



Ricerca di Sistema elettrico

Processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, di materiali da impiegare in coating solari innovativi per massimizzare le prestazioni fototermiche e minimizzare il degrado in aria nel range di temperatura 300-500 °C

C. Diletto, A. D'Angelo, S. Esposito, A. Guglielmo

MATERIALI INNOVATIVI PER COATING AD ALTA STABILITA' IN ARIA IN TUBI RICEVITORI NON EVACUATI

C. Diletto, A. D'Angelo, S. Esposito, A. Guglielmo (ENEA TERIN-STSN-SCIS)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.9 Solare Termodinamico

Work package: *Sviluppo di componentistica avanzata per impianti CSP*

Linea di attività: *LA1.18 – Processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, di materiali da impiegare in coating solari innovativi per massimizzare le prestazioni fototermiche e minimizzare il degrado in aria nel range di temperatura 300-500 °C*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia - ENEA

Responsabile del Work package: Alberto Giaconia - ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 MATERIALI DA UTILIZZARE IN QUALITÀ DI RIFLETTORE A INFRAROSSO DI UN RIVESTIMENTO SOLARE PER TUBI RICEVITORI NON EVACUATI OPERANTI ALLA TEMPERATURA DI 500°C.....	7
2.1.1 Lega metallica ternaria auto-passivante a base di W-Cr-Ti: deposizione e caratterizzazione.....	7
2.1.2 Valutazione della stabilità ottica e strutturale della lega W-Cr-Ti mediante cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 500°C.....	18
2.2 MATERIALI DA UTILIZZARE IN QUALITÀ DI RIFLETTORE A INFRAROSSO DI UN RIVESTIMENTO SOLARE PER TUBI RICEVITORI NON EVACUATI OPERANTI ALLE TEMPERATURE DI 300°C E 400°C.....	24
2.2.1 Tungsteno: deposizione e caratterizzazione.....	25
2.2.2 Valutazione della stabilità ottica e strutturale del tungsteno mediante cicli di annealing termico in aria alle temperature di 300°C e 400°C.....	28
2.3 MATERIALI DA UTILIZZARE IN QUALITÀ DI STRATO ASSORBITORE DI UN RIVESTIMENTO SOLARE PER L'IMPIEGO IN TUBI RICEVITORI NON EVACUATI OPERANTI NEL RANGE DI TEMPERATURA 300-500°C.....	31
2.3.1 Valutazione della stabilità ottica e strutturale dei CERMET W-Al ₂ O ₃ mediante cicli di annealing termico in aria alle temperature di 300°C e 400°C.....	31
3 CONCLUSIONI.....	37
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	39

Sommario

L'attività di ricerca descritta nel presente documento è inerente allo sviluppo e messa a punto dei materiali e dei relativi processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, utili per la realizzazione di rivestimenti solari spettralmente selettivi a elevata efficienza fototermica da impiegare in tubi ricevitori non evacuati, ovvero operanti in aria, nell'intervallo di temperatura 300-500°C.

Nel dettaglio, sono stati dapprima definiti, depositati e caratterizzati i materiali idonei ad essere utilizzati come riflettore metallico a infrarosso del rivestimento solare; in particolare, sono stati messi a punto processi di fabbricazione di tipo sputtering DC impulsivo ad alta velocità di deposizione, atti a garantire elevata qualità del riflettore IR. A tal proposito, sono state prese in considerazione due tipologie di materiali in funzione della temperatura di applicazione: la lega metallica ternaria auto-passivante a base di W-Cr-Ti, per la quale è stata verificata la fattibilità di impiego come riflettore IR per applicazioni in aria alla temperatura di 500°C, e il tungsteno, la cui fattibilità di impiego è stata verificata per applicazioni in aria a più basse temperature, ovvero 300°C e 400°C. È stata condotta una dettagliata caratterizzazione ottica, morfologica e strutturale su tutti i materiali "as-grown". Inoltre, in funzione della temperatura operativa, è stata valutata la stabilità ottica e strutturale dei materiali sottoponendoli a trattamenti di annealing termico in aria per una durata complessiva di 37 giorni. Nella fattispecie, i test termici condotti su W-Cr-Ti e su W, in forma di mono-layer metallici, hanno mostrato una significativa variazione delle proprietà ottiche e strutturali di entrambi i materiali imputabili a fenomeni di ossidazione ad opera dell'ossigeno atmosferico. Al contrario, analoghi test termici condotti su strutture bi-layer costituite da un primo strato di materiale metallico (W-Cr-Ti ovvero W) ricoperto da un film ceramico di allumina, quest'ultima prodotta mediante processi di sputtering MF reattivo ottimizzati nell'ambito della prima annualità di progetto, hanno mostrato un'ottima stabilità ottica e strutturale in aria alle temperature di 300°C e 500°C. In particolare, la struttura costituita dallo strato di W-Cr-Ti ricoperto con il film ceramico di allumina, ha mostrato un'ottima resistenza all'ossidazione in aria a 500°C, mentre il bi-layer con strato di W ricoperto sempre con allumina, ha mostrato elevata stabilità ottico-strutturale in aria alla temperatura di 300°C, mostrando degrado a temperatura maggiore (400°C).

L'attività di ricerca ha inoltre previsto la valutazione della stabilità ottica e strutturale dei materiali Cermet a base di allumina e tungsteno, sviluppati nell'ambito della prima annualità di progetto, candidati ad essere impiegati in qualità di strati assorbitori del rivestimento solare operante in aria. Tali materiali sono stati sottoposti a trattamenti di annealing in aria ad elevata temperatura: i risultati delle sperimentazioni hanno messo in evidenza l'ottima stabilità termica dei Cermet, se ricoperti da uno strato ceramico di allumina, alla temperatura di 300°C.

1 Introduzione

Negli impianti solari termodinamici a collettori lineari (PTC, “Parabolic Trough Collector”, e LFC, “Linear Fresnel Collector”) il tubo ricevitore è uno dei componenti a più alto contenuto tecnologico. In particolare, il coating solare, depositato sul tubo di acciaio del ricevitore mediante tecniche di deposizione in vuoto di tipo sputtering, rappresenta un elemento strategico per il suo significativo impatto sull’efficienza del campo solare e dell’intero impianto.

Generalmente i rivestimenti solari operano in assenza di atmosfera (tubo ricevitore evacuato), sia per limitare le dispersioni termiche (eliminazione della componente di scambio convettivo), sia per proteggere il rivestimento solare da processi di ossidazione dei suoi costituenti metallici. Tuttavia, lo sviluppo di tubi ricevitori non evacuati, operanti in impianti a collettori Fresnel a temperature di esercizio minori o uguali a 500 °C, risulta particolarmente promettente in termini di riduzione del costo d’impianto e di realizzazione di una struttura semplice e robusta del componente. Inoltre, essendo particolarmente rilevante l’impatto del processo di fabbricazione del coating solare sul costo complessivo del ricevitore, in particolare quando il ricevitore non evacuato sia anche di tipo non incapsulato, un’azione fondamentale per l’affermazione della tecnologia di riferimento è la messa a punto di innovativi processi di deposizione ad alta produttività e a basso costo idonei al mantenimento di un elevato standard di qualità del componente.

I rivestimenti solari per tubi ricevitori sono tipicamente costituiti da stratificazioni di film sottili a base di materiali metallici e ceramici prodotti, generalmente, con tecniche di sputtering in impianti da vuoto. In queste stratificazioni è presente uno strato assorbitore, con proprietà di alto assorbimento ottico nell’intervallo spettrale della radiazione solare ed alta trasparenza nell’infrarosso, frapposto tra uno strato metallico con alta riflettanza ottica nell’intervallo spettrale della radiazione infrarossa e uno strato di materiale ceramico che funge da antiriflesso.

La linea di attività LA1.18, complementare alla LA1.17 sui coating solari per tubi ricevitori evacuati della prima annualità di progetto, è stata innanzitutto focalizzata sull’individuazione di materiali metallici idonei all’utilizzo come riflettore a infrarosso all’interno di un rivestimento solare spettralmente selettivo per l’impiego in tubi ricevitori non evacuati operanti nell’intervallo di temperatura 300-500°C. Particolare attenzione è stata rivolta alla messa a punto del processo di fabbricazione del materiale metallico al fine di ottenere elevate velocità di deposizione e, al contempo, di realizzare un riflettore a infrarosso potenzialmente in grado di conferire un comportamento basso emissivo al coating solare ad alta temperatura.

La definizione dei materiali idonei alle condizioni operative precedentemente menzionate ha tenuto conto di diversi fattori e, in particolare, della presenza di atmosfera che rappresenta la principale causa di eventuali processi ossidativi cui i metalli possono essere soggetti. Questo può determinare, infatti, un peggioramento delle proprietà ottico-strutturali dei relativi materiali. L’attività di ricerca e sviluppo descritta nel presente documento ha, pertanto, l’iniziale obiettivo di individuare e sperimentare materiali metallici particolarmente resistenti all’ossidazione, al fine di rendere fattibile un loro impiego come riflettori a infrarosso all’interno di rivestimenti solari spettralmente selettivi per applicazioni in aria nel range di temperatura 300-500°C. Nel dettaglio, sono state prese in considerazione due tipologie di materiali: una lega metallica auto-passivante a base di tungsteno (W), in particolare la lega ternaria tungsteno-cromo-titanio (W-Cr-Ti), in grado di resistere ai fenomeni ossidativi soprattutto a elevata temperatura e il tungsteno, caratterizzato da una riflettanza medio-alta nell’IR (Infrarosso), buona adesione sull’acciaio del ricevitore, buona resistenza all’ossidazione e alta temperatura di fusione.

Relativamente alle leghe metalliche, è stata valutata la loro fattibilità di impiego come riflettori metallici a infrarosso per applicazioni in aria alle temperature di 500°C. Questi materiali, diversamente dai metalli puri, sono capaci di creare uno strato di ossido protettivo sulla loro superficie, detto strato passivante, grazie al quale è possibile ridurre significativamente l’ossidazione di alcuni metalli costituenti la lega stessa, limitando, così, il peggioramento delle relative proprietà ottico-strutturali. La particolare caratteristica di creare lo strato di ossido protettivo è detta capacità di auto-passivazione della lega: di fatto, questo strato passivante impedisce all’ossigeno atmosferico di diffondere verso il metallo e/o al metallo di diffondere

nello strato passivante fino a raggiungere l'interfaccia strato passivante/aria. Le leghe metalliche che mostrano una maggiore resistenza all'ossidazione sono, tipicamente, a base di tungsteno con percentuali diverse di silicio e cromo, di cromo e titanio o di cromo e ittrio [1, 2, 3]. La lega metallica ternaria a base di W-Cr-Ti oggetto di studio, si caratterizza per il fatto che il cromo è l'elemento che tende ad ossidarsi preferenzialmente rispetto agli altri metalli presenti, e, pertanto, l'ossido protettivo stabile che tende a formarsi è a base di cromo [4, 5, 6]. Tale ossido è in grado di ridurre la velocità del processo di ossidazione degli altri metalli presenti e, in particolare, del W, limitando la formazione dell'ossido WO_3 che può danneggiare la stabilità strutturale dei materiali. È stato dimostrato che il rate di ossidazione del W nella lega può essere di diversi ordini di grandezza inferiore rispetto a quello del W puro, anche a elevate temperature [2]. In diversi lavori di letteratura è riportato che il materiale depositato deve essere caratterizzato da una percentuale di Cr non inferiore al 14% in peso (percentuale minima) affinché si possa formare un ossido protettivo che efficacemente svolga la sua funzione barriera [2]. In questi studi, inoltre, viene illustrato il comportamento di queste leghe alle alte temperature in aria ma non viene, tuttavia, mai riportato il relativo comportamento ottico, caratteristica, al contrario, di elevata importanza per il potenziale impiego di questi materiali come riflettori a infrarosso all'interno di un rivestimento solare spettralmente selettivo. Da qui l'esigenza di depositare e caratterizzare da un punto di vista ottico, morfologico e strutturale questi materiali, al fine di verificarne il possibile impiego in qualità di riflettori a infrarosso all'interno di un rivestimento solare spettralmente selettivo per l'impiego in tubi ricevitori non evacuati operanti alla temperatura di 500 °C. Le deposizioni dei film sottili di lega W-Cr-Ti sono state effettuate mediante tecnica di magnetron sputtering DC (Direct Current) impulsivo a partire da un target sotto forma di lega e utilizzando l'impianto di sputtering prototipale "ENEA-2" (per i dettagli sulla tipologia di impianto utilizzato e relative caratteristiche si rimanda al report della linea LA1.17). L'attività di deposizione e caratterizzazione di questi materiali è riportata nel paragrafo 2.1.1 del presente rapporto tecnico.

Per quanto concerne il W, già da diversi anni vengono sviluppati in ENEA rivestimenti per applicazioni in vuoto ad alta temperatura (550°C) con riflettore metallico all'infrarosso di tungsteno, materiale caratterizzato da elevata stabilità chimico-strutturale ed ottica, che permette l'ottenimento di un coating con buone prestazioni fototermiche [7, 8]. L'utilizzo del W come riflettore metallico all'infrarosso in rivestimenti operanti in aria alle temperature di 300°C e 400°C è stato oggetto di studio della presente linea di attività. Le deposizioni dei film sottili di W sono state realizzate mediante magnetron sputtering DC impulsivo a partire da un target monoblocco di W e impiegando un nuovo catodo per sputtering a doppia opzione di array magnetico ("High Field Strength" ed "Unbalanced Magnetron"). Tale elettrodo è utile per la sperimentazione di tecniche innovative di tipo "low-pressure sputtering" e/o con campo magnetico modificato e consente la deposizione di film metallici di alta qualità, con struttura compatta ed a bassa difettosità, quindi, potenzialmente caratterizzati da migliorate proprietà riflettenti rispetto ad analoghi film metallici prodotti con catodi magnetron convenzionali e, nella fattispecie, "bilanciati". I risultati della suddetta attività sono riportati all'interno del paragrafo 2.2.1 del presente rapporto.

Una volta definita la tipologia di riflettore a infrarosso in funzione della temperatura di applicazione, il passo successivo è stato quello di identificare i materiali idonei all'utilizzo come strato assorbitore all'interno di un rivestimento solare operante in aria nel range di temperatura 300-500°C. In particolare, sono stati presi in considerazione i materiali Cermet a base di allumina e tungsteno ($W-Al_2O_3$) depositati, nell'ambito della linea di attività LA1.17 (prima annualità di progetto), mediante processo di co-sputtering reattivo ad alta velocità di deposizione.

I materiali utilizzabili come riflettori a infrarosso (W-Cr-Ti e W) e i materiali Cermet ($W-Al_2O_3$), applicabili in qualità di strato assorbitore all'interno di un rivestimento solare spettralmente selettivo, sono stati sottoposti a test termici in aria a 300°C, 400°C e 500°C, al fine di valutare la loro stabilità ottica e strutturale e, quindi, la loro fattibilità di impiego per le applicazioni suddette. In particolare, i test sono stati condotti su materiali depositati, su substrati di vetro, sia sotto forma di singoli strati di W-Cr-Ti, W, o $W-Al_2O_3$, che sotto forma di bi-layer in cui il primo strato (W-Cr-Ti o W o $W-Al_2O_3$) è stato ricoperto da un film ceramico di allumina. Quest'ultima è stata prodotta mediante processo di sputtering MF (Media Frequenza) reattivo ottimizzato durante la prima annualità di progetto. Lo studio relativo alla stabilità termica dei campioni di

lega W-Cr-Ti è riportato all'interno del paragrafo 2.1.2 del presente rapporto; il paragrafo 2.2.2 riporta, invece, gli studi di stabilità ottico-strutturale condotti sul tungsteno; infine, il paragrafo 2.3.1 riporta i risultati degli studi di stabilità condotti sui materiali Cermet.

