diseño de experimentos

Las capacidades experimentales del equipo de proyección de plasma compacto son muy extensas, como se describe en el capítulo experimental. Los parámetros, que se pueden variar, intensidad de corriente [I], flujo de gas plasmógeno [P] y tasa de alimentación del polvo [F], y los intervalos entre los que pueden variarse, dan lugar a un vasto número de combinaciones posibles. Por lo tanto, si el conjunto óptimo de parámetros debe determinarse desde un punto de vista experimental, es necesario determinar la ventana de proyección experimental. Se definió una batería de ensayos, midiendo la absorptancia solar (α_s) y la emisividad (ϵ) como señales de respuesta. Mediante un análisis de superficies de respuesta[1], los distintos valores de los parámetros de proyección y los valores obtenidos de α_s y ϵ , se ajustaron a funciones polinómicas de orden 2, funciones con máximos términos exponenciales cuadráticos. Para facilitar la lectura, se reproduce la tabla del capítulo 2, Tabla 2.9 (Tabla 4. 1) con los parámetros de proyección del lote 1 y valores obtenidos de α_s y ϵ .

Tabla 4. 1 Parámetros de proyección del primer lote de recubrimientos de Cr₂O₃ y los valores de absorptancia y emisividad obtenidos

Ensayo	Intensidad de corriente(A)	Flujo de gas plasmógeno (NLPM)	Tasa de alimentación de polvo (g/min)	Absortancia (%)	Emisividad (%)
1	45	0.89	2.88	92.99	92.18
2	45	1.23	2.88	93.84	91.77
3	50	1.50	4.67	92.00	92.20
4	55	0.89	2.88	95.57	93.93
5	50	1.50	2.88	94.00	91.70
6	55	1.50	1.09	91.56	79.29
7	45	1.50	1.09	91.55	84.21
8	55	0.89	4.67	94.33	88.39

Ensayo	Intensidad de corriente(A)	Flujo de gas plasmógeno (NLPM)	Tasa de alimentación de polvo (g/min)	Absortancia (%)	Emisividad (%)
9	50	0.89	2.88	93.75	89.40
10	45	0.89	4.67	95.07	92.02
11	45	1.23	1.09	92.52	90.87
12	55	1.23	2.88	91.72	89.00
13	45	0.89	1.09	92.35	89.29
14	50	1.23	4.67	94.18	92.04
15	55	1.23	4.67	92.71	92.01
16	55	1.23	1.09	92.07	91.73
17	55	1.50	2.88	92.39	75.11
18	55	1.50	4.67	93.73	92.33
19	45	1.50	4.67	93.98	88.59
20	50	1.50	1.09	91.83	89.29
21	45	1.50	2.88	93.02	87.64
22	45	1.23	4.67	95.18	92.53
23	50	0.89	1.09	93.12	90.86
24	55	0.89	1.09	93.96	92.55
25	50	1.23	1.09	91.22	90.58
26	50	0.89	4.67	96.24	92.91
27	50	1.23	2.88	94.60	92.12

El objetivo principal de estas funciones es obtener una buena descripción matemática sobre la variación de las propiedades ópticas en el interior de la ventana experimental, que se sondeó en la primera batería de ensayos y que barren un intervalo de condiciones experimentales posibles del equipo de proyección. Hay que señalar que los parámetros de ajuste polinómicos no se corresponden con ningún significado físico, por lo tanto, las funciones polinómicas permiten evaluar la influencia de cada parámetro de fabricación, pero sin explicar los fenómenos físicos responsables. En la Tabla 4. 2 se muestran los coeficientes del polinomio ajustado con los datos de la Tabla 4. 1. En la Tabla 4. 3 están los valores de los parámetros de ajuste del polinomio.

Tabla 4. 2 Resultados de los coeficientes de las ecuaciones polinómicas para el espacio experimental I = [45 50 55] A, P= [65, 90, 110], F= [40, 60, 80];

Polinomio	Término Independiente	X	Y	Z	X·Y	X·Y ²	X ² ·Y	X·Z ²	X ² ·Z	Y·Z ²	X ²	Y ²	Z ²
Absortancia α_s	1.268	65.560	4.376	1.224	0.892	0.023	0.028	0.002	0.417	0.025	44.836	1.466	0.718
Emisividad ε	0.276	0.337	0.243	0.021	0.926	0.178	0.228	0.243	0.453	0.663	0.488	0.964	0.187

Tabla 4. 3 Valores de los parámetros de ajuste para cada uno de los polinomios anteriores.

Polinomio	R ²	R ² Ajustada	RSME	Grados de libertad
Absortancia α_s	1.0000	0.9999	0.6402	14
Emisividad ϵ	0.9990	0.9982	0.0003	14

El ajuste polinómico obtenido presenta unos coeficientes de correlación y de correlación ajustado buenos. El número de grados de libertad que es 14, inferior al de puntos experimentales, para obtener el polinomio de ajuste, en consecuencia, parece razonable confiar en los resultados de estas funciones dentro de la región experimental.

Con estas funciones polinómicas se podrían buscar el conjunto óptimo de parámetros que maximizan el rendimiento óptico dentro de la ventana experimental que se ha sondeado. Sin embargo, hay que tener en cuenta, en primer lugar, que las funciones polinómicas son expresiones multivariantes, lo que complica las operaciones matemáticas que se deben realizar. Además, en este trabajo varias salidas deben optimizarse simultáneamente, reduciendo el número de técnicas matemáticas disponibles. Tradicionalmente, se han utilizado algoritmos de optimización complejos para obtener el conjunto óptimo de parámetros, sin embargo, debido al aumento de las capacidades computacionales, los algoritmos de "Fuerza Bruta" se han recuperado cada vez más para resolver problemas de ingeniería. Un algoritmo de fuerza bruta es una técnica en la que la posible solución para un problema se obtiene comprobando cada respuesta una por una y determinando si el resultado satisface la condición requerida o no. Se puede utilizar cuando el tamaño del problema es limitado por el número de ensayos y las propiedades consideradas en este caso dos, absorción y emisividad. La mecánica de trabajo seguida se encuentra esquematizada en la Figura 4. 2. Lo deseable es obtener recubrimientos con el valor más alto de absorción, pero al mismo tiempo, también se busca el valor más bajo de emisividad. Para facilitar el análisis numérico, se puede utilizar el concepto de deseabilidad [2]. Esta función transforma una respuesta estimada en un valor sin escala. Los objetivos de optimización se pueden utilizar para maximizar, minimizar u obtener un valor objetivo. Conocidos algunos límites para valores superiores e inferiores de las propiedades requeridas, se puede definir una función lineal de deseabilidad. En este estudio para la absorción, los valores inferiores a 0.92 se descartan por completo, asignando una deseabilidad individual de cero. Sin embargo, los valores de absorción superiores a 0.96 se asocian a valores de deseabilidad de uno. Para las absorciones intermedias, las funciones de deseabilidad buscadas se calculan siguiendo una función lineal. Del mismo modo, también se define la variación de la emisividad. Cuando los valores de emisividad están por encima de 0.92, la deseabilidad se calcula como cero, mientras que los valores por debajo de 0.82 se representan por valores de deseabilidad igual a uno. (Figura 4. 1) Entre esos valores, la deseabilidad también se varía utilizando una función lineal. Los límites elegidos para la deseabilidad se establecen teniendo en cuenta los que exhibe el recubrimiento de Pyromark, y al cual buscamos igualar en propiedades ópticas, aumentando la durabilidad, lo que proporciona un importante beneficio global en la aplicación. Se asigna a cada conjunto de parámetros de fabricación un valor de deseabilidad teniendo

en cuenta los valores medidos de la absorptividad y la emisividad, con esto se calculan las funciones de ajuste polinómico.

