(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 921 425**

(51) Int. CI.:

C23C 8/02 (2006.01)
C23C 8/14 (2006.01)
C23C 8/18 (2006.01)
C23C 8/80 (2006.01)
C22C 38/18 (2006.01)
F24S 70/20 (2008.01)
F24S 70/30 (2008.01)
F24S 20/20 (2008.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2019 PCT/FR2019/050583**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2019 WO19186024**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2019 E 19742418 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2022 EP 3765650**

(54) Título: **Procedimiento para la formación de una capa de óxido monofásico $(Fe, Cr)_2O_3$ de estructura romboédrica sobre un substrato de acero o superaleación**

(30) Prioridad:

15.03.2018 FR 1852240

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.08.2022

(73) Titular/es:

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25 rue Leblanc
75015 Paris, FR y
MANNESMANN PRECISION TUBES FRANCE (50.0%)

(72) Inventor/es:

RACCURT, OLIVIER;
GENTZBITTEL, JEAN-MARIE;
SICARDY, OLIVIER;
BOURGUIGNON, FRANCIS y
MARCHAIS, PIERRE-JEAN

(74) Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la formación de una capa de óxido monofásico (Fe, $Cr)_2O_3$ de estructura romboédrica sobre un substrato de acero o superaleación

Campo técnico y estado de la técnica anterior

La presente invención se refiere a un proceso para formar una capa de óxido monofásico (Fe, $Cr)_2O_3$ de estructura romboédrica sobre un sustrato de acero o superaleación.

La invención encuentra aplicaciones en particular en el campo de los absorbedores solares térmicos para plantas de energía solar de concentración (CSP por “Concentrating Solar Power Plant”).

Una central termosolar de concentración es una central eléctrica diseñada para concentrar los rayos del sol, utilizando espejos para calentar un fluido caloportador. El fluido caloportador sirve entonces como fuente caliente en un ciclo termodinámico con vistas a la producción de electricidad o al aprovechamiento directo de esta fuente caliente. La concentración de la radiación solar permite alcanzar temperaturas más altas y beneficiarse de una importante conversión termodinámica.

Uno de los elementos esenciales de una central termosolar de concentración es el elemento absorbedor de radiación solar que tiene la función de absorber la radiación solar incidente para convertirla en calor. Con el fin de maximizar el rendimiento del absorbedor, éste comprende generalmente un revestimiento, denominado revestimiento selectivo o tratamiento selectivo. El revestimiento selectivo permite la máxima absorción de la energía solar incidente al mismo tiempo que emite la menor radiación infrarroja posible (principio de cuerpo negro). En particular, dicho revestimiento selectivo se considera perfecto si absorbe todas las longitudes de onda por debajo de una longitud de onda de corte y refleja todas las longitudes de onda por encima de esta misma longitud de onda de corte.

Convencionalmente, el revestimiento selectivo se obtiene depositando una capa metálica, que actúa como reflector de infrarrojos, luego una o más capas de cerámica/metal (cermet) como absorbente, y finalmente una o más capas antirreflectantes. Sin embargo, estas capas se obtienen generalmente por deposición al vacío, que es una técnica de deposición relativamente costosa, lo que aumenta los costes de fabricación del absorbedor solar. Además, estos materiales no presentan una buena resistencia a la oxidación en aire a alta temperatura, lo que limita su uso en aire a temperaturas del orden de (~300ºC) o bien su uso al vacío. En general, los procesos de deposición permiten obtener capas que tienen las propiedades ópticas deseadas pero no necesariamente la estabilidad a la temperatura o el carácter protector con respecto al sustrato.

Otra solución es utilizar un sustrato de acero que contenga cromo y oxidarlo para formar una capa de óxido intrínsecamente selectiva, es decir, la capa de óxido es capaz de absorber un máximo de energía solar incidente y volver a emitir un mínimo de radiación infrarroja. Por absorber un máximo de energía, se entiende que la fina capa superficial permite absorber al menos el 75% de la radiación solar. Al reemitir un mínimo de radiación infrarroja, se entiende que la emisividad de la capa delgada superficial es inferior al 25%. Dicha capa debe ser una capa de óxido monofásico de (Fe, $Cr)_2O_3$, compatible y tiene un espesor ≤150nm. Cuanto más grueso sea el óxido, mejor será la absorción en el rango de radiación solar, pero más aumentará la emisividad del tratamiento selectivo en el rango infrarrojo. Además, la capa debe tener una buena estabilidad térmica. La estabilidad de la capa de óxido también depende de su espesor, cuanto mayor es, más desfavorable es.

En el articulo de Greef et al. ("The oxidation of industrial FeCrMo steel", Corrosion Science 42 (2000) 1725-1740), se estudia la influencia de varios parámetros, y en particular la influencia del tratamiento térmico, en la formación de la capa de oxidación. La oxidación se realiza sobre un acero industrial FeCrMo a una temperatura de 157°C a 758°C, bajo presión parcial de oxígeno controlada. Para temperaturas por debajo de 400°C, se forma una capa de óxido compuesta principalmente de Fe_2O_3 y una pequeña cantidad de Cr_2O_3. De 400°C a 600°C se obtiene una capa de óxido compuesta por una mezcla de FeO, Fe_2O_3 y Cr_2O_3. Para temperaturas superiores a 600°C, se obtiene una capa de Cr_2O_3.

Se pueden realizar diferentes preparaciones superficiales del sustrato antes de la etapa de oxidación.

Por ejemplo, desde la década de 1980 se ha estudiado la obtención de una capa óptica selectiva para formar un absorbente solar mediante el pulido y luego la oxidación térmica de un acero inoxidable. El artículo de VC Sharma et al. ("A comparison of thermal performance of austenitic stainless steel solar absorber plates coloured by chemical and thermal oxidation techniques", Energy Vol. 6. pp. 133-138, 1981) describe un acero rico en cromo (18/8 Cr/Ni), pulido y luego sometido a un tratamiento térmico a 770°C durante 30 minutos. Los mejores rendimientos obtenidos son una absorbancia solar del 84% y una emitancia del 22%.

B. Karlsson et al. ("Optical constants and spectral selectivity of stainless steel and its oxides", J. Appl. Phys. 53(9), 6340-6346, 1982) estudian las propiedades ópticas de diferentes aceros inoxidables, previamente pulidos, y luego sometidos a un tratamiento térmico. La capa de óxido obtenida es una capa de óxido mixto de Cr_2O_3 y Fe_2O_3.

En el documento WO-A-2015/087021, el absorbedor solar se obtiene a partir de un sustrato de acero que tiene un contenido másico en cromo de entre el 6% y el 12,5%. La oxidación térmica, a una temperatura que oscila entre 400°C y 900°C, se realiza sobre el sustrato previamente pulido o estirado. La etapa de pulido hace posible formar sustratos de baja rugosidad mientras limita la formación de microdeformación dentro del sustrato. La capa obtenida es un óxido de hierro y cromo, de espesor comprendido entre 10 nm y 1000 nm, y preferentemente comprendido entre 20 nm y 500 nm.

En el documento EP-A-2784172, se obtiene un absorbente solar selectivo por oxidación, entre 500°C y 1150°C, de un acero que tiene un contenido másico en cromo entre 7,5% y 14%. El sustrato puede laminarse en frío o estirarse en frío antes de la etapa de oxidación. El óxido formado contiene Cr_2O_3 y óxidos tipo espinela. También se proponen condiciones de temperatura más bajas, pero se especifica que en este caso la formación del óxido Fe_2O_3 se favorece en detrimento de Cr_2O_3. Sin embargo, el óxido obtenido es diferente al buscado y por tanto las prestaciones ópticas y/o la estabilidad térmica también son diferentes.

El sustrato de acero también se puede preparar mediante un proceso SMAT (« Surface Mechanical Attrition Treatment »). Este proceso consiste en enviar bolas sobre la superficie del sustrato con una energía mecánica extremadamente alta, para desestructurar la estructura misma del sustrato, a una profundidad de varios cientos de micrones. Durante la implementación del proceso SMAT, la temperatura del sustrato permanece relativamente cerca de la temperatura de operación. La realización de un tratamiento térmico al aire sobre un sustrato así preparado conduce a la formación de una capa de óxido rica en cromo. La presencia de numerosos defectos en la estructura del sustrato favorece la migración de Cromo durante el tratamiento térmico de oxidación. Sin embargo, la capa formada tiene una estructura nanocristalina debido al alto nivel de deformaciones mecánicas introducidas en la propia estructura del sustrato y se observa una variación importante en la estructura. Las capas de óxido formadas son muy específicas del proceso SMAT. Generalmente observamos la primera aparición de una bicapa ($Fe_3O_4/FeCr_2O_4$) que luego se transforma durante el tiempo de tratamiento térmico en una tricapa de $Fe_3O_4/FeCr_2O_4/(Fe,Cr)_2O_3$ con un espesor total superior a una micra, tal y como se describe en el artículo de Xiao et al. ("Mejorar la resistencia a la oxidación a alta temperatura mediante una capa superficial nanocristalina", Scientific Reports, 5:13027, DOI: 10.1038/srep13027, 2015).