Le sperimentazioni eseguite hanno permesso di verificare l'effettiva resistenza all'ossidazione dei materiali e, quindi di definire, in un primo caso, il possibile impiego delle lega ternaria W-Cr-Ti come riflettore IR all'interno di un rivestimento solare per applicazioni in aria a 500°C, e in un secondo caso, la fattibilità di utilizzo del W come riflettore IR per applicazioni in aria a 300°C e 400°C. Infine è stato investigato il possibile impiego dei materiali Cermet W-Al₂O₃ come strati assorbitori di un rivestimento solare operante nel range di temperatura 300-500°C.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 *Materiali da utilizzare in qualità di riflettore a infrarosso di un rivestimento solare per tubi ricevitori non evacuati operanti alla temperatura di 500°C*

Nel presente paragrafo viene descritta l'attività di ricerca condotta per definire, depositare e caratterizzare i materiali che possano trovare applicazione come riflettore metallico a infrarosso all'interno di un rivestimento solare spettralmente selettivo per l'impiego in tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500 °C. Lo sviluppo di materiali idonei alle applicazioni suddette ha tenuto conto di diversi fattori e, in particolare, della presenza di atmosfera che rappresenta la principale causa di eventuali processi di degrado cui i metalli possono essere soggetti con conseguente significativo degrado delle proprietà strutturali e ottiche dell'intero rivestimento solare.

Relativamente allo sviluppo di coating spettralmente selettivi, occorre mettere in evidenza che già da diversi anni vengono realizzati in ENEA rivestimenti per applicazioni in vuoto ad alta temperatura (550°C) con riflettore metallico all'infrarosso di tungsteno [7, 8], materiale caratterizzato da una riflettanza medio-alta nell'IR, elevata stabilità chimico-strutturale ed ottica, elevata temperatura di fusione, alta densità e alta conducibilità termica, il che permette l'ottenimento di un rivestimento con buone prestazioni fototermiche. Tuttavia, il W, in presenza di aria, ha una elevata tendenza ad ossidarsi portando alla formazione di ossidi come WO₃ che possono compromettere la stabilità strutturale dei materiali. Alla luce di ciò, sono stati individuati e sperimentati materiali alternativi al tungsteno che potessero garantire buoni valori di riflettanza nell'IR e che fossero, al contempo, caratterizzati da una buona resistenza all'ossidazione in aria alla temperatura di 500°C. Per queste ragioni è stata presa in considerazione una lega metallica a base di tungsteno e, in particolare, la lega ternaria auto-passivante W-Cr-Ti, le cui proprietà e le cui caratterizzazioni sono dettagliatamente illustrate nel successivo paragrafo.

2.1.1 *Lega metallica ternaria auto-passivante a base di W-Cr-Ti: deposizione e caratterizzazione*

Occorre innanzitutto mettere in evidenza che le leghe metalliche auto-passivanti e, nella fattispecie, la lega ternaria W-Cr-Ti oggetto del presente studio, diversamente dai metalli puri, sono in grado di creare uno strato di ossido protettivo sulla superficie, detto strato passivante, grazie al quale l'ossidazione di alcuni metalli contenuti nella lega stessa può essere significativamente ridotta. Questo, di conseguenza, può sensibilmente limitare il peggioramento delle proprietà ottico-strutturali dei materiali. Lo strato passivante che si viene a creare è infatti capace di limitare la diffusione dell'ossigeno atmosferico verso il metallo e/o limitare la diffusione di alcuni metalli costituenti la lega stessa nello strato passivante fino a raggiungere l'interfaccia strato passivante/aria, rendendo così il materiale resistente all'ossidazione e, quindi, idoneo alle applicazioni in aria ad alta temperatura. Nella lega metallica ternaria a base di W-Cr-Ti presa in considerazione, il Cr è l'elemento caratterizzato dal valore più basso di energia libera di ossidazione e, pertanto, è quello che tende ad ossidarsi preferenzialmente. Inoltre il cromo, a contatto con l'ossigeno, è in grado di formare ossidi uniformi, compatti e particolarmente stabili e resistenti ad alta temperatura. Ne

conseguenze che, se si sceglie opportunamente la composizione della lega metallica in funzione della temperatura di lavoro, l'ossido protettivo che si forma è prevalentemente a base di cromo [4, 5, 6], con le caratteristiche adatte a svolgere efficacemente il ruolo di barriera rispetto alla diffusione dell'ossigeno verso il sottostante strato costituito dai metalli di lega e/o rispetto alla diffusione dei metalli di lega nello strato barriera fino a raggiungere l'interfaccia strato barriera/aria. La formazione della barriera protettiva, inoltre, riduce la velocità di ossidazione degli altri metalli presenti, in particolar modo quella del W, limitando la formazione di ossidi come il WO_3 che possono danneggiare la stabilità strutturale dei materiali. La letteratura a riguardo [2] mostra che il rate di ossidazione del W nella lega può essere di diversi ordini di grandezza inferiore rispetto a quello del W puro, sempreché sia garantita una percentuale minima di Cr, all'interno del materiale depositato, non inferiore al 14% in peso, valore minimo per cui si ha la formazione di uno strato di ossido di spessore idoneo capace di svolgere efficacemente la sua funzione protettiva [2]. Gli studi a cui si fa riferimento, inoltre, illustrano il comportamento di questa lega alle alte temperature in aria soprattutto per applicazione all'interno delle pareti dei reattori a fusione [2, 3], ma non ne viene mai riportato il relativo comportamento ottico. Da qui l'esigenza di investigare questo materiale metallico, particolarmente resistente all'ossidazione, al fine di valutarne un suo possibile impiego come riflettore metallico a infrarosso all'interno di rivestimenti solari spettralmente selettivi per applicazioni in aria alla temperatura di 500°C.

Le deposizioni dei campioni a base di W-Cr-Ti sono state condotte utilizzando l'impianto prototipale di sputtering "ENEA-2" a partire da un target costituito da una lega con la seguente composizione in peso: W 80%, Cr 18%, Ti 2%. Si tratta di un target di tipo bondato ad indio su backing plate di rame con le seguenti dimensioni nominali: 381 mm x 50,8 mm x 6,35 mm (dimensioni complessive delle sole mattonelle/target, escluso il backing plate). I film di W-Cr-Ti sono stati depositati su substrati piani rettangolari di acciaio AISI 321 con finitura BA (Bright Annealed), di dimensioni nominali pari a 26 mm x 75 mm x 1 mm, alloggiati nelle apposite sedi di un collarino porta-campioni in acciaio inox montato su un tubo, sempre in inox, di sezione uguale a quella tipica dei ricevitori commerciali per impianti a Sali fusi (70 mm di diametro per 3 mm di spessore). Su un secondo collarino sono stati invece alloggiati substrati di vetro delle stesse dimensioni al fine di valutare lo spessore dei campioni depositati. Dette deposizioni sono state condotte impiegando uno solo dei due elettrodi componenti uno dei catodi dual magnetron (Angstrom mod. ONYX-215 ED) che equipaggiano l'impianto ENEA-2 e alimentando detto elettrodo con un generatore DC impulsivo (Advanced Energy mod. Pinnacle-Plus da 5 kW). Tutti i campioni sono stati sottoposti a processi di pretrattamento del tipo plasma ionico, riscaldamento e plasma elettronico. Tipicamente, mentre il riscaldamento del substrato può migliorare le caratteristiche dei film in termini di riflettanza a prescindere dalla tipologia del materiale del substrato, il bombardamento ionico risulta, invece, particolarmente efficace nel migliorare le prestazioni del film cresciuto sul substrato d'acciaio, mentre il bombardamento elettronico è particolarmente efficace nel migliorare le prestazioni del film cresciuto sul substrato di vetro.

Le prime deposizioni effettuate hanno avuto l'obiettivo di definire i parametri di processo (quali potenza, pressione, velocità di rotazione e di scansione del substrato) più idonei per l'ottenimento di un materiale metallico con le migliori prestazioni ottiche possibili. La Tabella 1 riporta le condizioni di processo utilizzate per depositare quattro campioni di lega W-Cr-Ti aventi differente spessore, quest'ultimo valutato mediante un profilometro meccanico KLA Tencor mod. P-7. Da questa Tabella 1 si evince che è stata adottata una pressione di processo pari a 4 μ bar, ottenuta immettendo argon in camera di processo con un flusso pari a 200 sccm e parzializzando opportunamente l'apertura del gate di collegamento e regolazione della pompa criogenica CTI OB10 asservita alla camera di processo dell'impianto di sputtering.

I campioni realizzati sono stati catalogati con le seguenti sigle: W-Cr-Ti_31, W-Cr-Ti_32, W-Cr-Ti_33, W-Cr-Ti_34; i diversi spessori sono stati ottenuti facendo traslare avanti e indietro, rispetto alla sorgente di sputtering, il carrello porta-campioni un numero di volte sufficiente ad ottenere lo spessore desiderato. Tali campioni sono stati sottoposti a caratterizzazione ottica mediante lo spettrofotometro UV-Vis-NIR Perkin Elmer mod. Lambda 950 equipaggiato con sfera integratrice da 150 mm di diametro, andando a misurare il valore della riflettanza spettrale nell'intervallo di lunghezze d'onda 250 ÷ 2500 nm. La Figura 1 riporta le curve di riflettanza spettrale acquisite, dalle quali è possibile osservare una riduzione graduale della

riflettanza spettrale all'aumentare dello spessore depositato, nonostante i campioni siano stati prodotti con i medesimi parametri di processo.

Al fine di identificare la ragione di questo differente comportamento ottico, i campioni sono stati sottoposti ad una dettagliata caratterizzazione di tipo strutturale e morfologico mediante analisi di tipo XRF (X-ray Fluorescence spectroscopy), XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy) e AFM (Atomic Force Microscopy).

Tabella 1. Parametri di deposizione e spessore dei film di W-Cr-Ti realizzati

Pretrattamento substrato: Plasma ionico	Dati Processo
Tensione applicata al substrato (V)	3000
Flusso Ar (sccm)	200
Pressione (μ bar)	15
Rotazione substrato (rpm)	20
Durata processo (min)	10
Pretrattamento substrato: Riscaldamento	Dati Processo
Temperatura resistenza inferiore ($^{\circ}$ C)	480
Temperatura resistenza media ($^{\circ}$ C)	490
Temperatura resistenza superiore ($^{\circ}$ C)	490
Rotazione substrato (rpm)	60
Durata processo (min)	30
Pretrattamento substrato: Plasma elettronico	Dati Processo
Corrente applicata al substrato (mA)	3000
Flusso Ar (sccm)	200
Pressione (μ bar)	15
Rotazione substrato (rpm)	60
Durata processo (min)	10
Parametro Processo W-Cr-Ti	Dati Processo
Potenza del catodo (W)	1500
Flusso Ar (sccm)	200
Pressione (μ bar)	4
Rotazione substrato (rpm)	60
Velocità traslazione substrato (mm/min)	1000
Denominazione campione	W-Cr-Ti_31
Numero oscillazioni carrello porta campioni	18
Spessore (nm)	141
Denominazione campione	W-Cr-Ti_34
Numero oscillazioni carrello porta campioni	65
Spessore (nm)	500
Denominazione campione	W-Cr-Ti_32
Numero oscillazioni carrello porta campioni	130
Spessore (nm)	999
Denominazione campione	W-Cr-Ti_33
Numero oscillazioni carrello porta campioni	195
Spessore (nm)	1521

L'analisi XRF ha avuto l'obiettivo di identificare gli elementi chimici costituenti ciascun campione con particolare riguardo alla relativa concentrazione nei diversi film realizzati.

In generale, quando si depositano film multicomponenti del tipo leghe o composti mediante magnetron sputtering, le fasi che intervengono nel processo sono quattro: estrazione del materiale dal target per "effetto sputtering", trasporto del materiale attraverso il plasma, condensazione del materiale sul substrato e, infine, incorporazione stabile del materiale nel film. Nelle prime fasi di deposizione, tendono ad essere "sputterati" con maggiore efficienza gli atomi del materiale caratterizzati da un coefficiente di estrazione maggiore; la composizione superficiale del target tenderà ad aggiustarsi in modo tale da raggiungere uno stato stabile in cui tutti gli atomi dovranno lasciare il target nella stessa percentuale di composizione del target stesso. Tuttavia, la composizione della lega depositata sarà differente rispetto a quella del target per vari motivi: differenti coefficienti di condensazione degli elementi caratterizzanti la lega, possibile re-sputtering degli atomi dal film depositato (che risulterà essere privato di quelli estratti con maggiore efficienza), meccanismo di compensazione che non potrà innescarsi sul substrato diversamente da quanto avviene sul target [9]. Per questi motivi, un'analisi di tipo elementare sui campioni depositati risulta indispensabile.

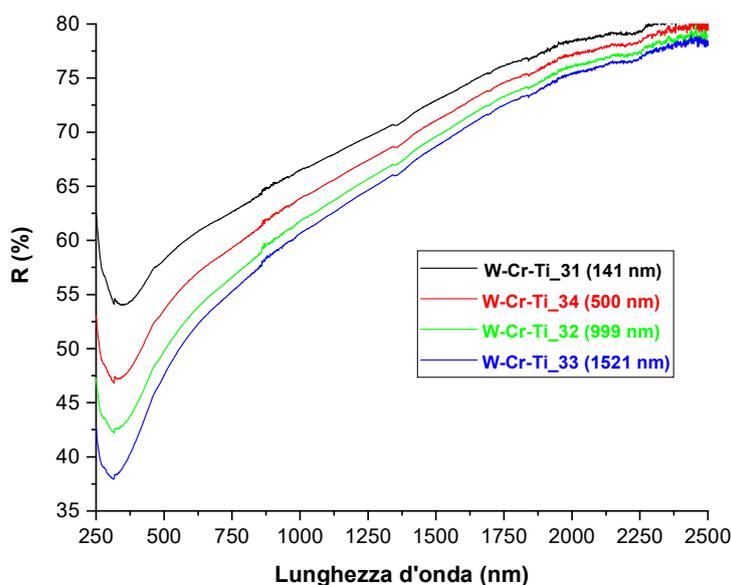


Figura 1. Curve di riflettanza spettrale di campioni di W-Cr-Ti con differente spessore

Il principio utilizzato nell'analisi XRF è chiarito di seguito. Impiegando una radiazione X di energia ed intensità appropriate è possibile creare, per effetto fotoelettrico, una vacanza in un guscio interno dell'atomo di un elemento. Tale posizione viene successivamente rioccupata da un elettrone che appartiene ad uno dei gusci più esterni, che nella diseccitazione produce un fotone che ha una energia pari alla differenza tra le energie dell'elettrone nelle due posizioni iniziale e finale. Tipicamente, i picchi ottenuti in uno spettro di fluorescenza vengono identificati da un indice che impiega le lettere K, L, M, N corrispondente al livello in cui si crea una lacuna (per n=1 la lettera corrispettiva è la K, per n=2 la L e così via). Queste sono seguite da lettere greche minuscole (α , β ,...) che indicano il livello di partenza dell'elettrone interessato nella transizione. Generalmente i picchi più intensi sono di tipo α . La misura del numero dei fotoni di fluorescenza emessi di un certo elemento è una osservazione qualitativa che permette di individuare la presenza di tale elemento sulla superficie del campione, in corrispondenza dell'area investita dalla radiazione eccitatrice. In effetti ciò che viene esaminato è uno strato più o meno profondo

del campione a secondo della capacità di penetrazione dei fotoni emessi dall'elemento; in altri termini il cammino libero medio dei fotoni emessi è una misura anche dello spessore di campione esaminato.

Le misure XRF eseguite sui campioni in esame sono state acquisite due volte su ciascun campione (Serie I e II nella Tabella 2); il software di gestione della misura elabora i risultati considerando, per gli elementi di interesse, solo le linee più intense tra quelle emesse. L'intensità delle linee è fornita in termini di "colpi" (cps).