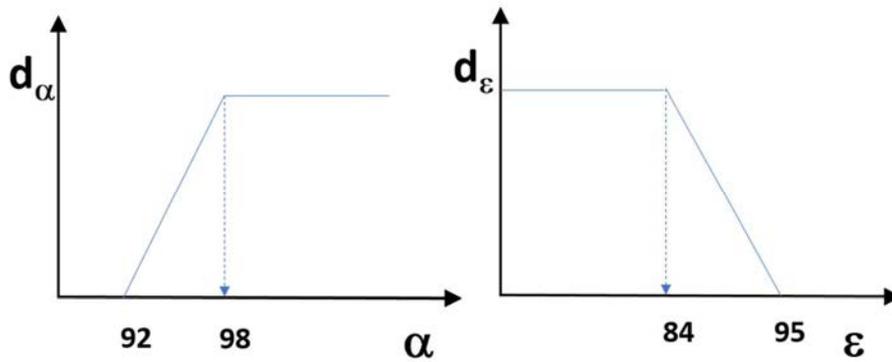


Figura 4. 1 Esquema simplificado de las variaciones de la deseabilidad individual de α s (izquierda) y ϵ (derecha).

Finalmente, se puede calcular una función de deseabilidad global por medio del promedio geométrico de los valores de deseabilidad individuales, siguiendo la ecuación después de la ecuación.

$$D = \left(\prod_{i=1}^N d_i \right)^{1/N} \tag{Ec. 4. 1}$$

Donde D es la deseabilidad global para una batería de ensayos, d es la deseabilidad individual para cada una de las propiedades medidas en los recubrimientos (α_s y ϵ en nuestros cálculos) y N es el número de propiedades medidas (N=2 en este caso)

En el siguiente gráfico Figura 4. 2se sintetiza en un diagrama de flujo, las operaciones realizadas, ensayos y medidas, ajuste polinómico, cálculo de la deseabilidad etc.. para obtener los resultados.

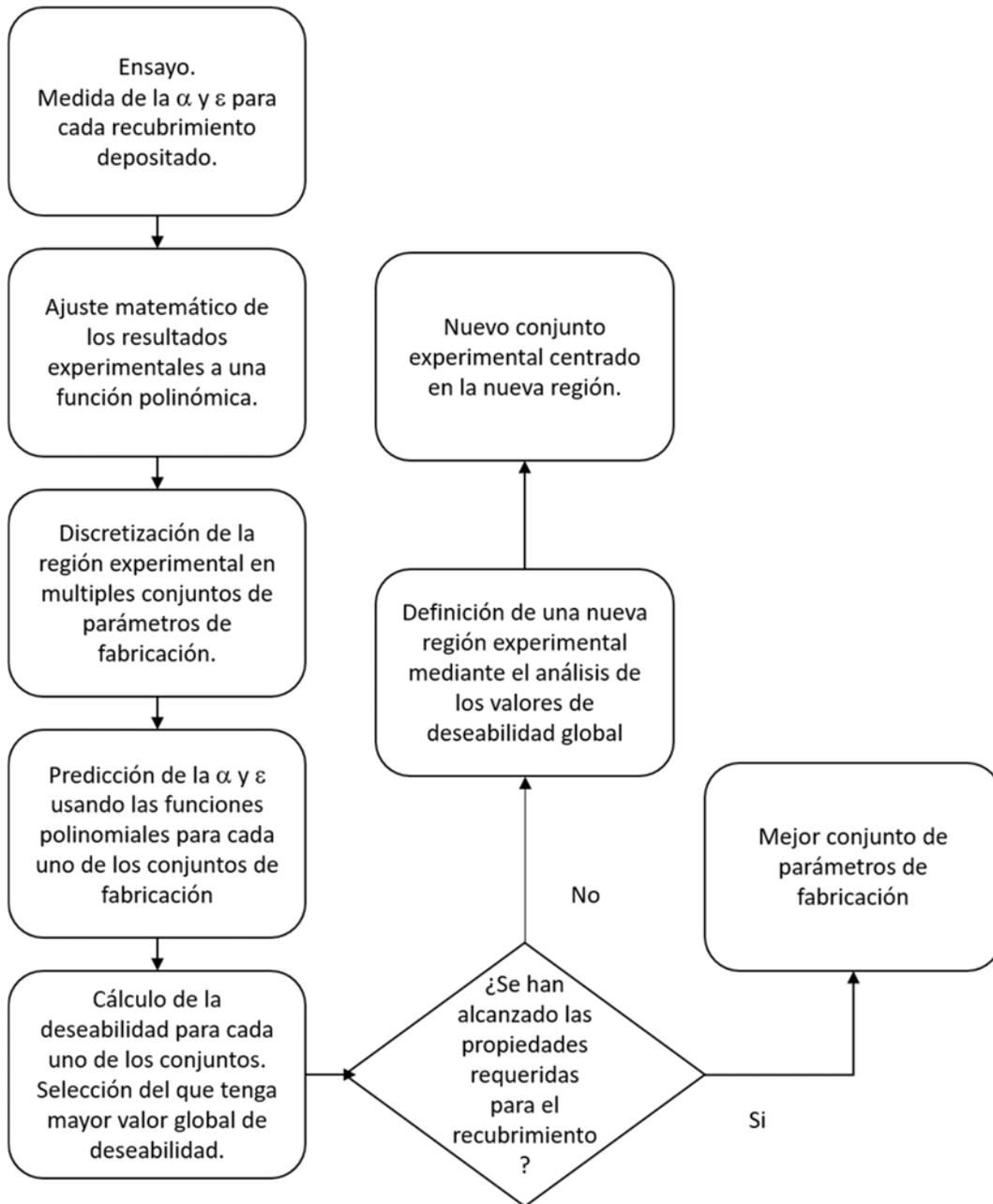


Figura 4. 2 Diagrama de flujo del algoritmo de "Fuerza Bruta" seguido para obtener el mejor conjunto de valores para los parámetros de fabricación.