Los procesos de oxidación implementados convencionalmente en la técnica anterior conducen generalmente a capas de óxido más gruesas (espesor superior a 150 nm), en Cr_2O_3 y/o polifases.

Sin embargo, una capa de Cr_2O_3, una capa de $(Fe, Cr)_3O_4$ o un óxido polifásico (por ejemplo, bifásico o trifásico) que contiene una fase de $(Fe, Cr)_2O_3$ romboédrico no permite obtener todas las propiedades deseadas. Sólo una capa monofásica de $(Fe, Cr)_2O_3$ logra tales propiedades.

Ninguno de estos documentos describe un proceso que permita obtener una capa de óxido de $(Fe, Cr)_2O_3$ romboédrico monofásico, y de espesor menor o igual a 150nm se adhiere a un sustrato de acero.

Divulgación de la invención

Por tanto, es objeto de la presente invención proponer un procedimiento que permita formar, sobre la superficie de un sustrato de acero o superaleación, una capa de óxido de estructura cristalográfica controlada (un óxido monofásico $(Fe, Cr)_2O_3$) y de espesor controlado (70-150nm).

Este objetivo se logra mediante un proceso para formar una capa de óxido $(Fe, Cr)_2O_3$ de estructura romboédrica sobre un sustrato de acero o superaleación que comprende las siguientes etapas sucesivas:

a) proporcionar un sustrato de acero o superaleación recubierto por una capa superficial, el acero comprende al menos un 2% en peso de cromo,

b) eliminación de la capa superficial hasta alcanzar el sustrato de acero o superaleación, mediante una etapa de sustracción, ventajosamente una etapa de sustracción mecánica, bajo una atmósfera que contiene al menos 0,2 atm de oxígeno, dando como resultado la etapa de sustracción un nivel de microdeformaciones en el red cristalina del acero o superaleación superior a $1.0.10^{-3}$ y calentamiento local con cinética superior a 400°C/s, de manera que se forme una capa de óxido monofásico $(Fe, Cr)_2O_3$ romboédrico,

c) realizar un tratamiento térmico, en aire, a una presión parcial de agua inferior a 10.000 ppm, y a una temperatura comprendida entre 400°C y 1000°C, para hacer crecer la capa de óxido monofásico romboédrico formado en la etapa b) hasta un espesor que oscila entre 70 nm y 150 nm.

La invención se diferencia fundamentalmente de la técnica anterior por la particular etapa de preparación superficial del sustrato, que conduce a la formación de una capa de óxido monofásico romboédrico $(Fe, Cr)_2O_3$, adhiriéndose al sustrato de acero o superaleación. El tratamiento térmico hace posible el crecimiento de la capa de óxido. La capa obtenida es una capa delgada (menor o igual a 150 nm). Esta capa de óxido confiere al sustrato propiedades ópticas interesantes para la aplicación solar térmica, con alta absorbancia solar (normalmente superior al 75 %) y baja emitancia (normalmente inferior al 20 % a 100 °C), buena resistencia a la oxidación y corrosión, buena estabilidad térmica, hasta temperaturas de 600°C, en el aire, para aplicaciones solares termodinámicas concentradas, en particular para una aplicación de absorción solar térmica.

La etapa de sustracción es una etapa de sustracción de material para exponer el acero o superaleación mediante la eliminación de la capa superficial. La capa superficial puede contener, por ejemplo, contaminantes, óxidos y/o carburos. Esta etapa de sustracción de material genera simultáneamente:

- deformaciones en la superficie del sustrato de acero o superaleación y, por lo tanto, conduce a la creación de tensiones mecánicas significativas del acero o superaleación, por fricción, desgarro y/o cizallamiento

- se genera un fuerte gradiente de temperatura de varios cientos de grados por segundo en la interfaz material/medios de sustracción.

Esta etapa se realiza en atmósfera oxidante (es decir, que contiene al menos 0,2 atm de oxígeno), preferentemente en aire, lo que permite crear instantáneamente una fina capa de óxido. Por atmósfera se entiende una atmósfera gaseosa, por ejemplo aire ambiente, aire enriquecido con oxígeno o aire enriquecido con vapor de agua. La atmósfera oxidante contiene al menos un 5% en volumen de un precursor de oxígeno, como por ejemplo O_2, H_2O, u O_3.

La realización conjunta de las deformaciones superficiales y el aumento de temperatura en la superficie del sustrato durante la eliminación de la capa superficial, bajo una atmósfera oxidante, conduce a la producción de una capa de óxido mixto monofásico de hierro y cromo $(Fe, Cr)_2O_3$ de estructura romboédrica.

El óxido es monofásico, es decir que comprende al menos el 90% en masa de fase romboédrica, preferentemente al menos el 95% y aún más preferentemente el 100% en masa de fase romboédrica. El óxido no incluye otras capas de óxidos, tales como la forma de espinela (Fe,Cr), las formas ricas en Fe del tipo Fe_XO_y encontrados con los procesos de la técnica anterior, tales como pulido, SMAT,....

Por comprende el 100% en masa de fase romboédrica, se quiere decir que la capa de óxido contiene solo la fase romboédrica o la fase romboédrica y una cantidad despreciable de una o más fases. Se dice que una cantidad es insignificante si no se puede detectar, por ejemplo, si no se puede detectar por difracción de rayos X.

Las medidas ópticas establecen claramente propiedades diferentes y sistemáticamente más selectivas en comparación con los óxidos formados según la técnica anterior.

Ventajosamente, la etapa de sustracción va seguida de un enfriamiento rápido (típicamente con un gradiente de enfriamiento mayor o igual a 100 °C/s en el rango de 900 °C/400 °C) para colocar el óxido formado bajo tensión de compresión. Esto permite mejorar la resistencia mecánica de la capa de óxido y limita las posibilidades de migración de los elementos dentro del óxido.

La etapa c) permite hacer crecer el óxido hasta un espesor que oscila entre 70 nm y 150 nm. La atmósfera utilizada para el tratamiento térmico del crecimiento será una atmósfera de aire seco o que contenga una presión parcial de H_2O entre 1 ppm y 10.000 ppm.

La capa de óxido formada es delgada (espesor menor o igual a 150 nm), densa, continua y flexible. Tiene buena resistencia mecánica sobre el sustrato, ya que el óxido formado se encuentra bajo compresión.

Con tal proceso, la naturaleza química y/o las propiedades mecánicas del sustrato se modifican poco.

Ventajosamente, la etapa de sustracción de la etapa b) se realiza a una temperatura que oscila entre -10°C y 400°C.

Ventajosamente, la etapa de sustracción de la etapa b) se realiza a una temperatura que oscila entre -10°C y 100°C.

Ventajosamente, el contenido de agua durante la etapa b) es inferior a 20000 ppm, preferentemente inferior a 500 ppm y aún más preferentemente inferior a 3 ppm.

Ventajosamente, el nivel de microdeformaciones generadas en la red cristalina del acero o de la superaleación en la etapa b) es superior a $1{,}5.10^{-3}$, y preferentemente superior a 3.10^{-3}.

Ventajosamente, la cinética de calentamiento local durante la etapa de sustracción está entre 400°C/s a 900°C/s. y más ventajosamente entre 400°C y 800°C

Ventajosamente, el tratamiento térmico se realiza durante un tiempo que oscila entre 5 s a 2 h, y preferentemente entre 1 min y 60 minutos.

La duración y la temperatura del tratamiento térmico serán elegidas por el experto en la técnica en función de la geometría del sustrato.

Ventajosamente, la presión parcial del agua, durante la etapa c), es inferior a 600 ppm, y preferentemente inferior a 500 ppm.

Ventajosamente, el espesor de la capa de óxido romboédrico obtenido en la etapa c) oscila entre 70 y 150 nm.

Ventajosamente, el porcentaje de cromo en el acero oscila entre el 2 y el 25% en peso, y preferentemente entre el 5 y el 16% en peso.

La invención también se refiere a un proceso de fabricación de un absorbedor solar que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- formación de una capa de óxido monofásico $(Fe, Cr)_2O_3$ de estructura romboédrica sobre un sustrato de acero o superaleación, según las etapas a) a c) definidas en el proceso para formar una capa de óxido monofásico $(Fe, Cr)_2O_3$ de estructura romboédrica sobre un sustrato de acero o superaleación según la invención,

- aplicación de una capa antirreflectante sobre la capa de óxido.

La invención también se refiere a un absorbedor solar obtenido por el proceso descrito anteriormente, que comprende un sustrato de acero o superaleación recubierto sucesivamente por una capa de óxido monofásico $(Fe, Cr)_2O_3$ romboédrica, con un espesor que oscila entre 70nm y 150nm, y por una capa antirreflectante.