Nell'elaborazione dei risultati forniti dall'analisi XRF sono stati presi in considerazione solo gli elementi costituenti la lega, trascurando la presenza di altri elementi rilevati nell'ambito dell'analisi eseguita e la cui presenza è dovuta alla tipologia di substrato utilizzata (vetro borosilicato). Questo perché il fascio di raggi X generato può andare in profondità anche oltre lo strato depositato. L'analisi dei risultati, riportati in Tabella 2, ha evidenziato la dipendenza della concentrazione relativa dei tre elementi (W, Cr, Ti) rispetto allo spessore dei film. Tale dipendenza viene mostrata anche in Figura 2, dalla quale è possibile osservare una riduzione delle quantità relative di Ti e Cr (Figura 2A e Figura 2B, rispettivamente) all'interno del materiale con l'aumentare dello spessore dello strato depositato. Ovviamente, un andamento del tutto opposto lo si osserva, invece, per il W, la cui quantità all'interno del materiale tende ad aumentare con lo spessore (Figura 2C).

Tabella 2. Elaborazione dei risultati forniti dalle misure XRF

Campione	W-Cr-Ti_031	W-Cr-Ti_031	W-Cr-Ti_034	W-Cr-Ti_034	W-Cr-Ti_032	W-Cr-Ti_032	W-Cr-Ti_033	W-Cr-Ti_033
	Serie I	Serie II						
W (cps)	11,89	20,97	41,11	70,41	73,09	126,39	100,29	170,7
Cr (cps)	4,71	8	13,68	24,49	21,2	38,34	26,77	47,27
Ti (cps)	0,14	0,24	0,34	0,6	0,47	0,82	0,53	0,93
Ti/Cr	0,03	0,030	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Cr/W	0,40	0,38	0,33	0,35	0,29	0,30	0,27	0,28
Ti/W	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
(100) WCrTi	16,74	29,21	55,13	95,5	94,76	165,55	127,59	218,9
Ti/WCrTi	0,84	0,82	0,62	0,63	0,50	0,50	0,42	0,42
Cr/WCrTi	28,14	27,39	24,81	25,64	22,37	23,16	20,98	21,59
W/WCrTi	71,03	71,79	74,57	73,73	77,13	76,35	78,60	77,98
Totale	100	100	100	100	100	100	100	100

I risultati delle analisi XRF sembrano, pertanto, essere in opposizione rispetto al comportamento ottico osservato in precedenza. Infatti, l'aumento della concentrazione relativa del tungsteno con lo spessore, evidenziato dall'analisi composizionale, dovrebbe provocare un aumento della riflettanza dei campioni e non una riduzione come, contrariamente, si osserva poiché il reticolo cristallino dei campioni più spessi dovrebbe risultare meno distorto a causa della minore presenza di atomi di Cr. Alla luce di questo, è stata successivamente condotta un'analisi XRD al fine di valutare le fasi cristalline presenti nei campioni ed eventuali distorsioni del reticolo, quest'ultimo potenziale responsabile del comportamento ottico dei campioni realizzati. Le misure sono state acquisite tra $0 \div 100^\circ$ di 2θ . La Figura 3 (A-B-C-D) mostra i pattern di diffrazione dei campioni analizzati, rispettivamente W-Cr-Ti_31 (141 nm) (A), W-Cr-Ti_34 (999 nm) (B), W-Cr-Ti_32 (1521 nm) (C) e W-Cr-Ti_33 (500 nm) (D), dai quali è possibile osservare caratteristiche strutturali del tutto simili per i quattro campioni esaminati. È presente, in tutti i casi, un picco predominante intorno a 41° (2θ) (riflesso corrispondente al piano reticolare (110)) rispetto al quale tutti i film mostrano un'orientazione preferenziale di crescita e la cui intensità tende ad aumentare con lo spessore. Analizzando più nel dettaglio gli spettri di diffrazione emerge inoltre che, sempre con l'aumentare dello spessore, la posizione di questo picco tende a "shiftare" verso valori di angolo 2θ più elevati, ciò ad indicare una progressiva distorsione del reticolo provocata da una contrazione della cella elementare di base. Un andamento del tutto analogo, ma meno pronunciato, lo si osserva anche per il picco posizionato a

valori 2θ intorno a 88° (riflesso corrispondente al piano reticolare (220)). In Figura 4 (A-B) viene riportato un ingrandimento di questi picchi posizionati a 41° e 88° di 2θ , da cui è possibile osservare lo shift di cui sopra.

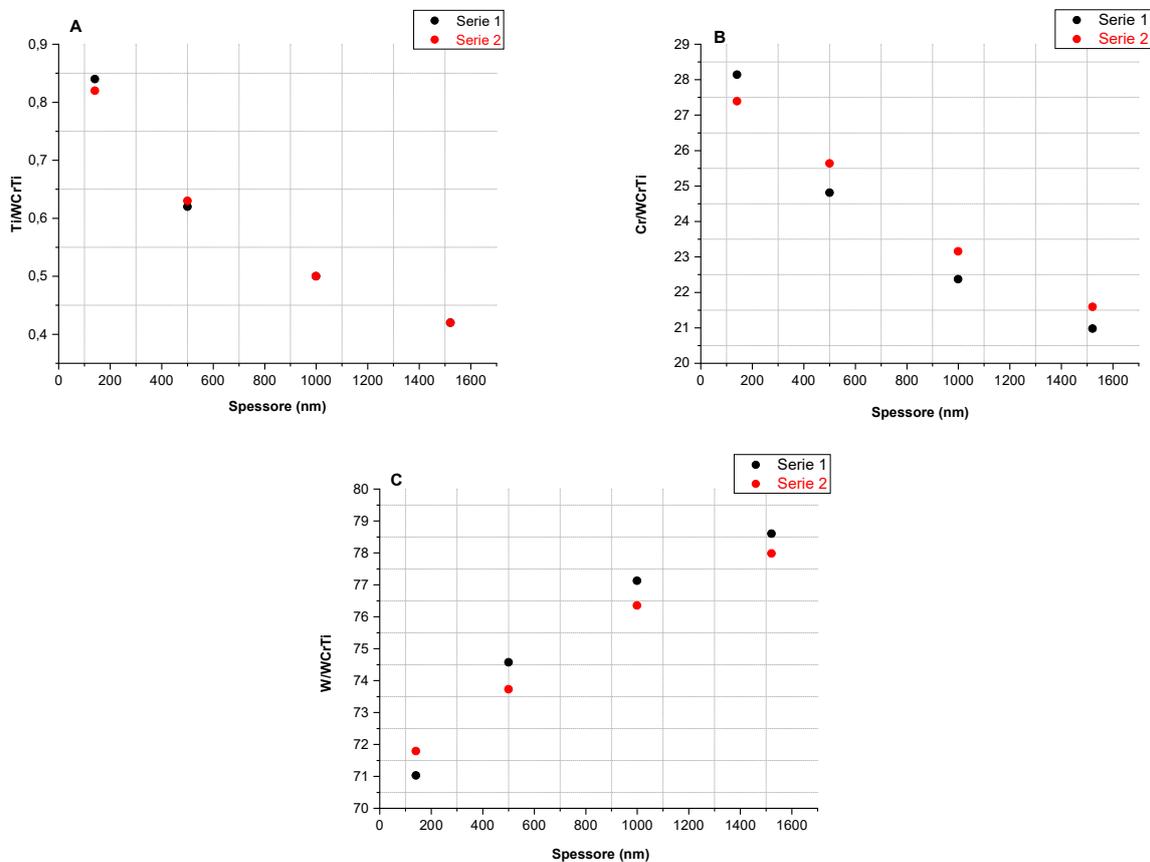
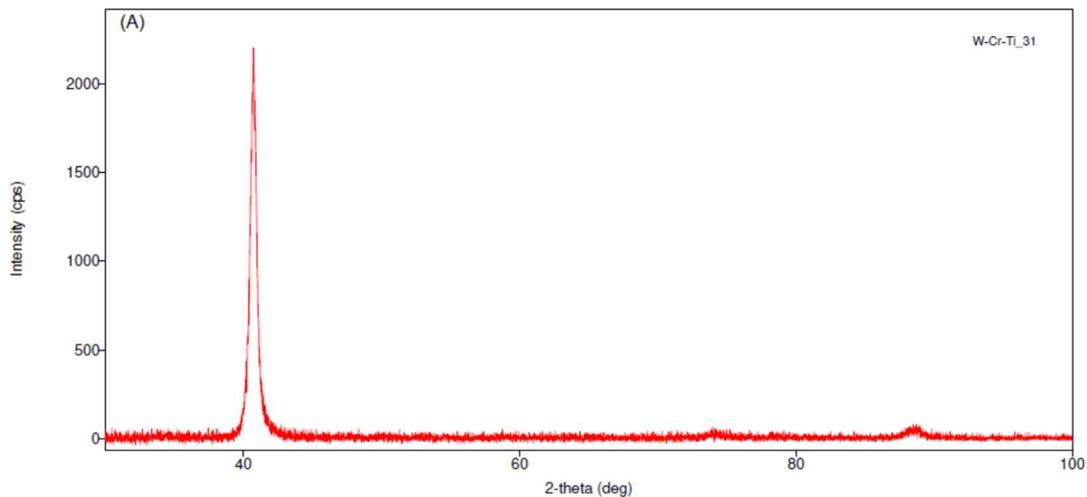


Figura 2. Variazione delle concentrazioni atomiche relative di titanio (A), cromo (B) e tungsteno (C) in funzione dello spessore dei film depositati



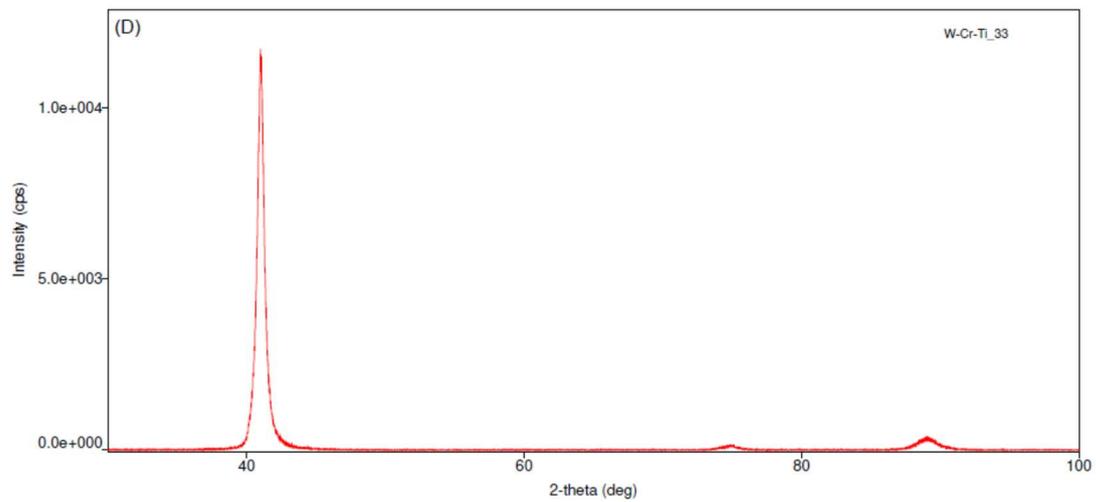
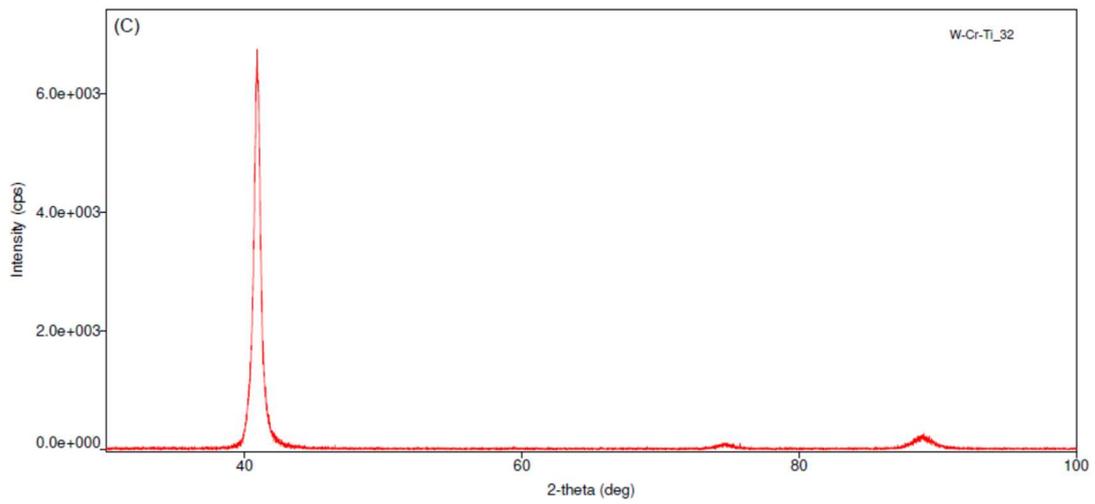
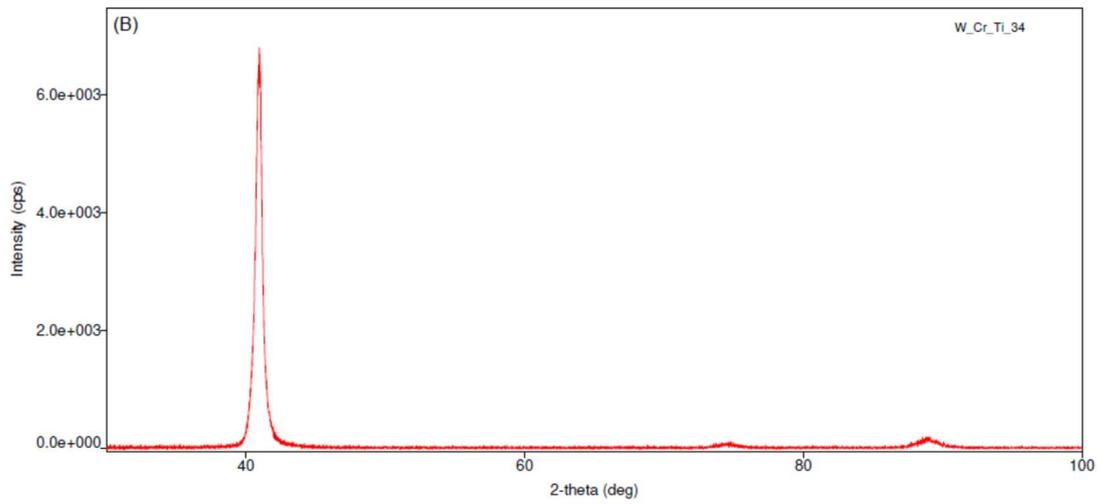


Figura 3. Pattern di diffrazione relativi ai campioni analizzati: (A) W-Cr-Ti_31, (B) W-Cr-Ti_34, (C) W-Cr-Ti_32, (D) W-Cr-Ti_33