En la Figura 4. 3, se representan las superficies de respuesta para la absorptancia, la emisividad y la deseabilidad global en términos de parámetros de fabricación siguiendo el algoritmo anteriormente descrito aplicado a la batería de ensayos recogido en la Tabla 4. 1. Los valores de absorción más altos se observan en la región experimental caracterizada por bajos flujos de plasma y alta tasa de alimentación de polvo. Curiosamente, la intensidad no parece presentar una influencia significativa. Además, los valores de emisividad más bajos se alcanzan cuando también se utilizan bajos flujos de plasma y altos valores de alimentación. Sin embargo, la dispersión parece

ser mucho más homogénea en toda la región experimental para esta propiedad. Cuando se estudia la deseabilidad global, debido al proceso de categorización impuesto por este concepto, se destaca la región experimental óptima. Está claro que se requiere un bajo flujo plasmógeno y altas tasas de alimentación de polvo para obtener los mejores recubrimientos. Vale la pena señalar que los valores de intensidad no están condicionando la respuesta óptica de los recubrimientos de Cr₂O₃. Por lo tanto, la selección del valor de la intensidad de corriente debe hacerse siguiendo otras consideraciones.

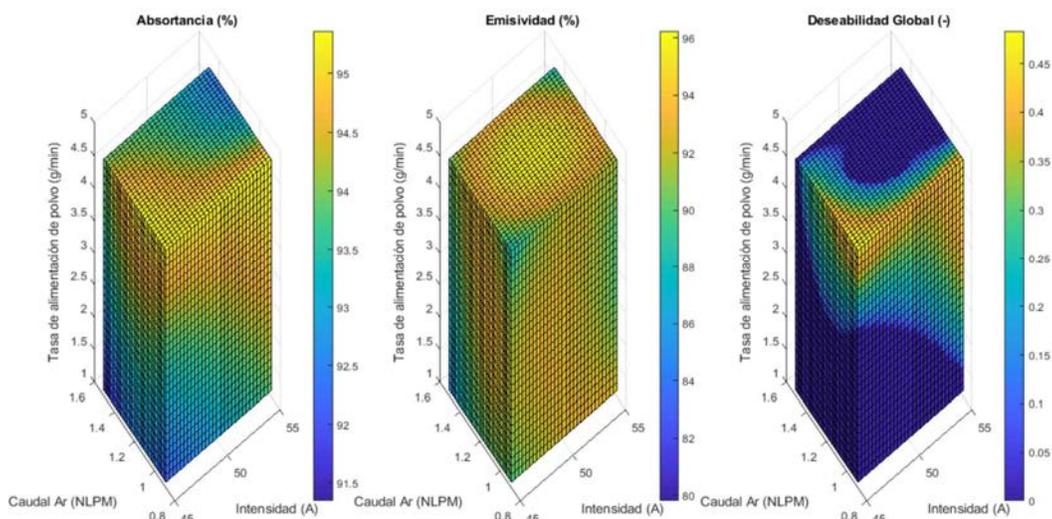


Figura 4. 3 Superficies de respuesta usando datos experimentales del lote 1. De izquierda a derecha absortancia, emisividad y deseabilidad global de los recubrimientos de Cr₂O₃. Las dimensiones del cubo representan toda la capacidad experimental del equipo portátil de proyección por plasma.

La región experimental descrita en la discusión anterior se puede probar experimentalmente para encontrar un conjunto mejor de parámetros de procesado. Se diseñó un segundo lote de recubrimientos seleccionando los parámetros de fabricación en base a los que han sido los descritos en párrafos anteriores. Los parámetros detallados se indican en la Tabla 4. 4 junto a los valores de α_s y ϵ medidos.

Tabla 4. 4 Parámetros de fabricación del segundo lote de recubrimientos de Cr₂O₃ y los valores de absortancia y emisividad obtenidos

Ensayo	Intensidad de corriente(A)	Flujo de gas plasmógeno (NLPM)	Tasa de alimentación de polvo (g/min)	Absortancia (%)	Emisividad (%)
1	50	0.75	3.77	95.72	94.87
2	50	0.89	3.77	91.15	94.17
3	50	1.02	3.77	95.25	93.98
4	50	0.75	4.67	96.07	93.93
5	50	0.75	4.67	96.35	94.42

Ensayo	Intensidad de corriente(A)	Flujo de gas plasmógeno (NLPM)	Tasa de alimentación de polvo (g/min)	Absortancia (%)	Emisividad (%)
6	50	0.89	4.67	94.09	86.53
7	50	0.89	4.67	95.99	93.62
8	50	1.02	4.67	93.54	92.64
9	50	0.75	5.56	95.46	91.71
10	50	0.89	5.56	96.28	94.46
11	50	1.02	5.56	96.03	95.38
12	50	0.68	3.77	94.11	90.65
13	50	0.68	4.67	95.14	92.33
14	50	0.68	5.56	94.48	90.99
15	50	0.82	5.11	96.00	93.53
16	50	0.89	5.56	96.70	95.30
17	50	0.96	6.45	95.50	94.70
18	50	0.82	7.35	96.40	95.70
19	50	0.89	5.11	96.80	95.44
20	50	0.96	5.56	95.10	92.50
21	50	0.82	6.45	96.50	95.80
22	50	0.89	7.35	96.60	95.90
23	50	0.96	5.11	94.80	92.30
24	50	0.82	5.56	96.70	95.71
25	50	0.89	6.45	96.10	93.60
26	50	0.96	7.35	96.30	95.60

Ya que la intensidad de corriente no parece influir de manera significativa según el análisis anterior, solo se seleccionó un valor de esta variable, reduciendo el coste experimental y la necesidad de recursos. En concreto, se seleccionaron 50 A para el valor de intensidad debido a varias razones. En primer lugar, valores más altos de la intensidad dan lugar a potencias cercanas al límite máximo de funcionamiento de la pistola de plasma (2,5 kW). Se recomienda evitar estos valores para aumentar la seguridad durante el proceso de deposición. Por otro lado, aunque se exploraron valores más bajos en el lote 1, el espesor del recubrimiento parece tener una relación con la intensidad y es un parámetro directamente relacionado con la durabilidad [2]. En la Figura 4. 4, se representa el espesor de los recubrimientos seleccionados del lote 1 frente a la intensidad.

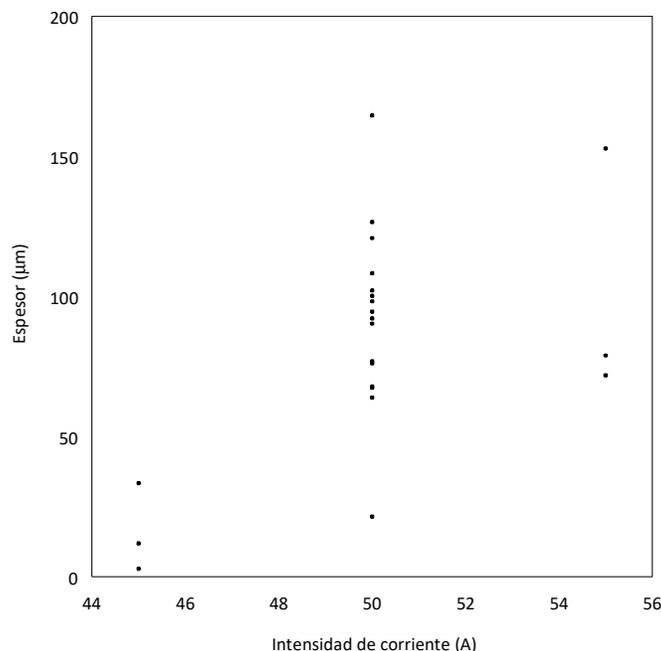


Figura 4. 4 Espesor de los recubrimientos frente a la intensidad de fabricación. El eje del espesor está representado en escala logarítmica.