Ventajosamente, la capa de óxido tiene un espesor que oscila entre 80 nm y 120 nm.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se entenderá mejor en base a la siguiente descripción y los dibujos adjuntos en los que:

- las figuras 1A, 1B, 2 y 3 representan diferentes etapas del proceso de formación de una capa de óxido romboédrico $(Fe, Cr)_2O_3$, según un modo de realización de la invención,

- las figuras 4A y 4B son difractogramas de rayos X obtenidos, respectivamente, sobre el eje y sobre la circunferencia de un tubo de acero sobre el que se ha realizado una etapa de sustracción de material, según un modo de realización particular de la invención.

- la figura 5 representa esquemáticamente, en tres dimensiones, un sustrato recubierto con una capa de óxido intrínsecamente selectiva, obtenida por el procedimiento de la invención, y con una capa antirreflectante, según un modo de realización particular.

- la figura 6 es una representación gráfica de las prestaciones espectrales de un absorbente solar selectivo, en particular la curva B es una representación gráfica de la absorbancia o de la emitancia (eje vertical izquierdo, en unidades arbitrarias) y de la irradiancia (eje vertical derecho, en unidades arbitrarias) en función de la longitud de onda (eje horizontal en µm) de un absorbente solar selectivo, la curva A representa el espectro solar, y la curva C la radiación de un cuerpo negro a 450° C,

- la figura 7 es una representación gráfica de los comportamientos espectrales de un absorbedor tipo T91 pulido y oxidado según el procedimiento descrito en el documento [4] citado al final de la descripción, en particular, la curva D representa la reflectancia de dicho absorbedor (eje vertical, en unidades arbitrarias) en función de la longitud de onda, las curvas A y C son las mismas que en la Figura 6,

- la figura 8 es una representación gráfica de los comportamientos espectrales de un absorbedor tipo T91 pulido y oxidado por el proceso según la presente invención, en particular, la curva E representa la reflectancia de dicho absorbedor (eje vertical, en unidades arbitrarias) en función de la longitud de onda, las curvas A y C son las mismas que las de la figura 6,

- la figura 9 representa difractogramas obtenidos sobre una muestra preparada según el procedimiento de la presente invención, antes de la exposición (difractograma “R”), después de 3000 horas de exposición a 500°C y en aire, respectivamente, en la parte I (difractograma “I”), y en la parte II (difractograma “II”),

- las figuras 10a y 10b son representaciones gráficas de la evolución, respectivamente, de la absorbancia y emitancia solar a 450°C (eje vertical en porcentaje) en función del tiempo de exposición (eje horizontal en horas) a un sustrato de óxido según el proceso de la presente invención.

Las diferentes partes que se muestran en las figuras no se muestran necesariamente en una escala uniforme, para que las figuras sean más legibles.

Las diferentes posibilidades (variantes y realizaciones) deben entenderse como no excluyentes entre sí y pudiendo combinarse entre sí.

Discusión detallada de modos de realización particulares

El proceso para formar una capa de óxido monofásico $(Fe, Cr)_2O_3$ de estructura romboédrica sobre un sustrato 10 de acero comprende las siguientes etapas sucesivas:

a) disposición de un sustrato 10 de acero o superaleación recubierto por una capa superficial 20, comprendiendo el acero al menos un 2% en peso de cromo (figuras 1A y 1B),

b) remoción de la capa superficial 20 hasta llegar al sustrato de acero o superaleación 10, mediante una etapa de sustracción, bajo una atmósfera que contiene al menos 0,2 atm de oxígeno, la etapa de sustracción, generando un nivel de microdeformaciones en la red cristalina del acero mayor que $1{,}0.10^{-3}$ y calentamiento local según una cinética superior a 400° C/s, para formar una capa de óxido 30 $(Fe, Cr)_2O_3$ romboédrico (figuras 2 y 3),

c) realizar un tratamiento térmico, en aire, a una presión parcial de agua inferior a 10.000 ppm, y a una temperatura comprendida entre 400°C y 1000°C, para hacer crecer la capa de óxido romboédrico formada en la etapa b) hasta un espesor comprendido entre 70 nm y 150 nm.

Sustrato 10:

El sustrato 10 proporcionado en la etapa a) es un sustrato de acero o superaleación.

El sustrato 10 de acero comprende al menos un 2% en peso de cromo.

Un experto en la técnica puede, por ejemplo, elegir un acero de baja aleación, de baja aleación o de alta aleación. Preferentemente, el acero o la superaleación comprende del 2% al 25% en peso de cromo, y preferentemente del 2% al 20% en peso de cromo, y aún más preferentemente del 5 al 16% en peso.

Los aceros pueden ser aceros utilizados convencionalmente en el campo de la energía como por ejemplo los aceros según normas europeas EN10216, americanas ASTM A213, código de construcción ASME u otras, que contengan más del 2% de cromo como el 10CrMo9-10 (T22) (1.7380), llCrMo9-10 (T22) (1.7383), 20CrMoV13-5-5 (1.7779), 7CrWVMoNb9-6 (T23) (1.8201), 7CrMoVTiB10-10 (T24) (1.7378), X11CrMo5 (T5) (1.7362), X11CrMo9-1 (T9) (1.7386), X10CrMoVNb9-1 (T91) (1.4903), X10CrWMoVNb9-2 (T92) (1.4901), X11CrMoWVNb9-1-1 (E911) (1.4905), X12CrCoWMoVNb12-2-2 (1.4915), X20CrMoV11-1 (1.4922).

Los aceros utilizados también pueden ser aceros inoxidables Cr-Ni seleccionados de las normas EN10088, AISI, X7Cr13 (1.4003), X10Cr13 (1.4006), X12CrS13 (1.4005), X20Cr13 (1.4021), X30Cr13 (1.4028).

Ventajosamente, se elegirá una superaleación a base de níquel y/o una superaleación a base de cobalto. La superaleación es, por ejemplo, una superaleación del tipo Inconel® comercializado por la empresa Special Metals Corporation o incluso una superaleación ASTM-A-494 (625).

El sustrato 10 puede tener muchas formas geométricas. Por ejemplo, puede ser plano, cóncavo o convexo, tubular, etc. Los expertos en la técnica pueden elegir cualquier forma de la que se pueda eliminar la capa superficial 20 por sustracción de material.

La pieza puede incluir un agujero pasante o un agujero ciego, un resalte, una ranura, un surco, o incluso presentar varias superficies elementales por la asociación de una esfera y un cilindro, un plano y/o un cono.

Como se muestra en las Figuras 1A y 1B, el sustrato 10 está recubierto por una capa superficial 20. Por capa superficial 20 se entiende que el sustrato 10 está recubierto por una capa que puede estar parcial o totalmente oxidada y/o carburada/descarburada y/o que puede contener contaminantes. Además, según la presente invención, la capa superficial 20 puede ser de la misma naturaleza química que el volumen del sustrato 10.

La capa superficial 20 que recubre el sustrato 10 proporcionado en la etapa a) no requiere un estado superficial particular y/o una etapa de preparación particular. Un estado estándar de limpieza es suficiente, así mismo con respecto a la oxidación es suficiente un estado estándar sin picaduras.

La superficie de la capa superficial 20 puede ser rugosa o lisa. El sustrato 10 puede ser directamente de una fundición, laminado en caliente o en frío, trefilado, forjado en caliente o en frío o haber sido sometido previamente a una etapa de preparación de la superficie, por ejemplo pulido química o mecánicamente. Estos métodos anteriores de conformación o preparación no son exhaustivos.

Desde un punto de vista general, la capa superficial 20 puede estar en cualquier estado ya que esta capa se eliminará durante la etapa b).

Sustracción de la capa delgada superficial del sustrato 10:

Durante la etapa b), se retira la capa superficial 20 que recubre el sustrato 10 (figura 2).

También se puede eliminar una parte del sustrato 10, además de la capa superficial 20 (por ejemplo, eliminando la capa superficial y la parte externa del sustrato, representada por las líneas de puntos en la figura 1B).

La etapa de sustracción permite eliminar los contaminantes, óxidos y/o carburos que puedan recubrir el sustrato 10.

La cantidad de material a eliminar para llegar al material nativo del sustrato 10 dependerá de la condición de la superficie del sustrato 10. Preferentemente oscila entre 0,05 mm y 3 mm, y aún más preferentemente entre 0,1 mm y 1 mm.

El espesor del material eliminado es ventajosamente idéntico o sustancialmente idéntico en todos los puntos del sustrato 10.

La sustracción de material puede ser mecánica y obtenida por fricción, cizallamiento, desgarro, etc.