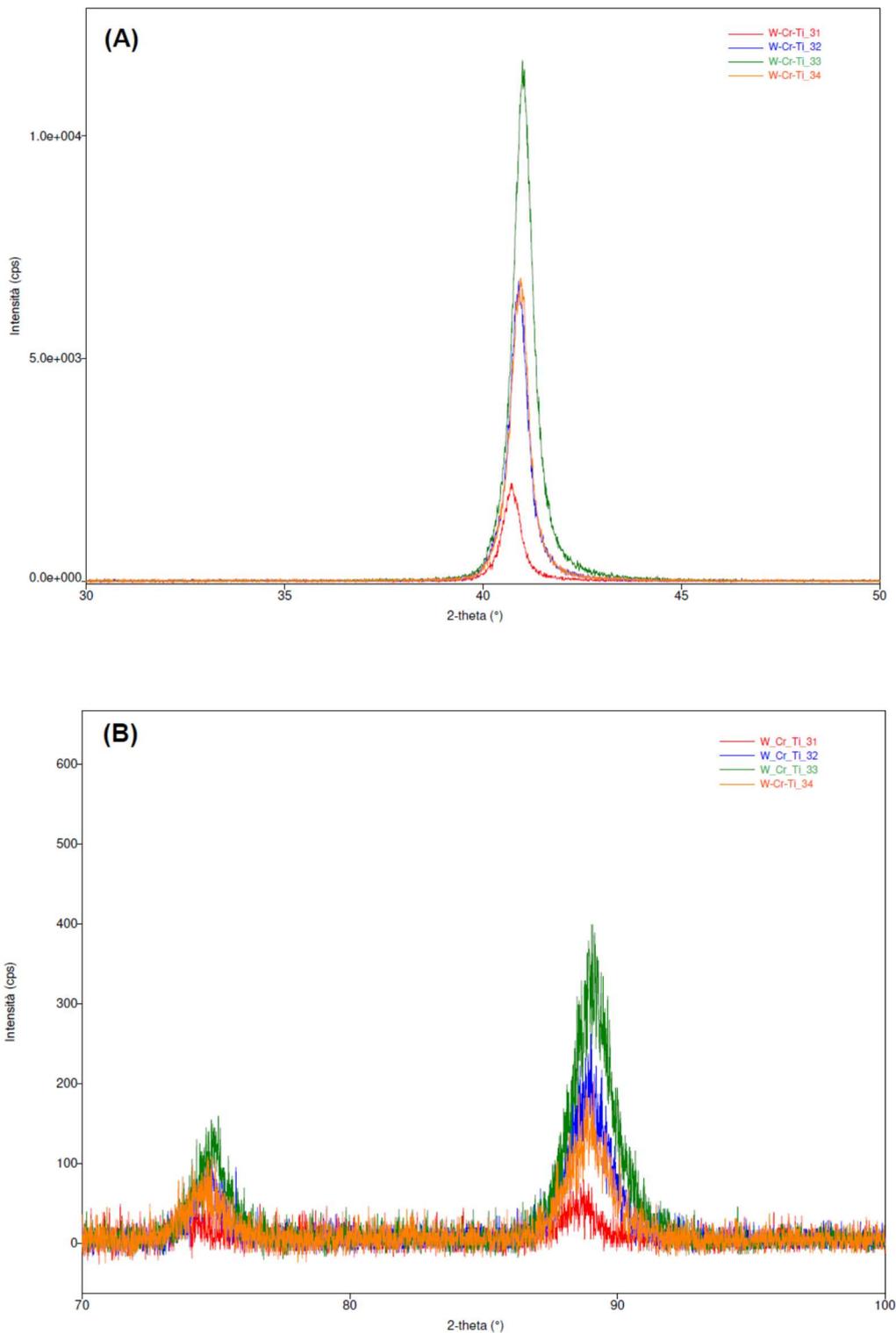


Figura 4. Ingrandimento e confronto dei picchi di diffrazione relativi ai riflessi (110) (A) e (220) (B) dei quattro campioni di lega W-Cr-Ti

Al fine di comprendere meglio le caratteristiche strutturali messe in evidenza dall'analisi XRD, è stato preso come riferimento il pattern di diffrazione della polvere di tungsteno puro in fase cristallina alfa (scheda ICDD 00-004-0806) in cui sono riportate intensità e posizione di tutti i picchi osservabili per il campione in assenza di orientazioni preferenziali di crescita, queste ultime indotte, tipicamente, dal processo e dalle condizioni di deposizione utilizzate. La scheda in questione, riportata in Tabella 3, mostra che il picco di

maggiore intensità (intensità 100) è posizionato a valore di angolo 2θ pari a $40,29868^\circ$ (riflesso corrispondente al piano reticolare (110)) e al quale corrisponde una distanza d tra i piani cristallini pari a $2,2380 \text{ \AA}$. La stessa scheda riporta che il tungsteno in fase cristallina alfa è caratterizzato da una struttura di tipo cubico a corpo centrato bcc (space group $Im\text{-}3m$ (229)), con costante reticolare di cella $a=b=c=3,165 \text{ \AA}$.

Il confronto tra i dati ottenuti dall'analisi XRD eseguita sui campioni di lega e quelli relativi alla polvere di W puro conferma la presenza, all'interno dei film realizzati, di picchi attribuibili al solo tungsteno le cui relative posizioni risultano spostate verso valori di angolo 2θ più elevati rispetto a quelli del pattern di riferimento. Tale spostamento dà origine ad una cella fortemente deformata, in cui la distanza d tra i piani cristallini (in particolare quelli del riflesso (110) che è l'orientazione preferenziale di crescita) diminuisce all'aumentare dello spessore con conseguente riduzione del valore del parametro reticolare di base ($a=b=c$), quest'ultimo calcolato a partire dai dati forniti dai pattern di diffrazione e applicando la seguente equazione valida per un sistema cristallino cubico a corpo centrato: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ [10].

Tabella 3. Scheda ICDD 00-004-0806 del tungsteno puro in fase cristallina alfa

00-004-0806													
Status Primary		Quality Mark: Star		Environment: Ambient		Temp: 299.0 K		Phase: α		Chemical Formula: W			
Empirical Formula: W		Weight %: W100.00		Atomic %: W100.00		Compound Name: Tungsten							
Mineral Name: Tungsten, syn		Alternate Name: wolfram		CAS Number: 7440-33-7		Entry Date: 09/01/1954							
Radiation: CuK α 1 (1.5405 \AA)			Filter: Ni Beta			Intensity: Diffractometer - Peak			I/Ic: 18				
Crystal System: Cubic			SPGR: $Im\text{-}3m$ (229)										
Author's Unit Cell [a: 3.1648 \AA			Volume: 31.70 \AA^3			Z: 2.00			MolVol: 15.85]				
Color: Gray metallic			SS/FOM: F(8) = 107.7(0.0093, 8)						Calculated Density: 19.261 g/cm 3				
Space Group: $Im\text{-}3m$ (229)			Molecular Weight: 183.84 g/mol										
Crystal Data [a: 3.165 \AA			b: 3.165 \AA			c: 3.165 \AA			$\alpha:$ 90.00 $^\circ$				
$\beta:$ 90.00 $^\circ$			$\gamma:$ 90.00 $^\circ$			XtCell Vol: 31.70 \AA^3							
XtCell Z: 2.00			a/b: 1.000			c/b: 1.000]							
Reduced Cell [a: 2.741 \AA			b: 2.741 \AA			c: 2.741 \AA			$\alpha:$ 109.47 $^\circ$				
$\beta:$ 109.47 $^\circ$			$\gamma:$ 109.47 $^\circ$			RedCell Vol: 15.85 \AA^3							
d-Spacings (8) - W - 00-004-0806 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Ka(Avg) 1.54184 \AA													
2θ ($^\circ$)	d (\AA)	I	h	k	l	*	2θ ($^\circ$)	d (\AA)	I	h	k	l	*
40.29868	2.238000	100	1	1	0		100.76235	1.000800	11	3	1	0	
58.32749	1.582000	15	2	0	0		115.07315	0.913700	4	2	2	2	
73.26602	1.292000	23	2	1	1		131.38814	0.845900	18	3	2	1	
87.11145	1.118800	8	2	2	0		153.99897	0.791200	2	4	0	0	

© 2020 International Centre for Diffraction Data

La Tabella 4 mostra i risultati più significativi ricavati dall'analisi XRD eseguita sui quattro campioni di lega sotto investigazione, con particolare riguardo ai valori relativi alle distanze tra i piani e parametro reticolare a della cella elementare di base. In definitiva, l'aumento di spessore provoca una contrazione della cella elementare di base, indicativa di un differente stress meccanico cui i campioni sono soggetti. Pertanto, la deformazione di un certo numero di piani reticolari in una certa direzione viene osservata come uno spostamento dell'angolo 2θ del picco di diffrazione e la tecnica di diffrazione dei raggi X può essere utilizzata anche per analizzare lo stress residuo al fine di studiare la deformazione di un campione come risultato della sua storia originaria.

Un'interpretazione plausibile dei risultati XRD può essere fatta sull'ipotesi che i campioni fabbricati siano principalmente costituiti da una soluzione solida di α -(W, Cr) in cui il Cr, essendo anch'esso caratterizzato da una struttura cristallina del tipo bcc, si inserisce all'interno del reticolo del tungsteno provocando una distorsione del reticolo stesso con spostamento dei picchi verso valori di angolo 2θ maggiori [2, 11]. Sebbene l'evidenza sperimentale fornita dall'analisi XRF indichi quantità di cromo decrescenti al crescere dello spessore, per cui i corrispondenti campioni dovrebbero essere caratterizzati da un minore stress meccanico, ovvero, da minori difetti cristallini (numero inferiore di atomi di cromo che si inseriscono nella

struttura del tungsteno), l'analisi XRD ha evidenziato che la difettosità della struttura cristallina dipende anche dallo spessore del film e, nella fattispecie, i campioni con spessori maggiori presentano strutture cristalline maggiormente difettate. La soluzione solida α -(W, Cr) generata a seguito della deposizione risulta essere, tra l'altro, il principale componente della lega. Il Ti, altro componente della lega di partenza, può formare anch'esso una soluzione solida con il W [2, 12]; tuttavia, la percentuale di Ti presente all'interno dei campioni realizzati è piuttosto bassa e tale da non rendere apprezzabile alcun tipo di variazione mediante analisi XRD. In definitiva, lo stress meccanico maggiore caratterizzante i campioni più spessi ed evidenziato dall'analisi XRD è una delle possibili cause del peggior comportamento ottico dei campioni.

Tabella 4. Risultati ottenuti dall'analisi XRD

Campione	Spessore (nm)	Riflesso (hkl)	2 θ (°)	d (Å)	Intensità (cps)	a (Å)
W puro	/	110	40,299	2,2380	100	3,165
W-Cr-Ti_31	141	110	40,745	2,2127	986	3,129
W-Cr-Ti_34	500	110	40,985	2,2003	3265	3,112
W-Cr-Ti_32	999	110	40,940	2,2026	3249	3,115
W-Cr-Ti_33	1521	110	41,064	2,1963	5977	3,106

I campioni in esame sono stati, infine, sottoposti a caratterizzazione di tipo morfologico tramite SEM, utilizzando un microscopio LEO mod. 1530 e tramite AFM, mediante microscopio Veeco mod. NSIV. Lo scopo è verificare la presenza di un eventuale cambiamento morfologico anch'esso potenziale responsabile del differente comportamento ottico dei campioni. Entrambe le analisi hanno evidenziato un aumento delle dimensioni dei grani cristallini all'aumentare dello spessore. L'analisi dei risultati ha messo in evidenza che il campione più sottile (W-Cr-Ti_31, 141 nm) è caratterizzato da grani di pochi nm di grandezza e presenta una superficie poco uniforme data la presenza di zone in cui la crescita cristallina sembra non essere avvenuta (Figura 5A e 5B, immagine SEM e AFM, rispettivamente). Il successivo campione (W-Cr-Ti_34, 500nm), di cui sono riportate le immagini SEM e AFM nelle Figura 6A e 6B, rispettivamente, risulta caratterizzato da grani di dimensioni medie pari a 100 nm con superficie più uniforme. L'aumento delle dimensioni dei grani con lo spessore è confermato anche negli ultimi due campioni (W-Cr-Ti_32, 999 nm e W-Cr-Ti_33, 1521 nm), per i quali si riportano le immagini SEM e AFM nelle Figura 7 (A, B) e Figura 8 (A, B), rispettivamente, e per i quali le dimensioni dei grani sono pari a 300nm e 400nm. Questo aumento delle dimensioni dei grani cristallini favorisce l'accentuarsi dei fenomeni di coalescenza e ricristallizzazione responsabili, a loro volta, dell'aumento della rugosità superficiale dei film, a cui è imputabile la riduzione dei valori di riflettanza ottica dei relativi campioni.

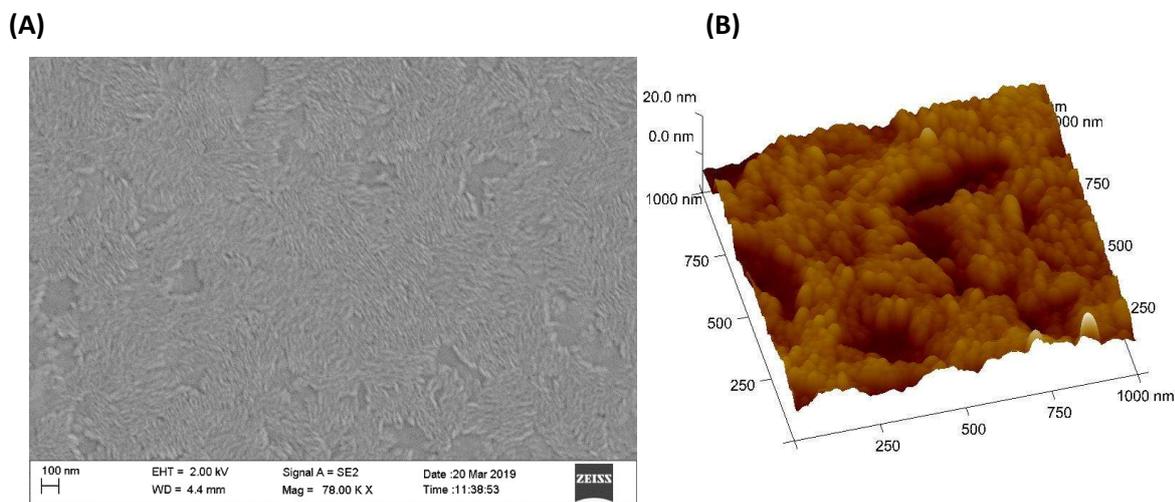
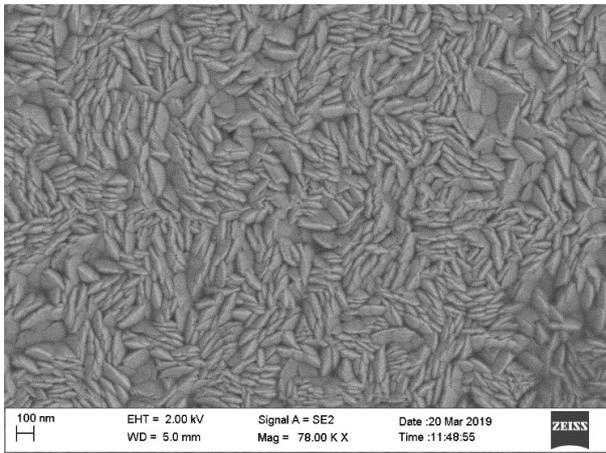


Figura 5. Immagini SEM (A) e AFM (B) del campione W-Cr-Ti_31 avente spessore pari a 141 nm

(A)



(B)