Aunque la dispersión experimental es alta, el espesor parece aumentar a medida que lo hace la intensidad. Sin embargo, se observa un gran incremento entre 45 A y 50 A, mientras que el espesor permanece casi constante cuando la intensidad de corriente se aumenta por encima de los 50 A. Los recubrimientos depositados a 45 A no presentan un espesor adecuado respecto a la aplicación final, no obstante, los recubrimientos producidos con 50 A promediaron 100 μm de espesor, que es un valor típico para utilizarse con éxito como absorbente solar manteniendo la durabilidad al mismo tiempo [3]. Como consecuencia de este análisis, la intensidad se fijó en 50 A para todos los ensayos experimentales realizados en el lote de fabricación 2.

Siguiendo el algoritmo representado en la Figura 4. 2, se midió la absorptividad y la emisividad para todos los recubrimientos incluidos en el lote 2. Además, la superficie de respuesta también se calculó ajustándose a la misma función polinómica utilizada en el lote anterior. La superficie de respuesta se presenta en la Figura 4. 5, donde también se incluyen los datos experimentales representados por puntos rojos. Se puede observar la presencia de un máximo relativo para la absorptancia dentro de la región experimental examinada en el lote 2. Además, la emisividad también presenta un mínimo en esta región.

Como consecuencia, la deseabilidad global muestra un claro máximo relativo para los valores de 50 A para la intensidad, para 0,83 NLPM el gas plasmógeno de y con una tasa de alimentación de polvo de 5.5 g/min. Para estas condiciones, la absorptividad se estima en un 96%, que es el mismo valor exhibido por Pyromark. Se ha obtenido una absorptividad en torno al 96% en varias condiciones experimentales situadas cerca de la región donde se predice la máxima absorptividad Tabla 4. 4. Se puede concluir que se ha

depositado un recubrimiento más duradero [5] manteniendo las propiedades ópticas. Sin embargo, el procedimiento de optimización descrito aquí no puede explicar por sí solo cómo los parámetros de fabricación afectan a las propiedades ópticas. Esto debe discutirse atendiendo a las características microestructurales que son sensibles a los cambios en las condiciones de deposición. En el siguiente punto, se incluye una discusión microestructural detallada tratando de responder a esta pregunta.

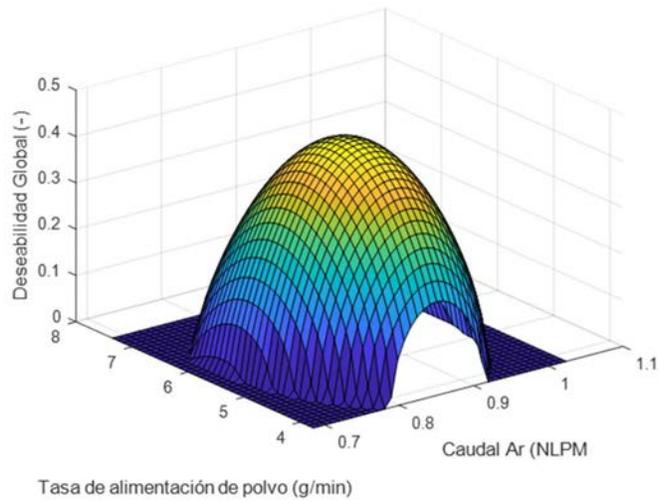
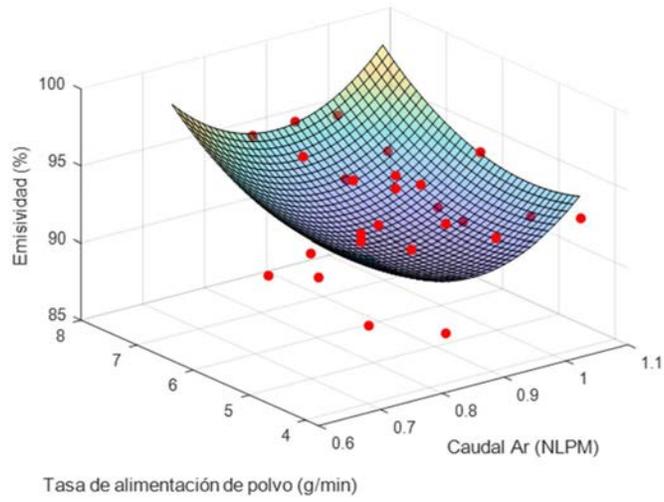
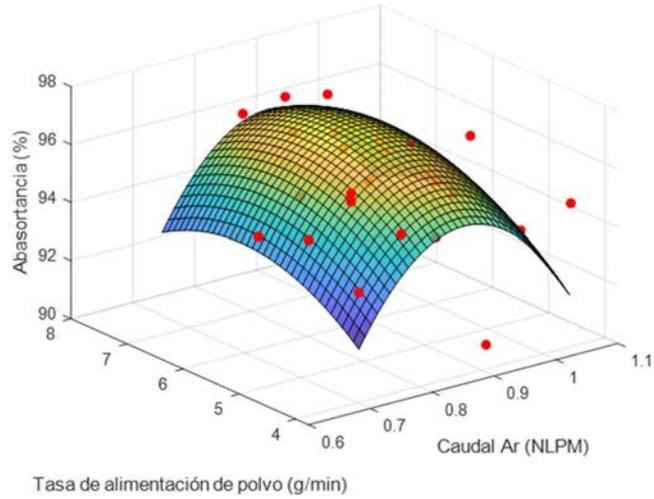


Figura 4. 5 Superficies de respuesta ajustadas con los datos del lote 2 de fabricación. Los valores experimentales se han representado con puntos rojos.

4.1.2 Caracterización microestructural de los recubrimientos de Cr_2O_3 .

Los recubrimientos depositados con un sistema de proyección de plasma compacto (CPS), se observaron en el microscopio óptico (Figura 4. 6). El recubrimiento depositado (Capa de anclaje más cerámico) fue de alrededor de $100\ \mu\text{m}$ en todas las muestras analizadas. Sin embargo, como se muestra en la Figura 4. 4, el espesor del recubrimiento cerámico varió de 21 a $153\ \mu\text{m}$. Estos valores resultan lo suficientemente altos como para descartar cualquier interferencia óptica entre capas, por lo que se podría asegurar que la absorptividad medida en las muestras depositadas corresponde solo a las propiedades de la capa de óxido de cromo. Sin embargo, no se encontró correlación entre la absorptividad solar y el espesor de la capa más externa del recubrimiento (capa cerámica) como se pudo observar en la Figura 4. 6 donde se presentan imágenes correspondientes a muestras con valores de absorptividad que oscilan entre el 91.83% y el 96.24% .