El experto en la técnica elegirá un proceso de sustracción de materia que le permita:

i. retirar la capa superficial 20 de la superficie hasta llegar al material nativo del sustrato 10,

ii. alcanzar un nivel de microdeformaciones (aproximación de Lorentz) superior a $1,0.10^{-3}$, preferentemente mayor que $1,5.10^{-3}$ y aún más preferentemente mayor que $3,0.10^{-3}$; el nivel de microdeformaciones puede, por ejemplo, subir a valores de $6,6.10^{-3}$ o incluso hasta valores superiores en función del procedimiento de sustracción elegido y/o del límite elástico del acero o de la superaleación. El nivel de microdeformaciones permite la creación de una red de dislocaciones suficiente para la rápida difusión del elemento cromo hacia la superficie del sustrato 10;

iii. alcanzar en la superficie del sustrato 10 una temperatura mínima, por ejemplo, de 400°C y, preferentemente, de 500°C a 900°C, debiendo alcanzarse la temperatura instantáneamente o al menos casi instantáneamente por calentamiento local según una cinética de calentamiento superior o igual a 400°C/s, y preferentemente de 400°C/s a 900°C/s.

Por "calentamiento local" se entiende el calentamiento en el lugar real del encogimiento de la capa superficial, y casi instantáneamente en dicho encogimiento.

Las condiciones i), ii), iii) son acumulativas para obtener la capa de óxido monofásica deseada (figura 3).

Respecto al punto ii), según la composición del sustrato 10, el elemento cromo estará más o menos presente en la matriz y por tanto la densidad de la red de dislocaciones necesaria no será la misma. El experto en la técnica elegirá el nivel de dislocación en función del porcentaje en masa de cromo en el sustrato 10.

El nivel de microdeformación se puede determinar mediante difracción de rayos X (XRD).

Las figuras 4A y 4B representan los difractogramas (Co-Kα) de un tubo de acero T91 (X10CrMoVNb9-1) preparado por un procedimiento según un modo de realización de la invención, a nivel del eje del tubo y de la circunferencia del tubo, respectivamente.

El sustrato 10 obtenido después de la etapa b), está en tensión biaxial. Tiene un esfuerzo axial σ11 = 270 MPa, un esfuerzo circunferencial σ22 = 320 MPa y una microdeformación promedio (aproximación de Lorentz): $\langle\varepsilon\rangle = 3,1\ 10^{-3}$. Se observa un ensanchamiento del pico ligado a la formación de microdeformaciones en la superficie del sustrato 10. Las microdeformaciones se midieron en profundidades que oscilan entre 2 y 17 µm, perpendiculares a la superficie del sustrato 10.

En cuanto al punto iii), el proceso de sustracción elegido, realizado en el aire, suministra localmente en la superficie un fuerte poder de deformación que se convierte en calor y provoca fuertes variaciones de temperatura. Se trata tanto de variaciones con respecto al tiempo (calentamiento muy rápido bajo el medio de sustracción y enfriamiento muy rápido después del paso de la herramienta) como con gradientes con respecto al espacio (superficie caliente sobre sustrato 10 frío). Este rápido paso a alta temperatura de la superficie permite la nucleación del óxido. El gradiente de temperatura de enfriamiento será mayor o igual a 100 °C/s en el rango de 900 °C/400 °C.

El proceso se lleva a cabo en atmósfera seca.

La temperatura en la interfase sustrato/medios de sustracción puede posiblemente regularse utilizando aire seco a una presión parcial baja de H_2O menos de 20.000 ppm, preferentemente menos de 500 ppm e incluso más preferentemente menos de 3 ppm. Se ha observado que el uso de un refrigerante a base de agua tendrá un efecto negativo en la formación de óxido.

Preferentemente, la etapa de sustracción se lleva a cabo a una temperatura inferior a 400°C.

La etapa de sustracción de material se lleva a cabo bajo una atmósfera oxidante (bajo aire o bajo cualquier otra atmósfera que contenga al menos 0,2 atm de oxígeno) para crear instantáneamente en la superficie del sustrato 10 una capa delgada de un óxido rico en Cr $(Cr_XFe_{1x})_2O_3$ (con x entre 0 y 0,2; por ejemplo x = 0,1) romboédrico de espesor nanométrico. También se observa este óxido $(Cr, Fe)_2O_3$.

El óxido formado está en compresión. De hecho, el óxido tiene un volumen mayor que el sustrato 10 a partir del cual se forma. Su extensión lateral siendo frustrada por el sustrato 10, se encuentra en compresión. Este punto contribuye al carácter protector de la capa al reducir los coeficientes de difusión en su interior.

La superficie del sustrato 10 que ha sido sometida a la etapa de sustracción de material que cumple los criterios i, ii) y iii), bajo una atmósfera oxidante seca, se encuentra en un estado de tensiones residuales de tracción.

Esquemáticamente, esto corresponde a la formación de una “piel” caliente, formada durante la sustracción de material, que se contrae al contacto con un sustrato 10 que ha permanecido frío en profundidad.

Por el contrario, las superficies sometidas a una etapa de pulido son el asiento de tensiones residuales de compresión y no permiten formar el óxido deseado. Del mismo modo, una etapa de laminación en caliente o en frío, rectificación, electropulido o electroerosión, o incluso un proceso SMAT, no permite obtener simultáneamente el nivel de microdeformación y el calentamiento deseado. El óxido obtenido con dichos procesos no será un óxido mixto de hierro y cromo y/o no será un óxido monofásico y/o no tendrá el espesor final deseado. Por lo tanto, no tendrá las propiedades de estabilidad óptica y/o térmica deseadas.

La etapa de sustracción de material puede ser elegida por el experto en la técnica, por ejemplo, entre esmerilado, taladrado, fresado, torneado o cualquier otro medio que permita obtener las tres condiciones simultáneas i, ii), iii).

Por ejemplo, el experto en la técnica puede, según su aplicación, partir de un sustrato plano de acero del tipo X10CrMoVNb9-1 en cualquier estado. Mediante una amoladora eléctrica o neumática, elegirá la naturaleza del disco, preferentemente continuo, compatible con el sustrato, por ejemplo con base de corindón o diamante. La velocidad de rotación del disco, la presión de contacto así como los movimientos longitudinales y transversales a aplicar se elegirán de forma que puedan satisfacer los criterios i, ii), iii). La aplicación puede ser tal que se asegure la continuidad en la superficie del sustrato. Además, para cumplir las condiciones de oxidación, la aplicación se realizará en atmósfera controlada cumpliendo los requisitos definidos anteriormente. La aplicación de cualquier movimiento de herramienta en cualquier atmósfera no resultará en última instancia en un óxido conformado delgado y continuo.

A modo de ejemplo no limitativo, la etapa de sustracción, respetando los criterios i), ii) y iii), puede implementarse sobre un sustrato de acero del tipo $X_{10}CrMoVNb_{9-1}$, en particular en forma de pieza plana de acero. El estado inicial del sustrato de acero no importa. En otras palabras, el sustrato de acero puede estar crudo de transformaciones en frío o en caliente o haber recibido previamente al menos una preparación. La etapa de sustracción comprende entonces la aplicación de una presión de contacto sobre el sustrato de acero por medio de una amoladora eléctrica o neumática (por ejemplo, una amoladora eléctrica portátil). La elección del disco de la amoladora está al alcance de los expertos en la materia. El disco elegido es preferentemente continuo (es decir, sin muescas) y compatible con la naturaleza del sustrato de acero. En particular, el disco puede ser una base de diamante o preferentemente una base de corindón.

La velocidad periférica máxima del disco se puede determinar según el diámetro, la naturaleza y la velocidad de rotación de dicho disco. Por ejemplo, a un disco de 125 mm de diámetro tipo AS 30 S INOX BF se le puede imponer una velocidad periférica máxima de 80 $m.s^{-1}$.

Durante la etapa de sustracción, la presión y el ángulo de contacto del disco con respecto a la superficie del sustrato de acero se adaptan para poder satisfacer los requisitos de seguridad y cumplir con las reglas de la técnica en cuanto al uso general de tales equipos.

Finalmente, para satisfacer las condiciones de oxidación, la aplicación se puede realizar en atmósfera controlada cumpliendo los requisitos definidos anteriormente (por ejemplo aire seco a baja presión parcial de H_2O inferior a 20.000 ppm, preferentemente inferior a 500 ppm y aún más preferentemente inferior a 3 ppm).

Crecimiento de la capa de óxido 30 $(Cr, Fe)_2O_3$:

Durante la etapa c), se lleva a cabo un tratamiento térmico para hacer crecer la capa de óxido 30 previamente formada en la etapa b). La temperatura del tratamiento térmico varía de 400°C a 1000°C, y preferentemente de 400°C a 850°C. La temperatura será elegida por el experto en la técnica en función de la composición del sustrato 10. La duración del tratamiento térmico depende de la geometría del sustrato 10 y del espesor de la capa de óxido 30 formada durante la etapa b). La duración oscila, por ejemplo, de 5 s a 2 h, y preferentemente de 1 min a 60 minutos.

El tratamiento térmico se lleva a cabo bajo una atmósfera de aire seco o que contiene una presión parcial de H_2O inferior a 10.000 ppm, por ejemplo entre 1 ppm y 10.000 ppm, y preferentemente inferior a 600 ppm, por ejemplo entre 1 ppm y 600 ppm, incluso más preferentemente inferior a 500 ppm, por ejemplo entre 1 ppm a 500 ppm.