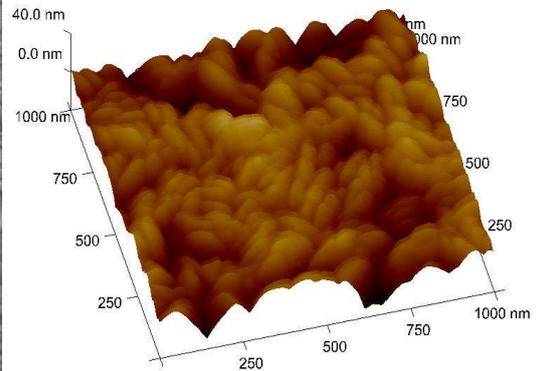
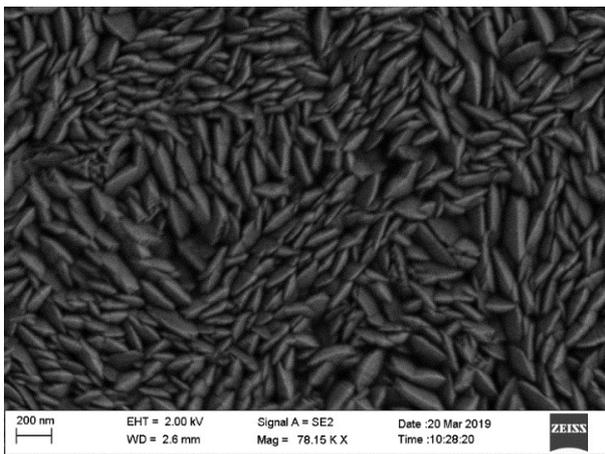


Figura 6. Immagini SEM (A) e AFM (B) del campione W-Cr-Ti_34 avente spessore pari a 500 nm

(A)



(B)

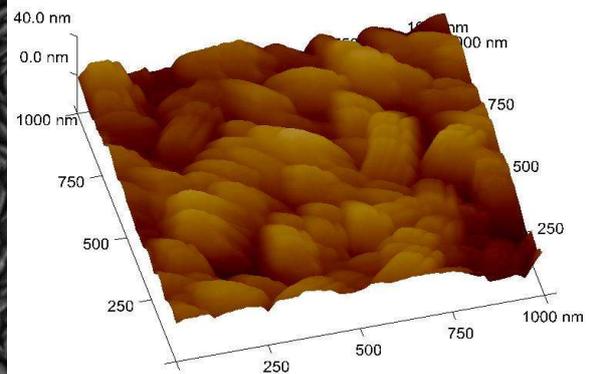
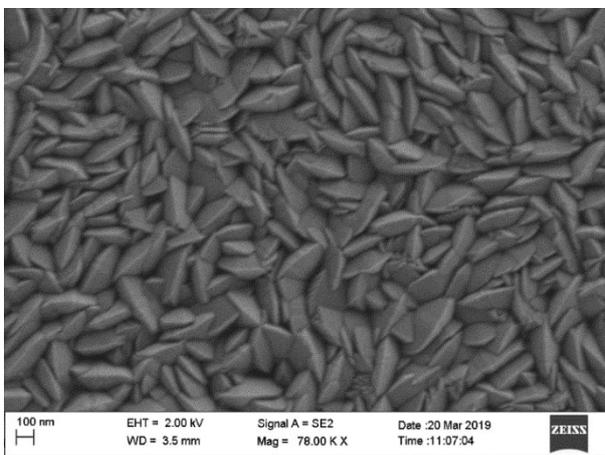


Figura 7. Immagini SEM (A) e AFM (B) del campione W-Cr-Ti_32 avente spessore pari a 999 nm

(A)



(B)

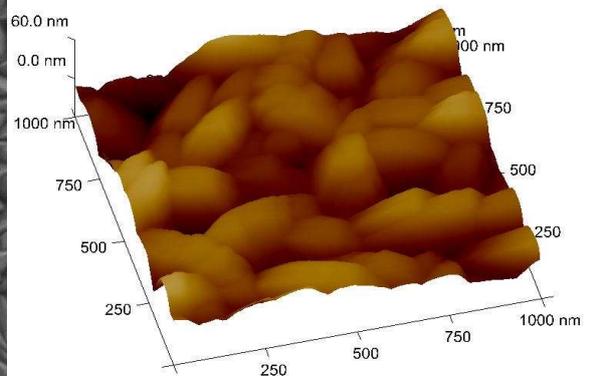


Figura 8. Immagini SEM (A) e AFM (B) del campione W-Cr-Ti_33 avente spessore pari a 1521 nm

In definitiva, sebbene una concentrazione di W più elevata all'interno dei film più spessi (così come rivelato dall'analisi XRF) dovrebbe indurre valori di riflettanza più alti, i risultati delle differenti caratterizzazioni eseguite hanno evidenziato la stretta relazione che intercorre tra proprietà ottiche e proprietà morfologiche. La maggiore distorsione del reticolo cristallino e l'aumento della rugosità, fenomeni entrambi favoriti dall'aumento di spessore, sono i principali responsabili della riduzione dei valori di riflettanza dei campioni più spessi.

2.1.2 Valutazione della stabilità ottica e strutturale della lega W-Cr-Ti mediante cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 500°C

Al fine di valutare la fattibilità di impiego dei materiali a base di lega W-Cr-Ti come riflettori all'infrarosso all'interno di un rivestimento solare spettralmente selettivo per l'impiego in tubi ricevitori non evacuati operanti a 500°C, è stato necessario valutare la stabilità ottica e strutturale dei campioni realizzati sottoponendoli a una serie di trattamenti termici alla temperatura di 500 °C in aria mediante l'impiego di un forno programmabile Lenton mod. LTF 12/100/940. I test sono stati condotti per un totale di 37 giorni, sottoponendo i campioni a quattro cicli di annealing della seguente durata: primo trattamento di 2 giorni, secondo di 7 giorni, terzo di 10 giorni e quarto di 18 giorni. I campioni in questione sono stati depositati su substrati di vetro Corning Eagle XG.

Al termine di ogni ciclo è stata, innanzitutto, effettuata un'analisi visiva dei campioni trattati al fine di rilevare eventuali delaminazioni indotte dal processo di ossidazione; parallelamente, è stata eseguita anche una valutazione della variazione della massa mediante microbilancia, allo scopo di interpretare la resistenza all'ossidazione della lega. In particolare, ad alta temperatura, la cinetica di ossidazione di molti metalli osserva una legge di tipo parabolico [13] descritta dall'equazione: $(\frac{\Delta m}{A})^2 = k_p t$, in cui il rapporto $\frac{\Delta m}{A}$ rappresenta il guadagno in massa per unità di area nel tempo t, mentre k_p è la costante di velocità del processo. La legge in questione corrisponde a un tasso di ossidazione limitato dalla diffusione attraverso lo strato di ossido protettivo formato. In altri casi, invece, il processo di ossidazione può seguire una legge di tipo lineare descritta dall'equazione: $\frac{\Delta m}{A} = k_l t$, dove k_l è la costante di velocità del processo in questione. Una cinetica di questo tipo si verifica, al contrario, se lo strato protettivo formato risulta poroso favorendo, così, la diffusione dell'ossigeno attraverso i pori indipendentemente da quale sia lo spessore dello strato creato che sarà, quindi, inefficace come strato barriera [14]. Pertanto, la valutazione della variazione della massa in funzione del tempo di ossidazione ad una specifica temperatura, può essere uno strumento utile al fine di interpretare la cinetica dei processi ossidativi e, quindi, la bontà e l'efficacia dello strato di ossido protettivo creato.

L'analisi visiva iniziale condotta sui campioni as grown ha permesso di constatare la presenza di un processo di delaminazione riscontrabile, principalmente, sul campione più spesso (W-Cr-Ti_33, 1521 nm), causato, probabilmente, da stress termo-meccanici presenti tra gli strati del film che si accentuano al crescere dello spessore. Allo stesso tempo, le variazioni in termini di massa a seguito dei cicli di annealing, i cui risultati sono riportati in Tabella 5, hanno evidenziato un guadagno in massa per tutti i campioni a seguito del primo ciclo, oltre il quale sono state, invece, registrate progressive riduzioni.

È plausibile supporre che durante il primo ciclo di annealing arrivi sul campione una quantità d'ossigeno tale da ossidare sia il W sia il Cr favorendo così la formazione di un ossido misto non idoneo a svolgere efficacemente la funzione di barriera rispetto alla diffusione dell'ossigeno. Nei cicli successivi l'ossigeno si propaga nella struttura del film e reagisce con i metalli degli strati più profondi dando origine, in particolare, a composti a base di WO_3 che aumentando di volume provocano la fratturazione e successiva delaminazione del film con conseguente perdita di massa dello stesso.

Quanto descritto è stato successivamente confermato dalle caratterizzazioni ottiche e strutturali eseguite sui campioni, per i quali è stata valutata la riflettanza nell'intervallo spettrale 250-2500 nm. La Figura 9 (A-D) riporta le curve di riflettanza dei quattro campioni di lega a differente spessore acquisite al termine di ogni ciclo di annealing.

Tabella 5. Valutazione delle variazioni della massa per i campioni sottoposti a differenti cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 500°C

Tempo di annealing	Massa (g)				
	t=0	t=24 h	t=216 h	t=456 h	t=888 h
W-Cr-Ti_31	4,96529	4,96536	4,96515	4,96513	4,96945
W-Cr-Ti_34	4,97972	4,97992	4,97980	4,97972	4,97937
W-Cr-Ti_32	4,99236	4,99246	4,99239	4,99223	4,99158
W-Cr-Ti_33	5,00044	5,00059	4,99961	4,99841	4,99762

Dal confronto con i corrispondenti campioni as-grown appare chiara la modifica della riflettanza nella regione del visibile a seguito del primo ciclo di annealing, questo a causa della formazione dello strato di ossido sulla superficie dei campioni. Tuttavia, appare altrettanto evidente quanto lo strato di ossido formato non sia efficace nel proteggere il riflettore metallico dalle successive ossidazioni, dato il progressivo abbassamento dei valori di riflettanza al termine di ogni ciclo di annealing. Ciò è segno di un fenomeno di ossidazione continuo delle componenti metalliche, in particolare del W, all'interno del materiale.

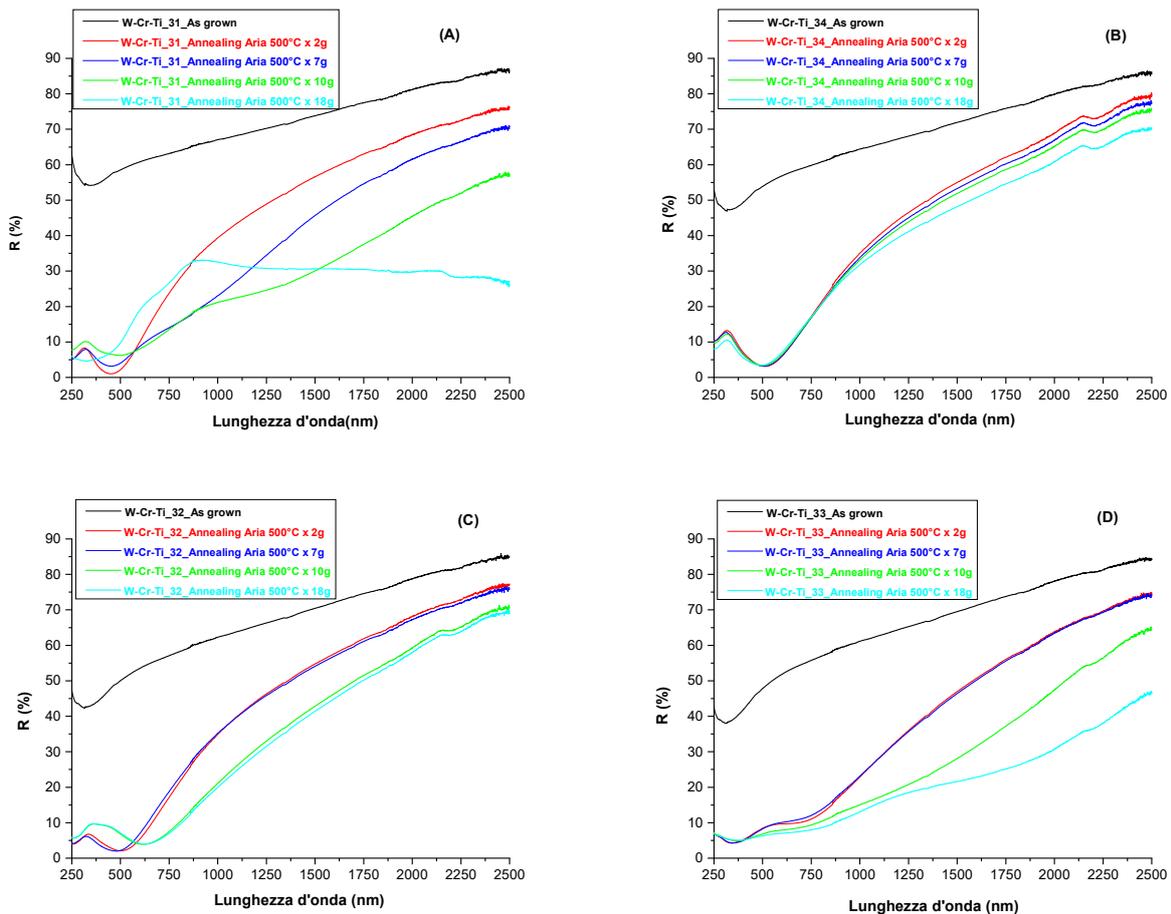


Figura 9. Riflettanze dei campioni di W-Cr-Ti valutate al termine di ogni ciclo di annealing: (A) W-Cr-Ti_31 con spessore pari a 141 nm, (B) W-Cr-Ti_34 con spessore pari a 500 nm, (C) W-Cr-Ti_32 con spessore pari a 999 nm, (D) W-Cr-Ti_33 con spessore pari a 1521 nm

Sono state in seguito eseguite caratterizzazioni strutturali di tipo Raman, sia al termine di ogni ciclo di annealing che sui campioni as-grown, con lo scopo di valutare la tipologia di ossido formato. A tal proposito è stato utilizzato il microscopio confocale Raman Renishaw operante con laser verde con lunghezza d'onda

pari a 514 nm. Gli spettri Raman, riportati in Figura 10 (A-D), mostrano una superficie quasi totalmente ricoperta da un ossido molto simile per i quattro campioni, cresciuto a seguito del processo di annealing in aria a 500°C. In particolare, sono visibili bande larghe centrate a 840 cm⁻¹ e 945 cm⁻¹ indicative della formazione di ossidi misti a base di Cr e W e, quindi, dell'assenza di ossido di cromo [16] atto a proteggere i metalli della lega, nello specifico il W, dall'ossidazione.