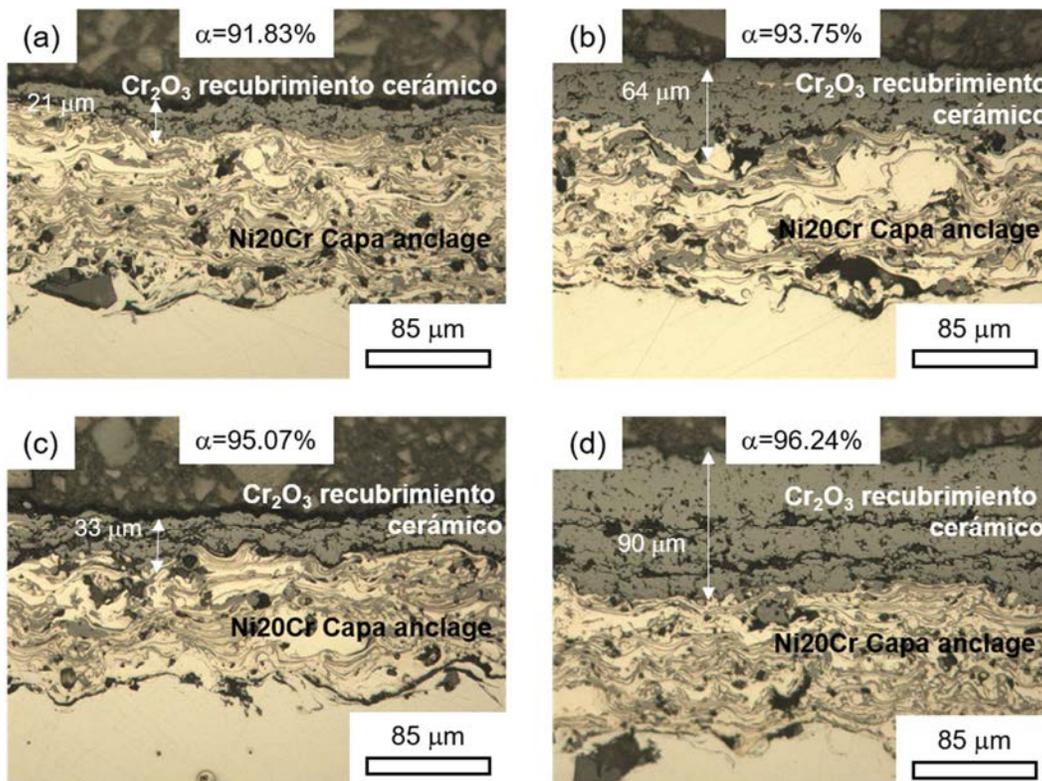


Figura 4. 6 Imágenes de microscopía óptica de 4 muestras depositadas en diferentes condiciones, con diferentes valores de absorptancia solar (α). No se pudo observar correlación entre la absorción solar y el espesor. a) Intensidad 50A, Plasma 1.50 NLPM, Alimentador 1.09 g/min; $\alpha=91.83\%$. b) Intensidad 50A, Plasma 0,89 NLPM, Alimentador 2.88 g/min; $\alpha=93.75\%$. c) Intensidad 45A, Plasma 0.89 NLPM, Alimentador 4.67 g/min; $\alpha=95.07\%$. d) Intensidad 50A, Plasma 0.89 NLPM, Alimentador 4.67 g/min; $\alpha=96.24\%$.

Las imágenes SEM, como las presentadas en la Figura 4. 7, muestran la microestructura de las dos capas que forman los recubrimientos depositados por CPS. En ambos casos, las capas están formadas por una estructura laminar con granos en su interior, con diferentes tamaños, asociados a la deposición de partículas fundidas, con porosidad interlaminar y partículas no fundidas. Se observan algunas áreas oscuras en la capa de anclaje que se identifican como óxidos de Cr por el microanálisis EDX. La oxidación del Cr tuvo lugar durante la deposición debido a las altas temperaturas involucradas en la proyección por plasma. Se observaron algunas grietas transversales en el recubrimiento cerámico (Figura 4. 7 b), pero no se detectó porosidad interconectada ni agrietamiento. Lo que le confiere carácter protector del sustrato para aplicaciones a alta temperatura [4]. No se observaron diferencias en relación con las diferentes condiciones de fabricación estudiadas. De hecho, no se encontraron diferencias entre las muestras que exhibían diferentes valores de absorptancia, como se pudo apreciar en la Figura 4. 7. Esta figura muestra imágenes en contraste de electrones retrodispersados (EEB) correspondientes a 2 muestras, con valores de absorción solar del 96.24% y del 93.75%. No se encontraron diferencias microestructurales a esta escala para explicar la variación en la absorptancia solar.

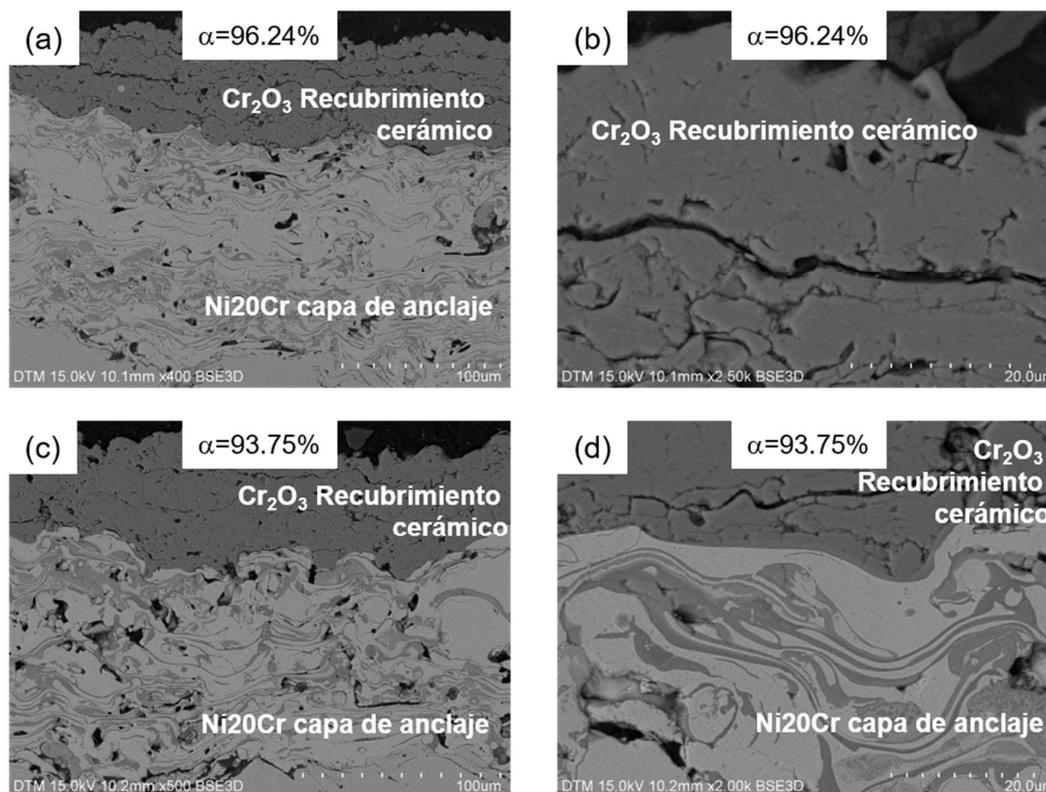


Figura 4. 7. Imágenes de SEM en contraste de electrones retrodispersados de 2 muestras depositadas en diferentes condiciones, que exhiben diferentes valores de absorción solar (α). La microestructura correspondiente a la cerámica y los recubrimientos superpuestos está formada por láminas con diferentes tamaños. El recubrimiento de superposición incluye algunos óxidos formados durante la deposición por proyección por plasma. a) y b) Intensidad 50A, Plasma 0.89 NLPM, Alimentador 4.67 g/min; $\alpha=96.24\%$. c) y d) Intensidad 50A, Plasma 0.89 NLPM, Alimentador 2.88 g/min; $\alpha=93.75\%$.