Al final de la etapa c), la capa de óxido mixto de hierro y cromo del tipo $(Fe, Cr)_2O_3$ de tipo romboédrico tiene un espesor que oscila entre 70 nm y 150 nm, y preferentemente entre 80 nm y 120 nm, por ejemplo del orden de 100 nm.

Se ha observado que el espesor de óxido monofásico formado al final de la etapa c) tendía a un máximo del orden de 150 nm independientemente de la duración y de la temperatura del tratamiento de oxidación. Por el contrario, las capas de óxido no monofásicas pueden tener espesores que van hasta más de 400 nm.

La etapa c) libera las tensiones mecánicas del material

El sustrato 10 obtenido por el proceso descrito anteriormente está recubierto por una capa 30 de óxido estable. No hay capas interpuestas entre el sustrato 10 de acero y la capa de óxido 30. La capa de óxido 30 tiene propiedades ópticas intrínsecas de selectividad, es decir, alta absorbancia solar y baja emitancia.

El sustrato 10 obtenido por el proceso descrito anteriormente puede, por ejemplo, ser utilizado para producir un absorbente solar cuyas propiedades de selectividad sean mejoradas en comparación con los absorbentes solares obtenidos por técnicas conocidas del estado de la técnica.

En particular y a modo de comparación, los inventores han determinado las propiedades de un absorbente obtenido según un procedimiento conocido del estado de la técnica y de un absorbente obtenido según el procedimiento de la presente invención.

En ambos casos, se trataba pues de oxidar la superficie de un sustrato de acero tipo T91 (X10CrMoVNb9-1).

En este sentido, la figura 7 reproduce una curva de reflectancia hemisférica de un sustrato T91 (X10CrMoVNb9-1) (conocido como la "muestra conocida") pulido y oxidado a 600°C 1 h preparado según el procedimiento descrito en el documento [4] citado al final de la descripción.

La figura 8, por su parte, representa la curva de reflectancia hemisférica de un sustrato T91 (X10CrMoVNb9-1) (conocido como “muestra de la invención”) preparado según la invención y oxidado en las mismas condiciones.

Las curvas de reflectancia relativas a la muestra conocida y a la muestra inventiva permiten calcular los valores de absorbancia solar (α) y emitancia (ε) a 100°C, 300°C y 450°C de cada una de estas dos muestras. El método que permite estos cálculos se presenta en la sección "anexo" de la presente invención.

Así, la Tabla 1 recopila las propiedades de absorbancia y emitancia de la muestra conocida, y la Tabla 2 las de la muestra inventiva.

Tabla 1

α	ε (100 °C)	ε (300 °C)	ε (450 °C)
73,17	6,47	9,50	11,91

Tabla 2

α	ε (100 °C)	ε (300 °C)	ε (450 °C)
77,70	2,30	3,42	6,89

Al comparar los valores de las dos tablas, se puede ver que para el mismo tipo de muestra aquí T91 (X10CrMoVNb9-1) el procedimiento de la invención permite obtener un tubo con un nivel de absorbancia solar superior al 77,70 % en lugar del 73,17 % mientras que tiene un nivel de emitancia inferior del 6,89 % a 450 ºC frente al 11,91 %.

La selectividad del absorbedor puede mejorarse añadiendo una o varias capas antirreflejantes 40 depositadas a posteriori sobre la capa de óxido 30 (figura 5), o incluso capas absorbentes. El grosor y la naturaleza de la capa o capas dependerán de las propiedades antirreflectantes deseadas y se pueden calcular fácilmente utilizando una herramienta de simulación óptica. Se puede citar, a modo ilustrativo, el programa de simulación óptica SCOUT (descargable desde la página web: www.mtheiss.com) utilizado por equipos de investigación que trabajan en la deposición multicapa de absorbentes solares selectivos.

El absorbedor solar fabricado según el procedimiento de la invención está más bien orientado para temperaturas medias o incluso altas (concentración termodinámica solar).

El sustrato 10 también se puede usar para fabricar la parte sensible de un sensor de flujo o temperatura bajo irradiación.

El sustrato 10 también se puede utilizar para aplicaciones a temperatura del aire (inferior a la temperatura de uso del sustrato 10), o para aplicaciones que requieran un refuerzo de la protección contra la oxidación en caliente.

Por ejemplo, la temperatura de trabajo de un acero T91 (X10CrMoVNb9-1) es de alrededor de 650°C.

Ejemplos ilustrativos y no limitativos de un modo de realización:

El proceso se llevó a cabo sobre un sustrato 10 de acero que contenía aproximadamente un 9,5 % de Cr (T91 (X10CrMoVNb9-1)). En particular, el sustrato 10 se oxidó a 650 °C durante una hora en aire seco para formar la capa protectora 30 sobre la superficie del sustrato 10. La capa 30 así formada es una capa de $(Fe, Cr)_2O_3$ 90 nm de espesor. Una capa antirreflectante de SiO_2 también se depositó sobre una parte del sustrato 10 (denominada “parte I”) dejando otra parte de la muestra (denominada “parte II”) desprovista de capa antirreflectante.

El carácter monofásico de la capa de óxido se verifica por difracción de rayos X. El equipo utilizado es un difractómetro Bruker (modelo: D8 Advance) equipado con una fuente de Cu y un detector lineal tipo LynxEye. La tensión de alimentación y la corriente del tubo RX son de 40 kV y 40 mA respectivamente. El ancho del haz es de 12 mm, su divergencia de 0,45°. En estas condiciones, la única fase detectada en el óxido es $(Fe,Cr)_2O_3$ romboédrico que confirma la naturaleza monofásica de la capa de óxido.

Un sustrato 10 y su capa protectora de óxido 30 obtenidos por el procedimiento de la invención se probaron en condiciones de uso (500°C en aire), y en particular se sometieron a una exposición de 3000 horas a 500°C en aire. En este sentido, la figura 9 representa los difractogramas obtenidos sobre la muestra antes de la exposición (difractograma “R”), después de 3000 horas de exposición a 500°C y en aire, respectivamente, en la parte I (difractograma “I”), y en la parte I (difractograma “II”).

En cada uno de estos tres difractogramas, las flechas indican líneas representativas de la capa de óxido $(Fe, Cr)_2O_3$. No se detecta un cambio notable en este último, lo que confirma una excelente estabilidad de la capa de óxido. Estos resultados permiten por lo tanto confirmar que el sustrato 10 está protegido contra la oxidación.

Los inventores también midieron la variación de las propiedades ópticas, en particular la absorbancia solar y la emitancia a 450°C, durante 3000 horas de envejecimiento a 500°C en aire.

Los resultados obtenidos se recopilan en las Figuras 10a y 10b que representan, respectivamente, la evolución de la absorbancia y emitancia solar a 450°C (eje vertical en porcentaje) en función del tiempo de exposición (eje horizontal en horas). Estas dos cantidades permanecen relativamente constantes durante la exposición, demostrando así una excelente estabilidad de las propiedades ópticas de las muestras así probadas.

La estabilidad de las propiedades ópticas y de la capa de óxido medida por Difracción de Rayos X muestra la excelente resistencia a la oxidación en aire a 500°C de las muestras en comparación con las muestras de los documentos [5] y [6] citados al final de la descripción

Anexo

Por "absorbancia" se entiende un coeficiente de absorción de un cuerpo de una onda electromagnética. En el presente caso, la absorbancia solar corresponde al coeficiente de absorción del espectro solar por parte del material, en particular de la capa de óxido 30. Se calcula a partir del espectro de reflectancia medido por un espectrofotómetro y el espectro solar.

Por "emitancia" se entiende el porcentaje del flujo de radiación emitido en todas las direcciones por un material, en particular la capa de óxido 30, a una temperatura T dada con respecto al flujo de radiación en todas las direcciones del cuerpo negro a esta misma temperatura (se entiende que un cuerpo negro tiene una emitancia del 100%).

Por “reflectancia” o “reflectancia total”, se entiende la proporción de flujo luminoso que refleja una superficie en función de un flujo incidente sobre dicha superficie. La reflectancia es total cuando se mide en todas las direcciones utilizando una esfera integradora. El espectro de reflectancia da la reflectancia en función de la longitud de onda.

La medida del espectro de reflectancia total permite calcular la absorbancia solar α y la emitancia ε_T a una temperatura T. Se supone aquí que es aplicable la ley de Kirchhoff ya que el material es opaco (el experto en la técnica puede consultar al respecto los documentos [1] y [2] citados al final de la descripción), de manera que $\varepsilon(\lambda;\theta,\varphi) = \alpha(\lambda;\theta,\varphi)$ (1).