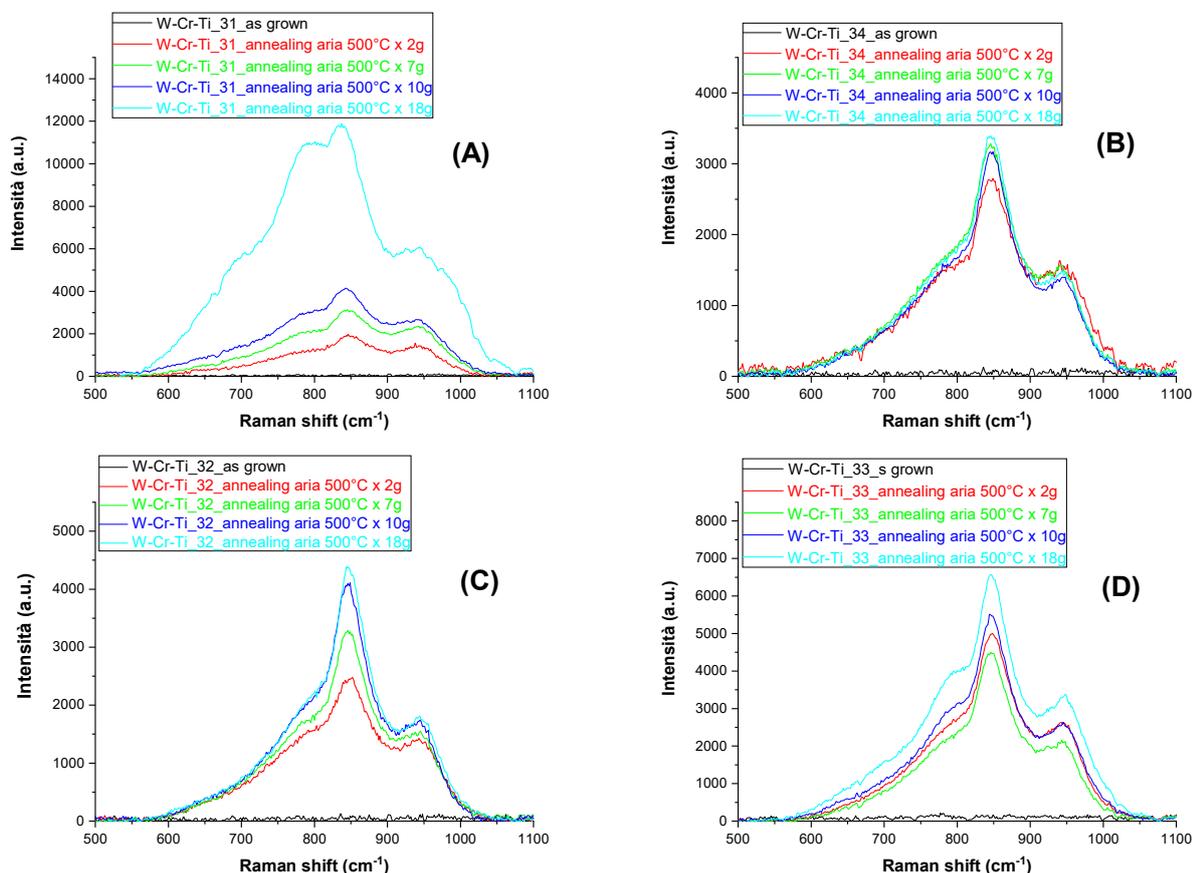


Figura 10. Confronto nella regione 500-1100 cm⁻¹ degli spettri Raman dei campioni di lega a differente spessore sottoposti a differenti cicli di annealing: (A) W-Cr-Ti_31, (B) W-Cr-Ti_34, (C) W-Cr-Ti_32, (D) W-Cr-Ti_33

Si evidenzia, inoltre, che a partire dal secondo ciclo di annealing sono visibili sulla superficie dei campioni piccole macchie di colore chiaro sulle quali sono state condotte caratterizzazioni Raman, i cui risultati sono riportati in Figura 11 (A-D). In tal caso gli spettri acquisiti mostrano la presenza dell'ossido di tungsteno WO₃ data la presenza di numerosi picchi caratteristici di tale composto. Nel dettaglio, i picchi presenti nelle posizioni Raman shift pari a 202 cm⁻¹, 274 cm⁻¹, 326 cm⁻¹, 715 cm⁻¹, 806 cm⁻¹ sono relativi ai modi vibrazionali del legame W-O presente nella struttura monoclinica della fase γ -WO₃ [17-22].

L'instabilità ottica e strutturale mostrata dai campioni a seguito dei cicli di annealing è, con molta probabilità, dovuta ad una concentrazione di Cr presente nel campione troppo bassa rispetto alla quantità di ossigeno che partecipa al processo di ossidazione della superficie dei campioni, per cui, la quantità di ossigeno in eccesso tende ad ossidare il W con formazione di ossidi misti che non sono idonei a svolgere efficacemente la funzione di barriera protettiva. Gli spettri riportati in Figura 11 hanno inoltre evidenziato la presenza del solo ossido di W in alcuni punti della superficie del campione.

Come accennato nel precedente paragrafo, quando i campioni sono depositati per magnetron sputtering a partire da un target di lega, la composizione della lega depositata è differente rispetto a quella del target per vari motivi, già precedentemente elencati, e non risulta possibile modificare tale composizione. Un metodo alternativo per realizzare campioni aventi le composizioni desiderate può essere rappresentato

dall'utilizzo di target singoli dei materiali che si intendono depositare, rendendo così possibile l'ottimizzazione della percentuale relativa di ciascun metallo all'interno del film fabbricato.

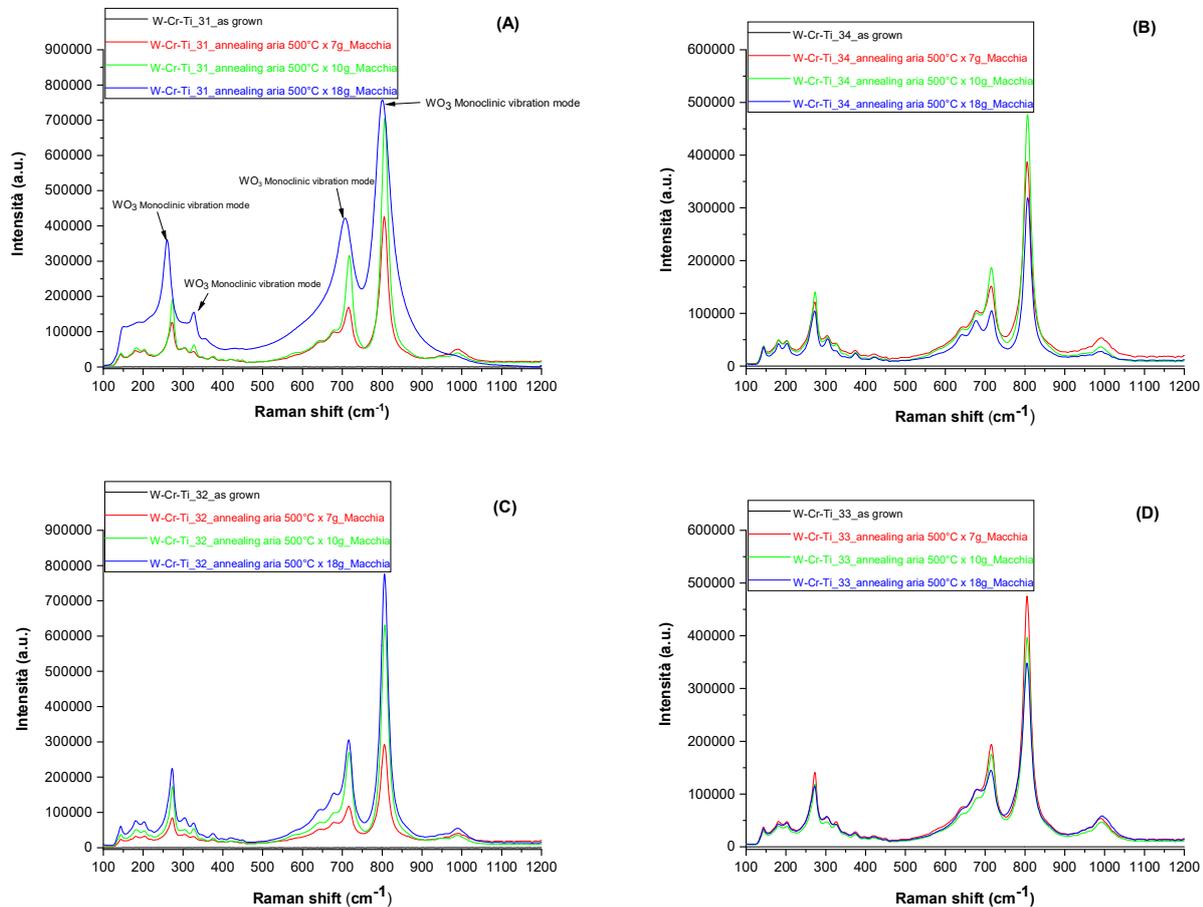


Figura 11. Spettri Raman dei campioni di lega a differente spessore e sottoposti a differenti cicli di annealing: (A) W-Cr-Ti_31, (B) W-Cr-Ti_34, (C) W-Cr-Ti_32, (D) W-Cr-Ti_33

Tuttavia, nell'ambito della seconda annualità di progetto, è stata valutata una strada alternativa, rappresentata dall'impiego di film sottili a base di ossido, nella fattispecie allumina (Al_2O_3), da depositare sulla superficie dei campioni di W-Cr-Ti realizzati a partire dal target di lega e da utilizzare per limitare il flusso di ossigeno che raggiunge l'interfaccia lega metallica-ossido. L'allumina, in particolare, è un materiale caratterizzato da un'eccellente stabilità chimico-strutturale ad alta temperatura [23] e, pertanto, può essere efficacemente utilizzato per ridurre la quantità di ossigeno che arriva all'interfaccia lega metallica-ossido in modo da favorire prevalentemente la formazione dell'ossido di cromo essendo il cromo l'elemento della lega ternaria caratterizzato dal valore più basso di energia libera di ossidazione e, pertanto, quello che tende a ossidarsi preferenzialmente. Inoltre, la struttura proposta simula meglio le reali condizioni operative di un riflettore ad IR che, in un rivestimento assorbitore solare, non è mai posto direttamente a contatto con l'aria.

Si ricorda che, durante la prima annualità di progetto (LA 1.17), è stato messo a punto il processo di deposizione per la fabbricazione dell'allumina da impiegare come film antiriflesso nei rivestimenti solari spettralmente selettivi. La tecnica impiegata è quella dello sputtering MF reattivo in regime di transizione: il processo sviluppato è risultato ripetibile e ha consentito la realizzazione di materiali ceramici di ottima qualità e con elevate velocità di deposizione. Inoltre, tali materiali hanno mostrato un'eccellente stabilità termica in vuoto ad elevata temperatura (620 °C). Sulla base di questi risultati è stata, pertanto, presa in considerazione la possibilità di utilizzare l'allumina anche per applicazioni in aria alla temperatura di 500°C.

L'approccio intrapreso ha permesso di migliorare sensibilmente la stabilità termica dei campioni di lega W-Cr-Ti, rendendo così possibile il loro utilizzo come riflettori a infrarosso all'interno di un rivestimento solare per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500°C.

L'attività sperimentale oggetto del presente documento ha previsto, quindi, la realizzazione di film di allumina mediante sputtering MF reattivo secondo le modalità descritte nel report relativo alla linea di attività LA1.17. In particolare, sono stati considerati due campioni di allumina, il primo realizzato mediante sputtering MF reattivo in regime di transizione, il secondo attraverso sputtering MF reattivo in regime di saturazione. Si ricorda, a tal proposito, che la modalità reattiva in transizione utilizza quantità di gas reattivo (ossigeno) inferiore, richiede sistemi di sputtering complessi (impiego del sistema Plasma Emission Monitoring, PEM, per gestire e controllare lo stato del plasma), ma consente di ottenere velocità di deposizione molto più alte rispetto alla modalità in saturazione [24]. Le principali differenze tra i due processi di deposizione e dei relativi materiali sono state ampiamente descritte nell'ambito del rapporto tecnico relativo alla linea di attività LA1.17, cui si rimanda. I campioni di allumina considerati sono quelli catalogati con le sigle Al₂O₃_039 (campione ottenuto mediante sputtering in regime di transizione) e Al₂O₃_042 (campione ottenuto mediante sputtering reattivo in regime di saturazione) nell'ambito del rapporto tecnico inerente la linea LA1.17; tali materiali sono stati realizzati adottando i parametri di processo che, per completezza di informazioni, vengono riproposti nella Tabella 6 del presente documento. I parametri di processo di Tabella 6 sono stati utilizzati per depositare, nell'ambito della presente linea di attività, film di allumina a copertura dei materiali a base di W-Cr-Ti prodotti a partire dal target di lega mediante i quali limitare le quantità di ossigeno che raggiungono la superficie della lega metallica.

Tabella 6. Parametri di processo dei campioni di allumina ottenuti mediante sputtering MF reattivo in modalità di transizione (Al₂O₃_039) e saturazione (Al₂O₃_042)

Parametri Processo	Al₂O₃_039	Al₂O₃_042
Flusso Ar (sccm)	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	4+O ₂ PEM	22
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10
Alimentazione Al (W)	700	2000
Velocità di deposizione (Å/pass)	78.9	3.8

In particolare, il medesimo processo di deposizione è stato suddiviso in due step: nel primo è stato depositato lo strato metallico di W-Cr-Ti dello spessore desiderato (circa 500 nm) mediante sputtering DC impulsivo secondo le modalità precedentemente descritte; nel secondo step è stato depositato, su questo layer metallico, lo strato di allumina (circa 100 nm) mediante sputtering MF reattivo in regime di saturazione o transizione. In tal modo sono state realizzate due strutture bi-layer metallo/ceramica differenti per tipologia di allumina depositata: una prima struttura, catalogata con la sigla W-Cr-Ti/Al₂O₃_01, caratterizzata da uno strato ceramico depositato mediante sputtering MF reattivo in regime di saturazione; una seconda struttura, catalogata con la sigla W-Cr-Ti/Al₂O₃_04, avente lo strato ceramico depositato mediante sputtering MF reattivo in regime di transizione. La Tabella 7 riporta le condizioni di deposizione utilizzate per la realizzazione di queste due strutture; anche in tal caso i substrati sono stati sottoposti a processi di pretrattamento rappresentati da plasma ionico, plasma elettronico e riscaldamento secondo le condizioni riportati nella Tabella 1 del presente documento.

I materiali realizzati sono stati quindi sottoposti a una serie di trattamenti termici in aria alla temperatura di 500 °C. In particolare, sono stati condotti test termici della durata complessiva (37 giorni) e suddivisi in cicli (2, 7, 10 e 18 giorni) del tutto confrontabili rispetto a quelli eseguiti sui singoli strati di W-Cr-Ti. In tal modo è stata valutata l'efficacia dello strato di allumina come layer per limitare il flusso di ossigeno che partecipa al processo di ossidazione della lega metallica stabilendo, al contempo, quale dei due processi adottati, saturazione o transizione, fornisce il materiale in grado di stabilizzare meglio la lega W-Cr-Ti.

Anche per questi bi-layer sono state acquisite le curve di riflettanza al termine di ogni ciclo di trattamento termico, ponendole a confronto anche con le curve di riflettanza dei corrispondenti campioni as-grown. Le caratterizzazioni ottiche in questione sono riportate in Figura 12 (A e B).