La microestructura fina de los recubrimientos se estudió mediante TEM en tres muestras con baja, media y alta absorción ($\alpha=92.71\%$, $\alpha=93.75\%$ y $\alpha=96.24\%$) procesadas utilizando las condiciones de la primera batería de ensayos, recogidas en la Tabla 4. 1, correspondientes a los ensayos 9,15 y 26. La Figura 4. 8 muestra imágenes correspondientes a las muestras con baja y media absorción, que están formadas por granos con un tamaño que oscila entre 80 nm y 300 nm. El Cr_2O_3 romboédrico (grupo espacial $R\bar{3}C$, $a=0.496$ nm y $c=1.359$ nm) sólo se detectó en ambas muestras. La Figura 4. 8b muestra un detalle de un grano Cr_2O_3 romboédrico, identificado por difracción de electrones tal como puede ser observado en el diagrama de nanodifracción incluido, correspondiente a una muestra con baja absorción ($\alpha=92.71\%$). La Figura 4. 8d muestra un detalle de la misma estructura, también identificada en el diagrama NBEDP incluido, con un tamaño en torno a los 300 nm, en la muestra con absorción media ($\alpha=93.75\%$). La fase estable a temperatura ambiente para el óxido de cromo es Cr_2O_3 romboédrico, y fue la única fase detectada en las muestras con absorción baja y media.

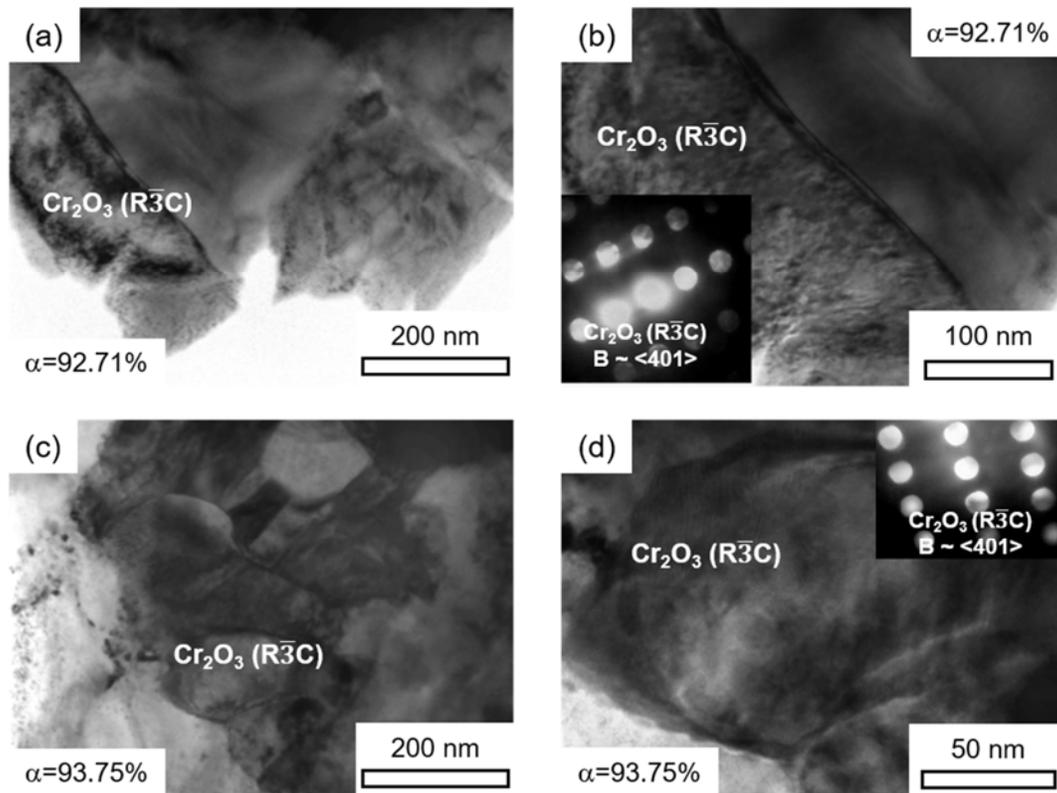


Figura 4. 8 Imágenes BF TEM de las muestras seleccionadas con absorción baja y media. a), Vista panorámica, y b), detalle del grano marcado en la imagen (a), Formado por granos romboédricos de Cr_2O_3 en la muestra procesada en las siguientes condiciones: Intensidad 55A, Plasma 1.23 NLPM, Alimentador 4.67 g/min; $\alpha=92.71\%$. Se ha incluido en la imagen el NBEDP correspondiente(b). c), Vista panorámica, y d), detalle del grano etiquetado en la imagen (c), formado por Cr_2O_3 romboédrico en la muestra procesada en las siguientes condiciones: Intensidad 50A, Plasma 0.89 NLPM, Alimentador 2.88 g/min; $\alpha=93.75\%$. Se ha incluido en la imagen el diagrama

NBEDP correspondiente d). Solo se detectaron granos de Cr_2O_3 romboédrico, en estas muestras de absorción baja y media.

El análisis mediante TEM de la muestra con alta absorción ($\alpha=96.24\%$) reveló la presencia de diferentes óxidos de cromo. La Figura 4. 9a muestra una vista panorámica con granos que oscilan entre 80 nm y 200 nm. Se identificaron por difracción de electrones el Cr_2O_3 romboédrico y el CrO_3 ortorrómbico (grupo espacial Ama2, $a=0.575$ nm, $b=0.856$ nm y $c=0.480$ nm). La Figura 4. 9b muestra un grano romboédrico Cr_2O_3 , de alrededor de 80 nm de tamaño, y el diagrama NBEDP correspondiente. La Figura 4. 9c muestra un grano de CrO_3 ortorrómbico, con un tamaño similar, y el diagrama NBEDP correspondiente. Finalmente, se identificó otra fase metaestable, el Cr_2O_3 cúbico (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $a=0.549$ nm) como se pudo observar en la Figura 4. 9d.