Si la medida total (sobre todo el espacio) y para un material opaco y sin efecto no lineal (lo que generalmente se acepta para los absorbentes solares), la emitancia total y la reflectancia total están unidas por la relación $\varepsilon_T(\lambda) = 1 - \rho_T(\lambda)$ (2).

Así, la absorbancia solar y la emitancia a la temperatura T están definidas por las siguientes relaciones:

$$\alpha = 1 - \frac{\int_{\lambda=280nm}^{2500nm} \rho_T(\lambda) \times S(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda=280nm}^{2500nm} S(\lambda) d\lambda} \qquad (3)$$

$$\varepsilon(T) = 1 - \frac{\int_{\lambda=280\,\mathrm{nm}}^{16\,000\,\mathrm{nm}} \rho_T(\lambda) \times B_T(\lambda)\, d\lambda}{\int_{\lambda=280\,\mathrm{nm}}^{16\,000\,\mathrm{nm}} B_T(\lambda) d\lambda} \qquad (4)$$

Con :

α: absorbancia solar total

ε(T): emitancia a la temperatura T

$\rho_T(\lambda)$: reflectancia total a la longitud de onda λ

$B_T(\lambda)$: Irradiación de cuerpo negro a temperatura T y longitud de onda λ

S (λ): Irradiación solar en la longitud de onda λ

λ: longitud de onda

El procedimiento de medición se describe en el artículo de J. Braillon *et al.* [3] citado al final de la descripción.

Se dice que un absorbedor solar es selectivo si tiene alta absorbancia solar y baja emitancia a la temperatura de trabajo. La curva ideal de tal material se da en el artículo de C. Kennedy [1] citado al final de la descripción, y reproducido en la figura 6.

Referencias

[1] C. Kennedy, "Review of mid- to high- temperature solar selective absorber materials," Tech. Rep. NREL/TP-520-31267, NREL, National Renewable Energy Laboratory 1617 Cole Boulevard Golden, Colorado 80401-3393, 2002;

[2] J. Palmer, Handbook of Optics, second ed., Part II,, ch. 25, The Measurement of Transmission, Absorption, Emission and Reflection. M. Bass, 1994;

[3] J. Braillon et al., Development of optical tool for the characterization of selective solar absorber tubes, AIP Conférence Proceedings 1734, 130004 (2016);

[4] FR2976349 ;

[5] O. Raccurt et al., "Study of the stability of a selective solar absorber coating under air and high temperature conditions", Energy Procedia, Vol. 69, 2015, p 1551-1557;

[6] Raccurt, O. et al., "In air durability study of solar selective coating for parabolic trough technology", (2017), AIP Conférence Proceedings 1850(1), 130010.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para formar una capa de óxido monofásico (30) $(Fe, Cr)_2O_3$ de estructura romboédrica sobre un sustrato (10) de acero o superaleación que comprende las siguientes etapas sucesivas:

a) proporcionar un sustrato (10) de acero o superaleación recubierto por una capa (20) superficial, comprendiendo el acero al menos un 2% en peso de cromo,

b) eliminar la capa (20) superficial hasta alcanzar el sustrato (10), mediante una etapa de sustracción, ventajosamente una etapa de sustracción mecánica, bajo una atmósfera que contiene al menos 0,2 atm de oxígeno, provocando la etapa de sustracción un nivel de microdeformaciones en la red cristalina del acero o superaleación mayor que $1{,}0.10^{-3}$ y calentamiento local según una cinética superior a 400°C/s, de manera que forma una capa de óxido monofásico (30) $(Fe, Cr)_2O_3$ romboédrico,

c) realizar un tratamiento térmico, en aire, a una presión de agua parcial inferior a 10.000 ppm, y a una temperatura que oscila entre 400°C a 1000°C, de manera que crece la capa de óxido monofásico (30) romboédrico formada en la etapa b) hasta un espesor que oscila entre 70 nm y 150 nm.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de sustracción mecánica de la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre -10°C a 400°C.

3. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la etapa de sustracción mecánica de la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura que oscila entre -10°C y 100°C.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido de agua durante la etapa b) es inferior a 20.000 ppm, preferentemente inferior a 500 ppm e incluso más preferentemente inferior a 3 ppm.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el nivel de microdeformaciones generadas en la red cristalina del acero o de la superaleación en la etapa b) es superior a $1{,}5.10^{-3}$, y preferentemente superior a $3{,}10^{-3}$.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cinética de calentamiento está comprendida entre 400°C/s a 900°C/s.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento térmico se realiza durante un período que oscila entre 5s y 2h, y preferentemente entre 1min y 60 minutos.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión parcial del agua, durante la etapa c), es inferior a 600 ppm, y preferentemente inferior a 500 ppm.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el espesor de la capa (30) de óxido romboédrico obtenido en la etapa c) oscila entre 70 al 150 nm.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje de cromo del acero oscila entre el 2 al 25% en peso, y preferentemente entre 5 al 16% en peso.

11. Procedimiento de fabricación de un absorbedor solar que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- formación de una capa de óxido monofásico (30) $(Fe, Cr)_2O_3$ de estructura romboédrica sobre un sustrato (10) de acero o superaleación, según las etapas a) a c) tal como se define en la reivindicación 1,

- aplicación de una capa (40) antirreflectante sobre la capa de óxido monofásico (30).

12. Absorbedor solar obtenido según el procedimiento definido en la reivindicación 11, que comprende un sustrato (10) de acero o superaleación recubierto sucesivamente por una capa de óxido monofásico (30) $(Fe, Cr)_2O_3$ romboédrico, que tiene un espesor que oscila entre 70nm y 150nm, y por una capa (40) antirreflectante.

13 Absorbedor solar según la reivindicación anterior, caracterizado porque la capa de oxido (30) tiene un espesor que oscila entre 80nm y 120nm.