Tabella 7. Parametri di processo relativi al W-Cr-Ti e all'Al₂O₃ costituenti le strutture bi-layer

Strutture bi-layer	W-Cr-Ti/Al ₂ O ₃ _01	W-Cr-Ti/Al ₂ O ₃ _04
Strato metallico	W-Cr-Ti	W-Cr-Ti
Potenza del catodo (W)	3000	3000
Flusso Ar (sccm)	200	200
Pressione (μbar)	4	4
Rotazione substrato (rpm)	15	15
Velocità traslazione substrato (mm/min)	1000	1000
Spessore (nm)	~500	~500
Strato ceramico	Al₂O₃	Al₂O₃
Flusso Ar (sccm)	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	22	4+O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10
Potenza del catodo di Al (W)	2000	700
Velocità di scansione	1000	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60
Spessore (nm)	~100	~100

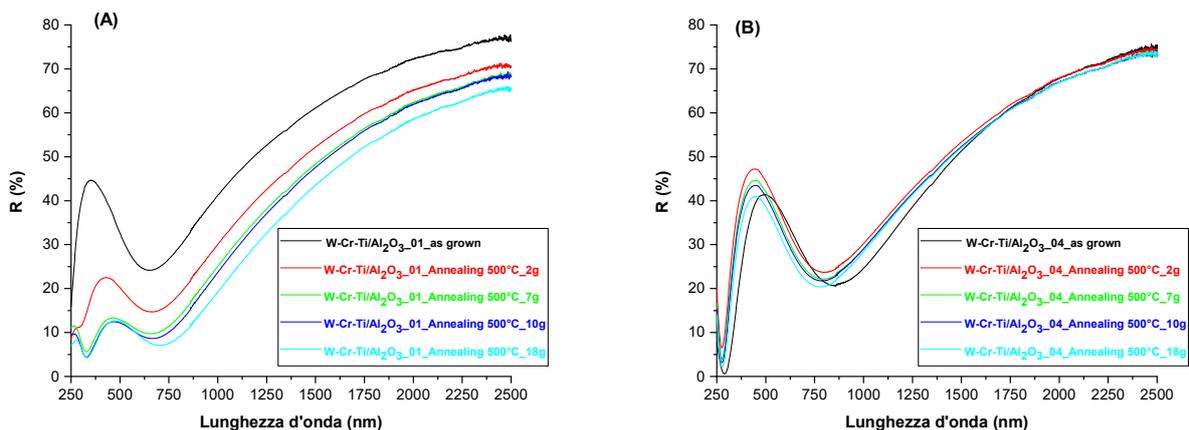


Figura 12 (A, B). Confronto tra le curve di riflettanza dei campioni: W-Cr-Ti/Al₂O₃_01 (A) e W-Cr-Ti/Al₂O₃_04 (B) as-grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 500°C

Per quanto concerne la struttura W-Cr-Ti/Al₂O₃_01, caratterizzata dalla presenza di uno strato ceramico protettivo di allumina prodotto mediante sputtering MF reattivo in regime di saturazione, è visibile, dalla Figura 12A, una progressiva riduzione dei valori di riflettanza al termine di ogni ciclo di annealing cui il campione è stato sottoposto. Tale variazione è indicativa di una continua ossidazione delle componenti metalliche costituenti il primo strato a base di W-Cr-Ti. In particolare, si può ipotizzare che una prima fase di ossidazione della lega metallica possa avvenire già durante la deposizione dell'allumina in regime di saturazione. Infatti, l'elevata quantità di ossigeno (22 sccm) utilizzata nel secondo step di processo

condotto in saturazione, può provocare l'ossidazione delle componenti della lega con formazione, già in questa fase, di ossidi a base di W e/o ossidi misti a base di W e Cr non in grado, come precedentemente dimostrato, di svolgere efficacemente il ruolo di barriera rispetto alla diffusione dell'ossigeno verso il sottostante strato costituito dai metalli di lega e/o alla diffusione dei metalli di lega nello strato barriera fino allo strato di allumina sovrastante. L'allumina depositata, inoltre, non riesce efficacemente a limitare la diffusione dell'ossigeno atmosferico durante i cicli di annealing condotti a 500°C: tale ossigeno, entrando in contatto con i metalli presenti all'interfaccia, ne provoca la continua ossidazione e, quindi, il continuo degrado delle relative proprietà ottico-strutturali. In conclusione, la lega W-Cr-Ti non può essere ritenuta otticamente e strutturalmente stabile in aria alla temperatura di 500°C neppure quando ricoperta da uno strato barriera di allumina prodotto mediante sputtering reattivo in saturazione. Ne consegue che la multi-struttura in questione non può essere impiegata in qualità di riflettore a infrarosso all'interno di rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500°C.

Un discorso differente merita, invece, il campione W-Cr-Ti/Al₂O₃_04, caratterizzato da uno strato ceramico di allumina prodotto mediante sputtering MF reattivo in regime di transizione. Come mostrato dalle curve di riflettanza riportate in Figura 12B, il campione esibisce valori di riflettanza pressoché costanti al termine di ogni ciclo di annealing. Ragionevolmente si può supporre che la limitata quantità di ossigeno utilizzata durante la deposizione dello strato ceramico consenta di mantenere la superficie dello strato metallico libera da ossidi e, quindi, predisposta all'ossidazione selettiva del solo Cr (elemento caratterizzato dal valore più basso di energia libera di ossidazione) con formazione dello strato passivante costituito prevalentemente dal solo ossido di cromo che è capace di svolgere adeguatamente il ruolo di barriera rispetto la diffusione dell'ossigeno verso il sottostante strato costituito dai metalli di lega e/o ai metalli di lega di diffondere nello strato barriera fino a raggiungere lo strato sovrastante di allumina. Nel caso in esame, la funzione prevalente dell'allumina è di rallentare il flusso di ossigeno verso l'interfaccia metallo-allumina in modo da favorire la crescita selettiva dell'ossido barriera. Si può pertanto concludere che la lega a base di W-Cr-Ti risulta otticamente e strutturalmente stabile in aria alla temperatura di 500°C se protetta da un film di allumina prodotto mediante sputtering reattivo in transizione e può, pertanto, trovare applicazione in qualità di riflettore a infrarosso all'interno di rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500°C

2.2 Materiali da utilizzare in qualità di riflettore a infrarosso di un rivestimento solare per tubi ricevitori non evacuati operanti alle temperature di 300°C e 400°C

In questo paragrafo viene descritta l'attività di ricerca condotta per definire, depositare e caratterizzare, materiali metallici idonei all'impiego in qualità di riflettore a infrarosso di un rivestimento solare spettralmente selettivo stabile in aria da utilizzare in tubi ricevitori non evacuati operanti alle temperature di 300°C e 400°C.

La lega metallica auto-passivante a base di W-Cr-Ti presa in considerazione per le applicazioni in aria alla temperatura di 500°C ha mostrato, quando ricoperta da uno strato ceramico di allumina prodotto mediante sputtering MF reattivo in regime di transizione, un'ottima stabilità ottico-strutturale e, pertanto, può essere efficacemente utilizzata come riflettore a infrarosso all'interno di un rivestimento solare operante in aria alla temperatura di 500°C. Appare evidente che, per applicazioni in aria a temperature più basse, ovvero per applicazioni a 300°C e 400°C dove i processi ossidativi sono caratterizzati da cinetiche meno spinte, questa struttura bi-layer metallo/ceramica potrà presentare un'altrettanta ottima stabilità termica. Tuttavia, come evidenziato anche nei paragrafi precedenti, le leghe metalliche auto-passivanti e, in particolare, la lega a base di W-Cr-Ti oggetto di studio, sono caratterizzate da valori di riflettanza, nella regione spettrale dell'IR, più bassi rispetto ad altri metalli utilizzabili in qualità di riflettori a infrarosso come, ad esempio, il tungsteno. La Figura 13 riporta, a titolo di esempio, il confronto tre le curve di riflettanza di un campione di lega W-Cr-Ti e di un campione di W aventi spessori confrontabili (circa 140 nm) e prodotti mediante sputtering DC impulsivo con l'impianto ENEA-2. Come è possibile osservare, il campione di W esibisce una riflettanza, nella regione di interesse delle alte lunghezze d'onda, più elevata rispetto alla lega W-Cr-Ti, quindi, può garantire prestazione ottiche del coating vantaggiose per applicazioni

in aria alle temperature di 300°C e 400°C, sempreché si presenti otticamente e strutturalmente stabile in tali condizioni.

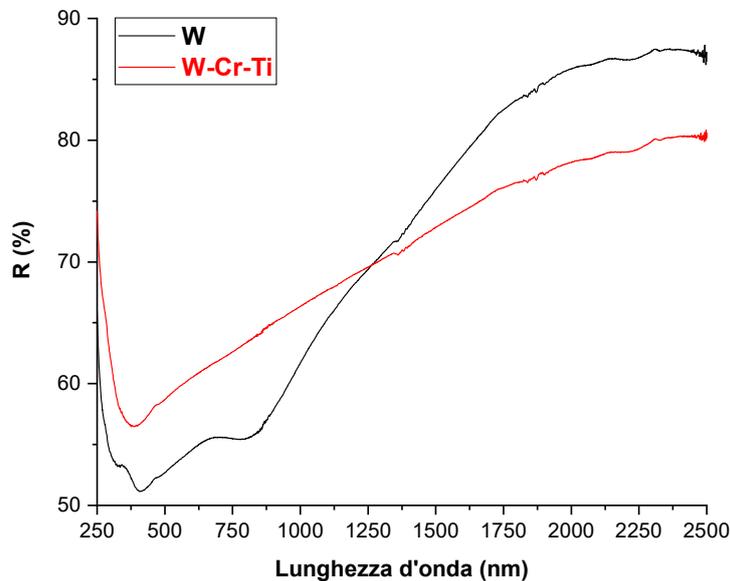


Figura 13. Confronto tra la Riflettanza spettrale del W e della lega W-Cr-Ti

Come già evidenziato in precedenza, il W è un materiale che, grazie alla sua riflettanza medio-alta nell'IR, elevata stabilità chimico-strutturale ed ottica, buona resistenza all'ossidazione, buona adesione sull'acciaio del ricevitore, elevata temperatura di fusione, già da diversi anni viene utilizzato all'interno di rivestimenti per applicazioni in vuoto alla temperatura di 550°C [7, 8]. Nella presente linea di attività è stata verificata la possibilità di impiego del W come riflettore IR di un rivestimento solare operante in aria alla temperatura di 300°C, in prima battuta, per poi verificarne l'eventuale impiego in aria anche a temperatura più elevate, ovvero 400°C. Resta inteso che, in caso di esito positivo delle prove condotte a 300°C e 400°C, lo step successivo sarebbe stato verificare la stabilità del W in aria a temperatura più elevata, ovvero 500°C.

2.2.1 Tungsteno: deposizione e caratterizzazione

L'attività sperimentale ha avuto l'iniziale obiettivo di mettere a punto il processo di deposizione del W con particolare riguardo alla possibilità di massimizzare le proprietà riflettenti nell'IR di questo metallo. A tal proposito, le deposizioni del materiale sono state effettuate impiegando un catodo customizzato per l'impianto prototipale di sputtering ENEA-2; questo elettrodo prevede una doppia opzione di array magnetico ("High Field Strength" ed "Unbalanced Magnetron") impiegabile per la sperimentazione di tecniche innovative di tipo "low-pressure sputtering" e/o con campo magnetico modificato ed utile per la deposizione di film metallici di alta qualità, con struttura compatta ed a bassa difettosità, potenzialmente utilizzabili come efficace riflettore IR di un rivestimento solare multistrato. Nello specifico, l'attività sperimentale condotta ha previsto l'utilizzo del catodo magnetron "Gencoa mod. SW75300" con array magnetico di tipo "Unbalanced Magnetron di Tipo 2" caratterizzato dall'aver i magneti, disposti sul perimetro esterno del catodo, rafforzati rispetto al polo centrale, il che permette di ottenere un plasma non più fortemente confinato nella regione del target ma che può anche "fluire" verso il substrato con conseguente più alta densificazione del materiale depositato. Le deposizioni di W sono avvenute a partire da un target di tungsteno planare "monoblocco" (ovvero senza backing plate) avente la seguente dimensione: "larghezza x lunghezza x spessore" pari a: 81 mm x 314 mm x 12 mm (ovvero, dimensioni della superficie esposta al plasma intorno a 75 mm x 300 mm). La scelta di operare con target monoblocco di W (in luogo di un più canonico target di W bondato su backing plate di rame) è dovuta alla connessa

possibilità di operare alle massime densità di potenza consentite dal catodo per lo specifico metallo. Come ben noto, le massime densità di potenza di alimentazione impiegabili sono dipendenti dal materiale del target, dal tipo di montaggio e dal sistema di raffreddamento del target stesso. Nel caso specifico del target di tungsteno “monoblocco” con raffreddamento a diaframma e utilizzato per i processi condotti nella presente attività, la massima densità di potenza è pari a 15 W/cm², da cui risulta una massima potenza di alimentazione impiegabile pari a circa 3,4 kW.

Le deposizioni di film sottili di tungsteno sono state effettuate sia su substrati di acciaio che di vetro, preventivamente sottoposti a processi di pretrattamento rappresentati da plasma ionico, riscaldamento e plasma elettronico (Tabella 1). I substrati sono stati alloggiati, nelle opportune sedi, sui due collarini in acciaio inox montati sul tubo rotante dell’impianto di sputtering ENEA-2.

Le prime deposizioni sono state effettuate variando opportunamente la potenza di alimentazione del catodo tra 1,1 KW e 3,4 KW (a cui corrispondono densità di potenza pari a 4,89 W/cm² e 15,11 W/cm², rispettivamente). La Tabella 8 riporta i parametri di processo utilizzati. I campioni, catalogati con le sigle che vanno da W_338 a W_344, sono stati caratterizzati otticamente andando a misurare il valore della riflettanza spettrale nell’intervallo di interesse di lunghezze d’onda 2400 ÷ 2500 nm. La

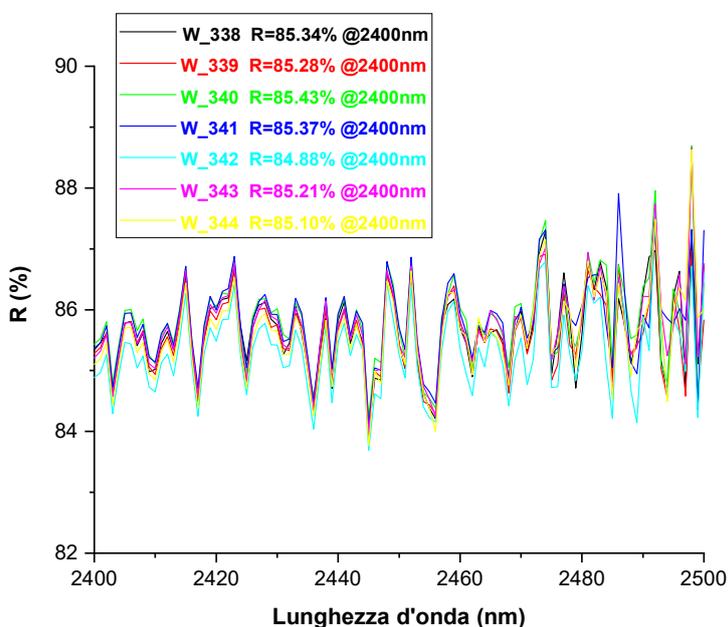


Figura 14 riporta le curve acquisite dalle quali si determina un valore di R, a 2400 nm, pari a circa l’85% per tutti i campioni. Per essi è stato ottenuto uno spessore compreso tra 120 e 140nm.

Tabella 8. Parametri di processo utilizzati per le deposizioni del W

Parametri Processo	W_344	W_338	W_339	W_340	W_341	W_342	W_343
Potenza del catodo (W)	1100	1400	1800	2200	2600	3000	3400
Flusso Ar (sccm)	200	200	200	200	200	200	200
Pressione di Processo (µbar)	4	4	4	4	4	4	4
Velocità di rotazione (rpm)	15	15	15	15	15	15	15
Velocità di scansione (mm/min)	500	500	500	500	500	500	500
Ampiezza oscillazione carrello (mm)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

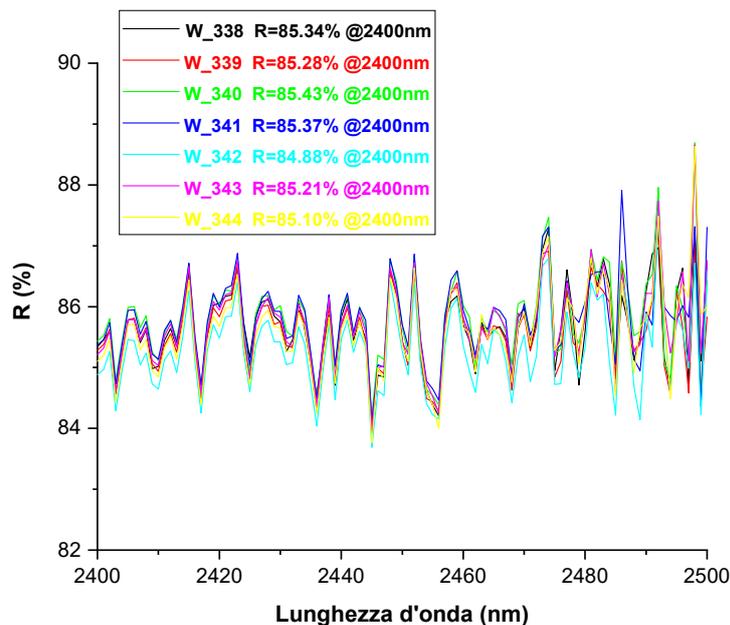


Figura 14. Curve di riflettanza spettrale dei campioni di W depositati al variare della potenza di alimentazione di catodo

Al fine di valutare la variazione della riflettanza spettrale per campioni depositati alle stesse condizioni operative, è stata successivamente condotta una deposizione di tungsteno utilizzando le condizioni di processo adottate per il campione W_342, ossia utilizzando una potenza di alimentazione del catodo pari a 3,0 KW. In tal caso sono stati impiegati quattro substrati di acciaio alloggiati sull'intera circonferenza del collarino montato sul tubo. I campioni realizzati sono stati catalogati con la sigla W_345 (a1, a2, a3, a4); la Figura 15A riporta le curve di riflettanza ottenute per ciascun campione dalle quali si evidenzia una variazione massima su R, a 2400 nm, pari allo 0.17%. Lo spessore ottenuto è pari a 136 nm.