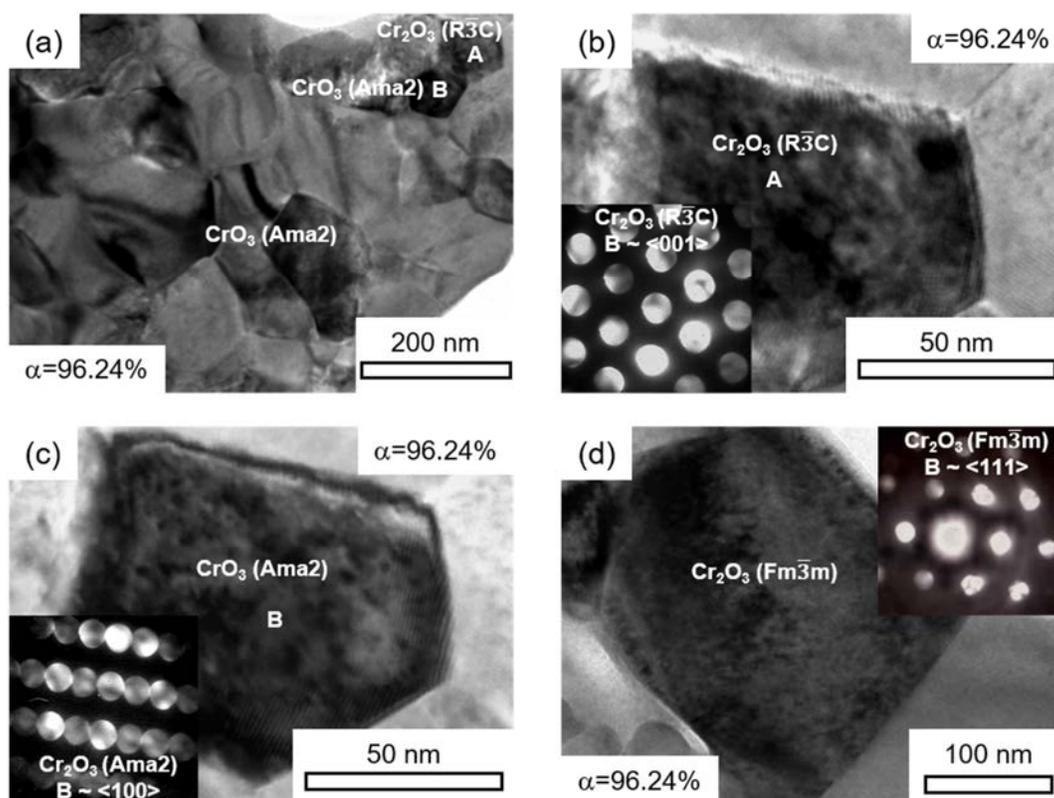


Figura 4. 9 Imágenes BF TEM de la muestra seleccionada con alta absorción (α): Intensidad 50A, Plasma 0.89 NLPM, Alimentador 4.67 g/min; $\alpha=96.24\%$. a) Vista panorámica que muestra granos romboédricos Cr_2O_3 y CrO_3 ortorrómbicos. b) Detalle del grano romboédrico Cr_2O_3 etiquetado A en la imagen (a). Se ha incluido el NBEDP correspondiente. c) Detalle del grano ortorrómbico CrO_3 etiquetado B en la imagen (a). Se ha incluido el NBEDP correspondiente. d) Grano cúbico de Cr_2O_3 también observado en esta muestra de alta absorción. Se ha incluido el NBEDP correspondiente.

Desde el punto de vista microestructural, las diferencias entre los recubrimientos fabricados por CPS que exhiben altos valores de absorción, y los que tienen menor capacidad como absorbentes solares es la presencia de CrO_3 ortorrómbico y Cr_2O_3 cúbico de mayor α . La proyección por plasma es un proceso de solidificación rápida que

podría promover la formación de fases metaestables en algunas condiciones. La presencia de estas fases, junto con el Cr_2O_3 romboédrico, en los recubrimientos con alta absorptividad, señala que son los responsables de la mejora de la absorción solar obtenida por el diseño de experimentos. Trabajos previos realizados por Misho et al [19] evaluaron los espectros de absorción y transmisión en películas delgadas de Cr_2O_3 romboédricas y CrO_3 ortorrómbicas, procesadas por pulverización por pirólisis. Los resultados obtenidos por Misho et al se presentan en la Figura 4. 10 junto con el espectro solar. El coeficiente de absorción del CrO_3 ortorrómbico es 10 veces mayor que el correspondiente para Cr_2O_3 romboédrico. Este hecho podría justificar la mejora de la absorción solar cuando el recubrimiento incluye la fase ortorrómbica de CrO_3 .

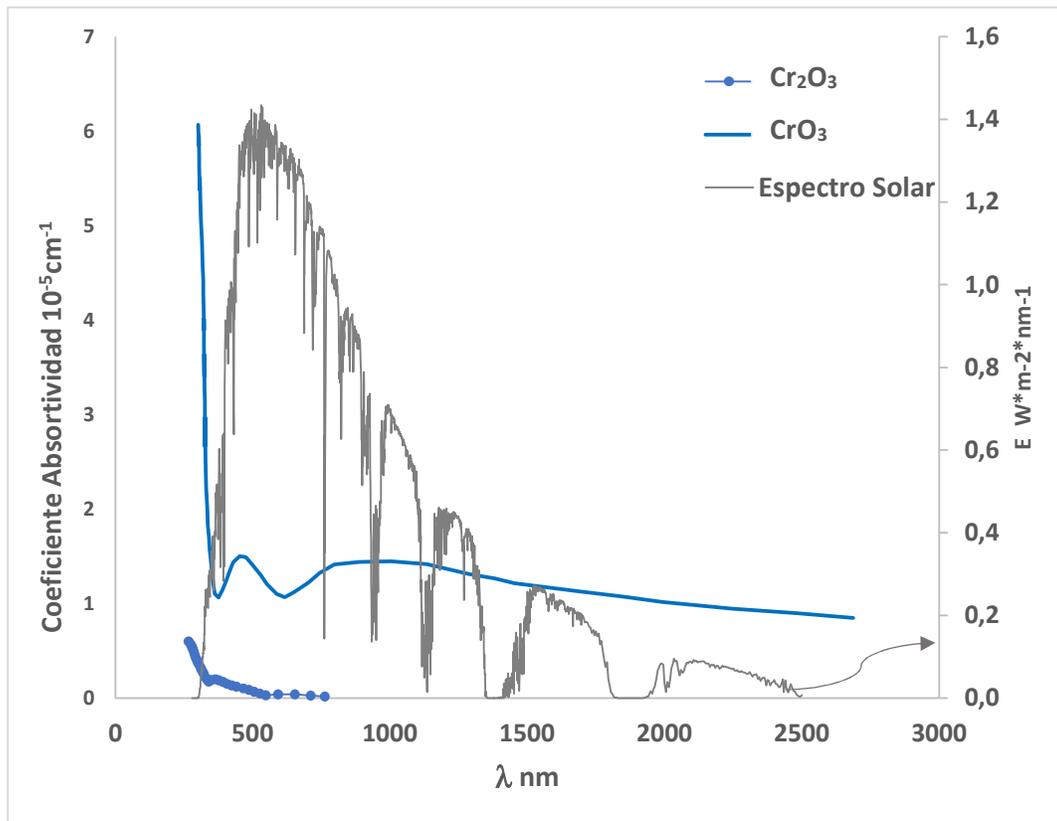


Figura 4. 10 Espectros de coeficiente de absorción medidos en películas delgadas romboédricas Cr_2O_3 y ortorrómbicas CrO_3 de Misho [19] (valores en el eje de abscisas izquierdo) y el espectro solar, valores en el eje de abscisas derecho.