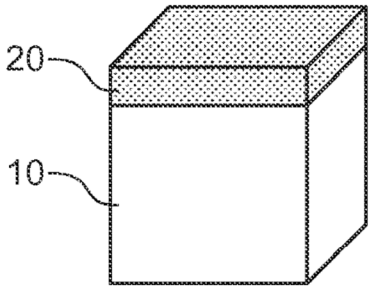


FIG.1A

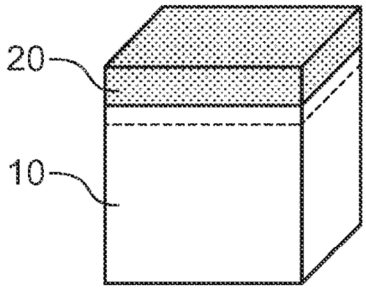


FIG.1B

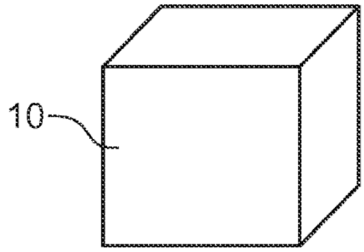


FIG.2

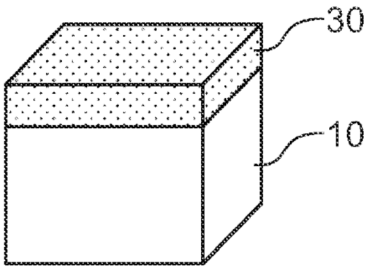


FIG.3

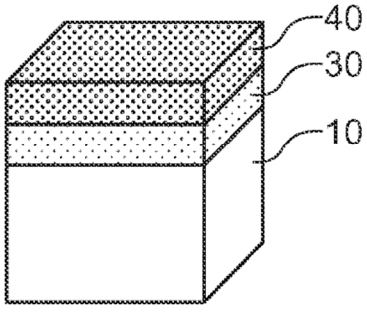


FIG.5

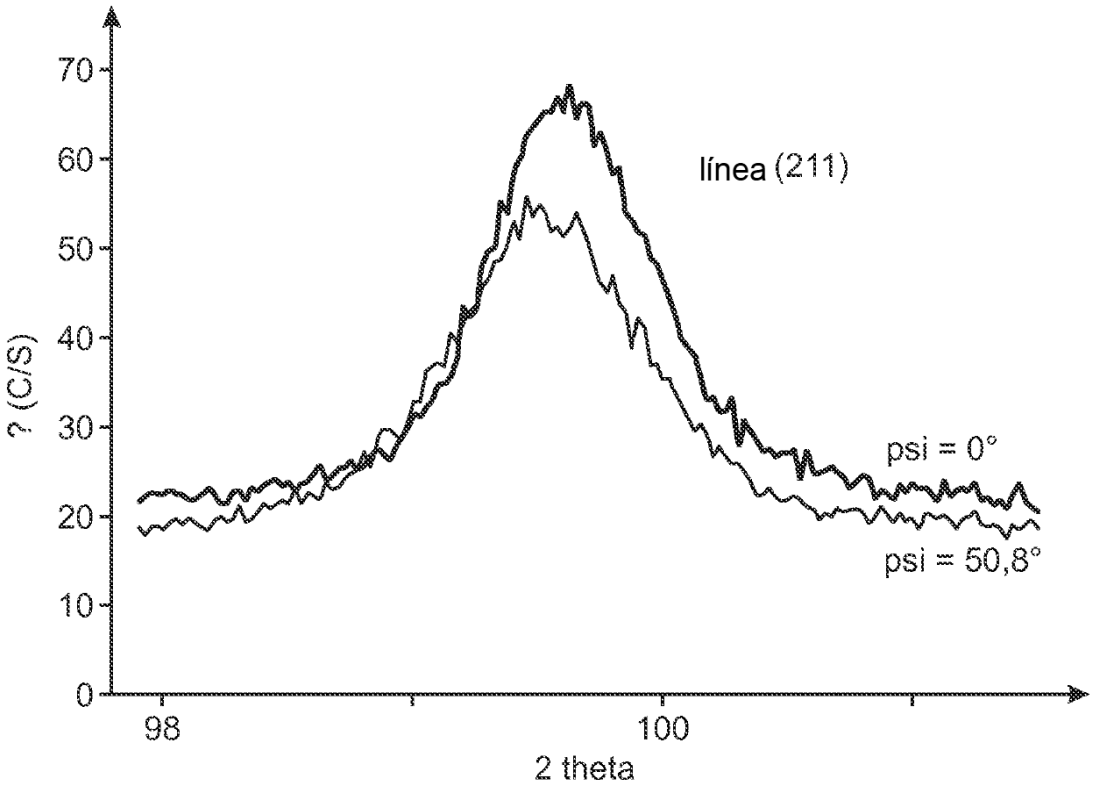

70
60
50
40
30
20
10
0
? (C/S)
línea (211)
psi = 0°
psi = 50,8°
98
100
2 theta

FIG.4A

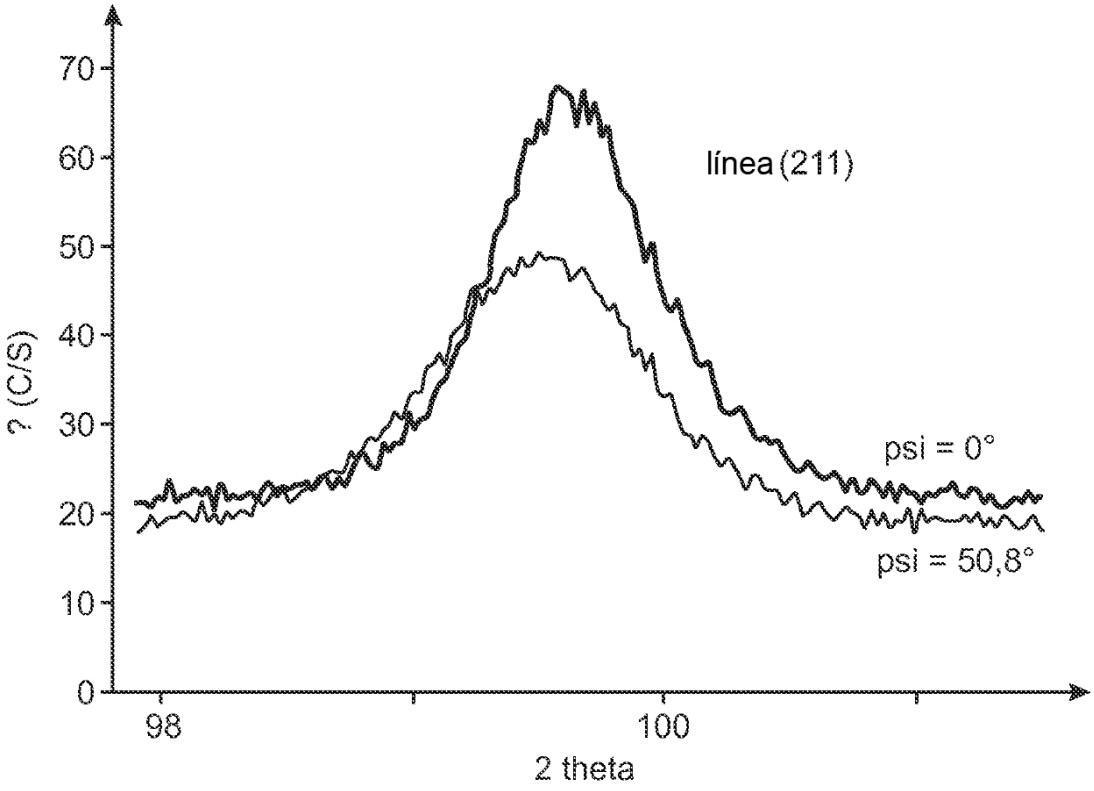

70
60
50
40
30
20
10
0
? (C/S)
línea (211)
psi = 0°
psi = 50,8°
98
100
2 theta

FIG.4B

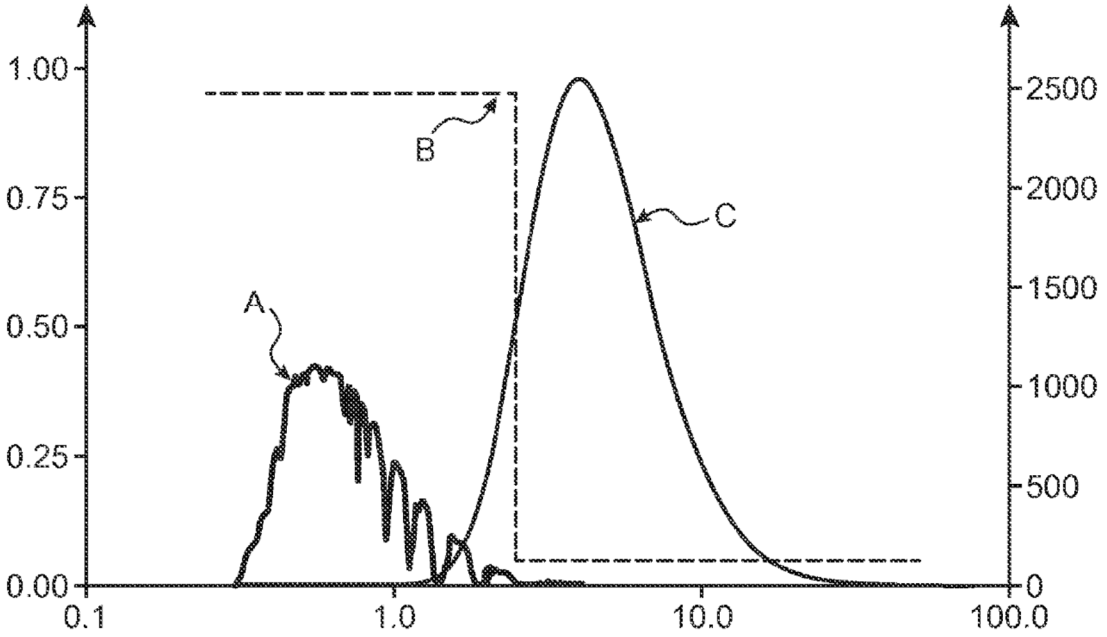

1.00
0.75
0.50
0.25
0.00
2500
2000
1500
1000
500
0
0.1
1.0
10.0
100.0
A
B
C

FIG.6

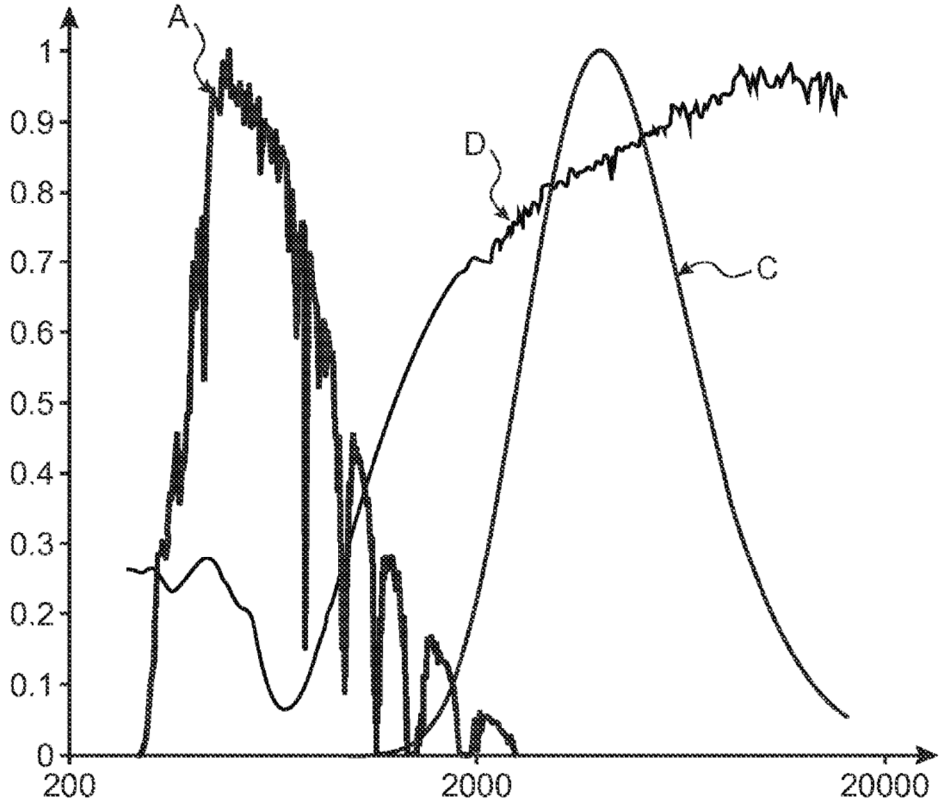

1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
200
2000
20000
A
D
C

FIG.7

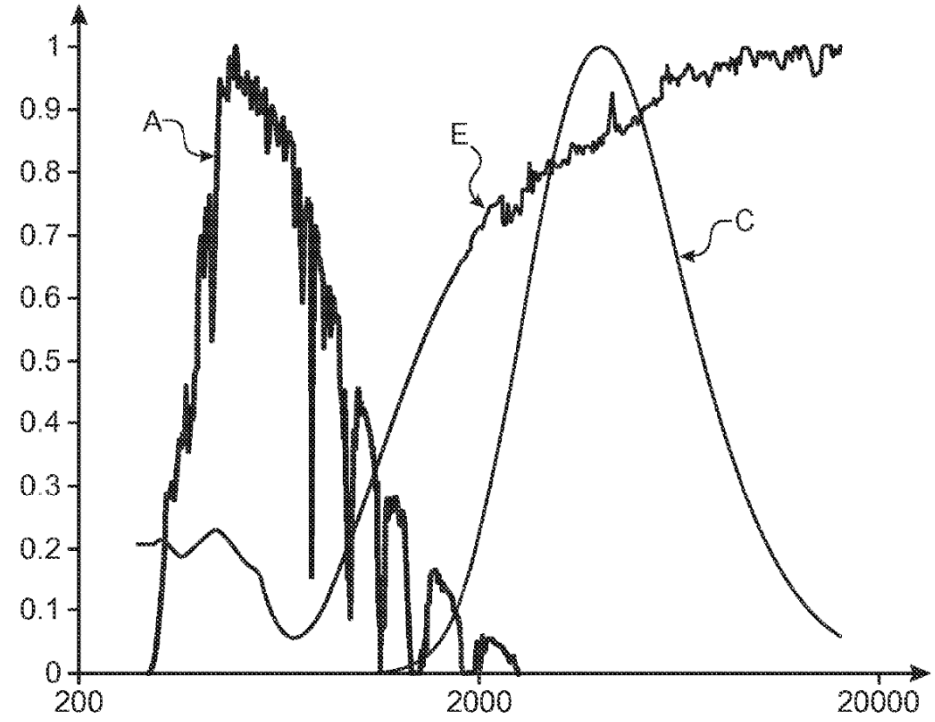

1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
200
2000
20000
A
E
C

FIG.8

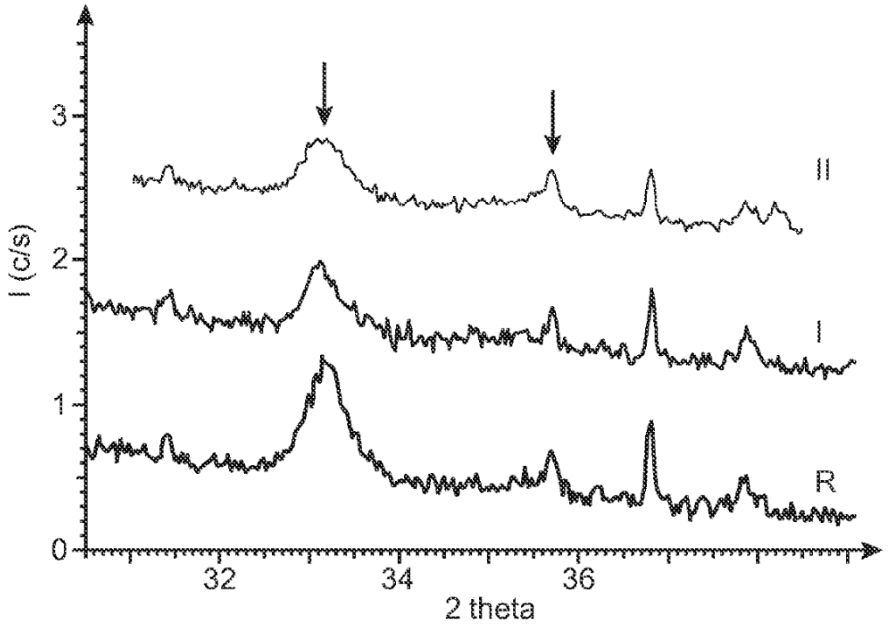

3
2
1
0
I (c/s)
32
34
36
2 theta
II
I
R

FIG.9

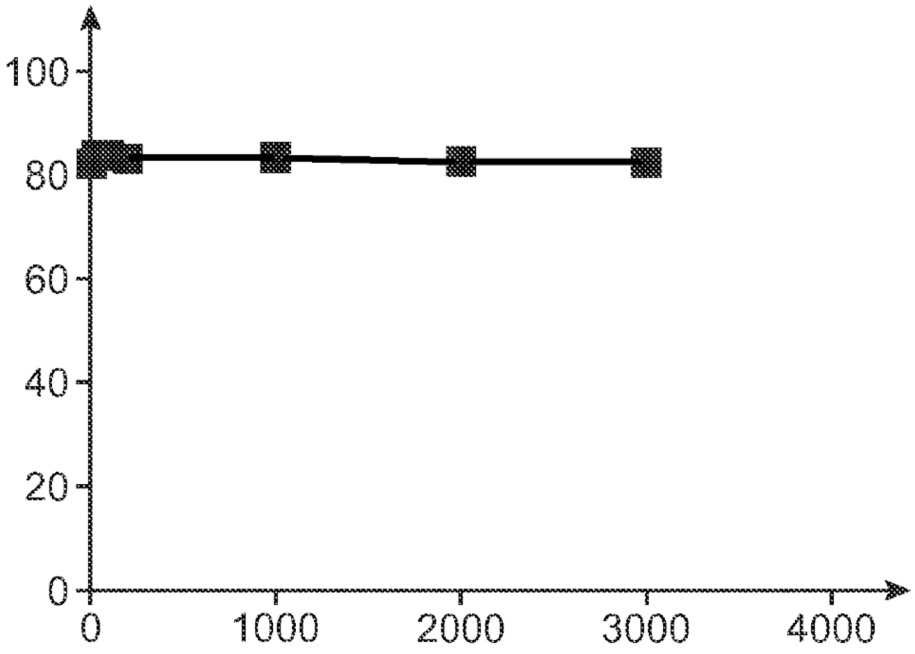


FIG.10a

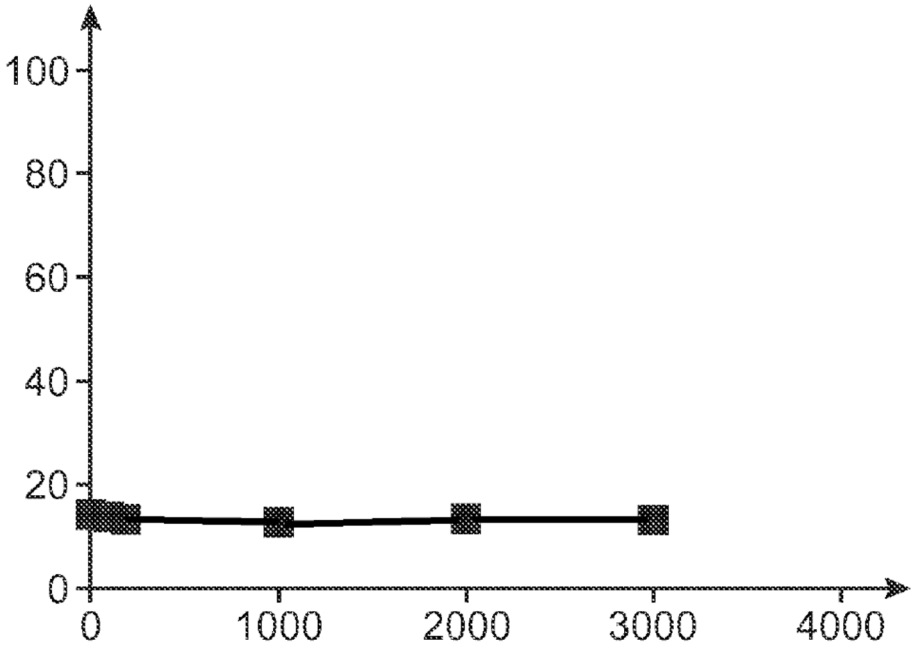


FIG.10b