Referencias capítulo 4

- [1] Douglas C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 2017. https://books.google.es/books?id=Py7bDgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false (accessed April 23, 2022).
- [2] G. Derringer, R. Suich, *Simultaneous Optimization of Several Response Variables*, <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>. 12 (2018) 214–219. <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>.
- [3] A. Ambrosini, T.N. Lambert, M. Bencomo, A. Hall, K. vanEvery, N.P. Siegel, C.K. Ho, *Improved High Temperature Solar Absorbers for Use in Concentrating Solar Power Central Receiver Applications*, in: *ASME International*, 2012: pp. 587–594. <https://doi.org/10.1115/es2011-54241>.
- [4] National Research Council (U.S.). *Committee on Coatings for High-Temperature Structural Materials.*, *Coatings for high-temperature structural materials : trends and opportunities*, National Academy Press, 1996.
- [5] Edward J Gildersleeve V, Toshio Nakamura, Sanjay Sampath. *Durability of plasma sprayed Thermal Barrier Coatings with controlled properties part II: Effects of geometrical curvature*. *Surface and Coatings Technology*. 2021: pp. 127678, vol4. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127678>

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

5.1 CONCLUSIONES.

En el trabajo realizado, se ha buscado una optimización del recubrimiento comercial utilizado en los receptores dentro de la tecnología de energía solar térmica de concentración de torre para su mejora, así como la evaluación de su durabilidad y el desarrollo de métodos con posibilidad de estandarización para dicha evaluación.

- Se ha conseguido diseñar un tratamiento térmico de consolidación de la pintura Pyromark en horno curado durante 2 h a 125 °C y a continuación 1 h a 250 °C para el vitrificado, que ofrece las mejores propiedades mecánicas. La durabilidad se evaluó midiendo la tasa de desgaste, mediante ensayos de rayado. Se midió la función de relajación y, a continuación, se caracterizó la temperatura de transición vítrea utilizando calorimetría diferencial de barrido.
- La durabilidad de Pyromark está fuertemente controlada por propiedades dependientes del tiempo, como los tiempos de relajación. Se establece una relación experimental entre los tiempos de relajación, la tasa de desgaste, la relación H^2_{∞}/E_{∞} y la temperatura de transición vítrea. Estas relaciones se pueden utilizar para obtener una información cualitativa del rendimiento mecánico de la capa de pintura depositada.
- La evolución de las propiedades funcionales del recubrimiento Pyromark durante los ensayos que evalúan su degradación muestran que la absorptancia inicial con un valor de 96%, sufre un aumento marginal al comienzo de la exposición a altas temperaturas. La evolución de la absorptancia medida no varía significativamente a las temperaturas de degradación (300-700 °C). La degradación inicial se observó después de 200 ciclos entre 300 °C y 700 °C a 50 °C/min. Debido a que no se observó degradación con rampas más lentas, este efecto se asocia con la rampa rápida de calentamiento y enfriamiento. Se postuló que la estructura cristalina del recubrimiento inicial se vería afectada por la exhibición del sustrato a temperaturas elevadas.
- Las propiedades ópticas, después de los tratamientos a temperaturas más altas y choque térmico más severo, no varían significativamente mientras se mantiene la integridad del recubrimiento. La pérdida de la continuidad de la capa se debe a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y la pintura, que provocan el desprendimiento de áreas aisladas de pintura y hacen que las propiedades ópticas varíen. Sin

embargo, la reducción en la absorptancia solar fue menor de lo previsto debido a los óxidos formados en la interfaz recubrimiento-sustrato.

- Una buena aproximación para calcular las propiedades ópticas del recubrimiento degradado cuando ya no es continuo sobre la superficie es utilizar la regla de las mezclas.
- El efecto de la irradiancia concentrada incidente también se estudió variando la concentración solar en la muestra. Se observó que el porcentaje de área no recubierta disminuyó drásticamente cuando la concentración solar fue superior al 550× soles. En este experimento, la radiación produjo un alto choque térmico porque no había fluido de transferencia de calor que enfriara el material.
- Se ha comprobado que el recubrimiento Pyromark sufre un efecto de “recocido” y se degrada de igual manera con gradientes térmicos que con calentamientos homogéneos. Los choques térmicos con presencia de gradiente térmico son más agresivos, provocando una disminución de absorptancia a un número muy inferior de ciclos.

Una vez evaluado el recubrimiento comercial, se ha buscado un sistema alternativo, con propiedades funcionales adecuadas y cuya durabilidad pueda garantizarse durante periodos mayores al recubrimiento actual, en las condiciones de trabajo requeridas. Se han depositado recubrimientos de Cr_2O_3 evaluando las condiciones de deposición para optimizar su capacidad como absorbentes solares, obteniendo las siguientes conclusiones;

- Se ha conseguido depositar un recubrimiento cerámico de Cr_2O_3 con buenas propiedades absorbentes, utilizando un sistema compacto de proyección por plasma de baja potencia. Los parámetros de deposición por proyección térmica afectan considerablemente al comportamiento de los recubrimientos como absorbentes solares. El análisis de la superficie de respuesta muestra un máximo relativo para la absorptividad ($\alpha_s=96\%$) en la ventana experimental explorada. La deseabilidad global, que incluye la máxima absorptividad y la mínima emisividad, muestra un máximo relativo para 50 A de intensidad, de, 0,83 NLPM de gas plasmógeno y una tasa de alimentación de polvo de 5,5 g/min. La microestructura de los recubrimientos cerámicos proyectados presenta diferentes fases oxidadas de Cr. La mayor absorción solar obtenida en algunos recubrimientos se debe a la formación de CrO_3 ortorrómbico, mientras que en los recubrimientos con una baja absorptancia solo se detectó Cr_2O_3 romboédrico.

5.2 TRABAJO FUTURO

Con el objetivo de poder llegar a una estandarización de los ciclos térmicos como pruebas válidas para la evaluación de recubrimientos selectivos para la tecnología térmica solar de torre, es necesaria la comparación de los resultados obtenidos con la evolución real de los recubrimientos en los propios receptores de torre.

Habiéndose observado la aceleración de la degradación de los recubrimientos cuando existen gradientes térmicos, es necesaria la realización de modelos termomecánicos teóricos que permitan evaluar los estados tensionales de los recubrimientos, comprobar experimentalmente los resultados teóricos. Estos modelos se podrían usar para el diseño de nuevos recubrimientos y adecuar los coeficientes de dilatación térmica para evitar el fenómeno de desacople evidenciado en los ensayos realizados.

En cuanto a los recubrimientos de Cr_2O_3 es muy prometedor su valor de α_s , cuando está presente la fase CrO_3 ortorrómbico. Por tanto, investigar la formación de esta fase y su durabilidad tanto asilada como en presencia de mezclas con otros óxidos de Cr.