Il successivo campione di tungsteno, catalogato con la sigla W_352, è stato ottenuto adottando le stesse condizioni di deposizione del campione W_345 e riducendo, al contempo, l'ampiezza di traslazione del carrello porta-substrati (pari a 200 mm in luogo ai 1000 mm utilizzati per i precedenti depositi), al fine di esporre in modo quasi continuo i collarini porta-campioni alla zona di plasma più energetica. Anche in tal caso le deposizioni sono state effettuate su quattro substrati di acciaio alloggiati sull'intera circonferenza del collarino. La Figura 15B riporta le curve di riflettanza acquisite per i quattro campioni dalle quali risulta un valore di R, a 2400 nm, prossimo all'87% e una variazione massima su tale valore pari allo 0.18%. Pertanto, una maggiore esposizione del substrato alla zona di plasma più energetica provoca un miglioramento in termini di riflettanza.

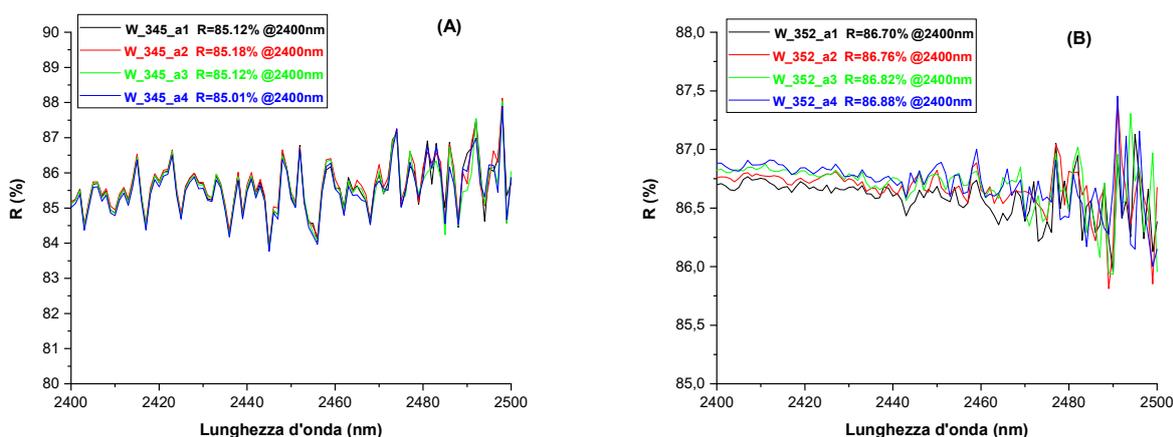


Figura 15 (A-B). Curve di riflettanza spettrale di campioni di W depositati, alle stesse condizioni operative, su quattro substrati di acciaio alloggiati sull’intera circonferenza del collarino: (A) ampiezza di oscillazione del carrello porta-substrati pari a 1000 mm.; (B) ampiezza di oscillazione del carrello porta-substrati pari a 200 mm

La campagna sperimentale condotta ha quindi permesso di individuare le condizioni di processo più idonee, riportate in Tabella 9, per l’ottenimento di film sottili di tungsteno caratterizzati da alti valori di riflettanza nella regione del NIR, oltre l’86%.

Tabella 9. Parametri di processo ottimizzati per le deposizioni del campione W_352

Parametri di processo del W	Dati
Potenza del catodo (W)	3000
Flusso Argon (sccm)	200
Pressione processo (µbar)	4
Velocità di rotazione (rpm)	15
Velocità di scansione (mm/min)	500
Ampiezza oscillazione carrello (mm)	200

2.2.2 Valutazione della stabilità ottica e strutturale del tungsteno mediante cicli di annealing termico in aria alle temperature di 300°C e 400°C

Al fine di valutare la fattibilità di impiego del W come riflettore metallico all’infrarosso all’interno di un rivestimento solare spettralmente selettivo per l’impiego in tubi ricevitori non evacuati operanti a 300°C e 400°C, è stato necessario valutare la stabilità ottica e strutturale di questo materiale, realizzato secondo le procedure descritte nel paragrafo precedente, sottoponendolo a trattamenti termici in aria alle temperature indicate. In particolare, i test sono stati condotti mediante l’ausilio del forno programmabile e secondo i criteri di durata già adottati per la valutazione della stabilità termica della lega W-Cr-Ti.

La campagna sperimentale ha previsto, innanzitutto, la valutazione della stabilità termica del W in aria, all’iniziale temperatura di 300°C. È stato quindi realizzato un campione, catalogato con la sigla W_359, adottando i parametri di processo riportati in Tabella 9; tale campione è stato sottoposto ai già noti quattro cicli di annealing termico e, al termine di ciascuno di essi, è stata valutata la riflettanza spettrale nell’intervallo di lunghezza d’onda 250÷2500 nm. Tale riflettanza è stata posta, come sempre, a confronto con quella valutata per il campione as-grown. La Figura 16 mostra le curve acquisite dalle quali è possibile osservare il continuo processo di ossidazione, indicato dalla progressiva riduzione dei valori di riflettanza spettrale, subito dal W in aria a 300°C. Pertanto, in queste condizioni, il W non può essere ritenuto otticamente e strutturalmente stabile. Appare chiaro che tale condizione avviene anche per temperature

più elevate (400°C), laddove il processo di ossidazione procede con velocità più alta e, quindi, il W è soggetto ad un degrado più veloce.

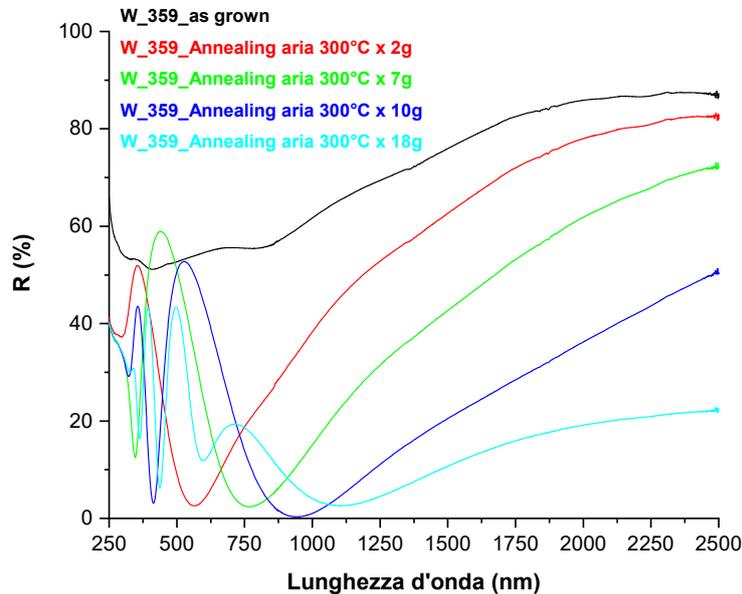


Figura 16. Riflettanze del campione W_359 valutate al termine di ogni ciclo di annealing e poste a confronto con la riflettanza del campione as-grown

Perseguendo l’approccio già descritto per la lega ternaria auto-passivante a base di W-Cr-Ti, è stata, anche per il W, valutata la possibilità di migliorarne la stabilità termica mediante l’utilizzo dello strato di allumina prodotta mediante sputtering MF reattivo in regime di transizione o di saturazione. Pertanto sono state realizzate strutture bi-layer metallo/ceramica costituite da un primo strato di W ricoperto, successivamente, da un secondo strato di allumina. Per le due strutture è stata valutata la relativa stabilità ottica e strutturale in aria inizialmente a 300°C.

In particolare, i campioni catalogati con le sigle W/Al₂O₃_01A e W/Al₂O₃_02A sono stati realizzati attraverso due processi, ciascuno dei quali suddiviso in due step: nel primo step è stato depositato lo strato metallico di W, dello spessore desiderato (circa 100 nm), mediante sputtering DC impulsivo (processo ottimizzato in precedenza); nel secondo step è stato depositato, su questo layer metallico, lo strato di allumina (circa 100 nm) mediante sputtering MF reattivo in regime di saturazione, per il campione W/Al₂O₃_01A, e mediante sputtering reattivo in transizione, per il campione W/Al₂O₃_02A. Pertanto, le due strutture bi-layer metallo/ceramica risultano differenti per tipologia di allumina depositata. La Tabella 10 riporta le condizioni di deposizione utilizzate per la realizzazione di queste strutture.

Tabella 10. Parametri di processo relativi al W e all’Al₂O₃ costituenti le strutture bi-layer

Struttura bi-layer	W/Al ₂ O ₃ _01 (A-B)	W/Al ₂ O ₃ _02 (A-B)
Strato metallico	W	W
Potenza del catodo (W)	3000	3000
Flusso Ar (sccm)	200	200
Pressione (μbar)	4	4
Rotazione substrato (rpm)	15	15
Velocità traslazione substrato (mm/min)	250	250
Spessore (nm)	~100	~100

Strato ceramico	Al₂O₃	Al₂O₃
Flusso Ar (sccm)	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	22	4+O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10
Potenza del catodo di Al (W)	700	700
Velocità di scansione (mm/min)	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60
Spessore (nm)	~100	~100

I bi-layer così realizzati sono stati sottoposti a test termici in aria per un totale di 37 giorni, inizialmente alla temperatura di 300°C valutando, così come fatto per le leghe auto-passivanti, l'efficacia stabilizzante dello strato di allumina. Sono state, quindi, acquisite le curve di riflettanza al termine di ogni ciclo di trattamento termico, ponendole a confronto con la curva di riflettanza dei corrispondenti campioni as-grown. Le caratterizzazioni ottiche in questione sono riportate nelle Figura 17A e Figura 17B, rispettivamente per i campioni W/Al₂O₃_01A e W/Al₂O₃_02A. In entrambi i casi è possibile osservare l'ottima stabilità ottica e strutturale del W una volta ricoperto dallo strato di allumina, sia essa prodotta mediante sputtering reattivo in saturazione o in transizione. L'allumina, in particolare, risulta capace di impedire, o limitare, la diffusione dell'ossigeno atmosferico e, quindi, evitare l'ossidazione del W; inoltre, alla temperatura di 300°C, anche lo strato ceramico prodotto mediante sputtering reattivo in saturazione è efficiente nel proteggere il metallo dal momento che la cinetica del processo ossidativo si caratterizza di una velocità più contenuta. Di fatto, è lecito ipotizzare che a 300 °C lo strato di allumina, indipendentemente da come sia realizzato, svolga direttamente la funzione di barriera protettiva rispetto alla diffusione dell'ossigeno. Si può pertanto concludere che il W è otticamente e strutturalmente stabile in aria alla temperatura di 300°C quando protetto da un film di allumina prodotto mediante sputtering reattivo in saturazione o transizione e può, pertanto, essere efficacemente utilizzato in qualità di riflettore metallico all'interno di rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 300°C.

Il passo successivo è stato quello di verificare la stabilità ottica e strutturale di queste strutture bi-layer in aria a temperatura più elevata, ovvero 400°C. Quindi, i campioni catalogati con le sigle W/Al₂O₃_01B e W/Al₂O₃_02B, prodotti adottando le stesse condizioni di processo riportate in Tabella 10, sono stati sottoposti ad annealing termico in aria a 400°C. In tal caso, come si evince dalle curve di riflettanza registrate al termine di ogni ciclo di annealing e riportate nella Figura 18 (A-B), non è stato possibile sottoporre i campioni a test termici della durata complessiva di 37 giorni, dato l'evidente degrado subito dagli stessi a partire dal secondo ciclo di annealing in poi. Pertanto, i test hanno avuto durata massima di 19 giorni, al termine dei quali, è stata constatata la completa ossidazione del W anche dopo copertura con lo strato di allumina, sia essa prodotta per sputtering reattivo in regime di saturazione o transizione. Quindi, l'allumina non riesce a limitare efficacemente la diffusione dell'ossigeno atmosferico responsabile di un processo di ossidazione che, a temperatura più alta, procede con una velocità maggiore. Questo risultato farebbe pensare che il tungsteno non possa essere utilizzato come riflettore metallico a infrarossi nei rivestimenti assorbitori solari per applicazioni in aria a 400°C o a temperature superiori perché non è otticamente e strutturalmente stabile a queste temperature. Tuttavia, l'attività sperimentale condotta negli anni dagli autori per valutare la stabilità ottica e strutturale dei rivestimenti in aria ha evidenziato che, se ogni singolo strato di materiale è stabile a una determinata temperatura e si adatta termo-meccanicamente agli altri strati del rivestimento, anche il rivestimento in cui è inserito risulta stabile otticamente e strutturalmente alla medesima temperatura. Il contrario non è sempre vero, infatti, la stabilità del rivestimento dipende molto dalla posizione occupata da ogni singolo strato all'interno del rivestimento stesso, potendo gli strati sovrastanti agire da strati barriera rispetto alla diffusione dell'ossigeno. Pertanto, nella terza annualità del progetto, in cui è prevista la realizzazione dei rivestimenti assorbitori solari, si valuterà, mediante test di annealing condotti in aria direttamente sul rivestimento solare, la massima temperatura a cui può essere utilizzato il W come riflettore metallico ad infrarossi.

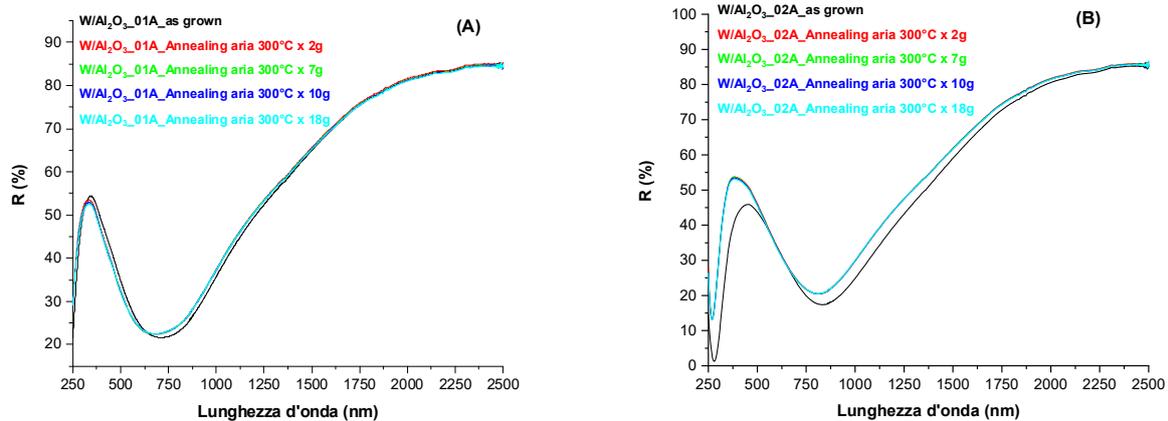


Figura 17 (A-B). Confronto tra le curve di riflettanza dei campioni as grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 300°C: (A) W/Al₂O₃_01A, (B) W/Al₂O₃_02A

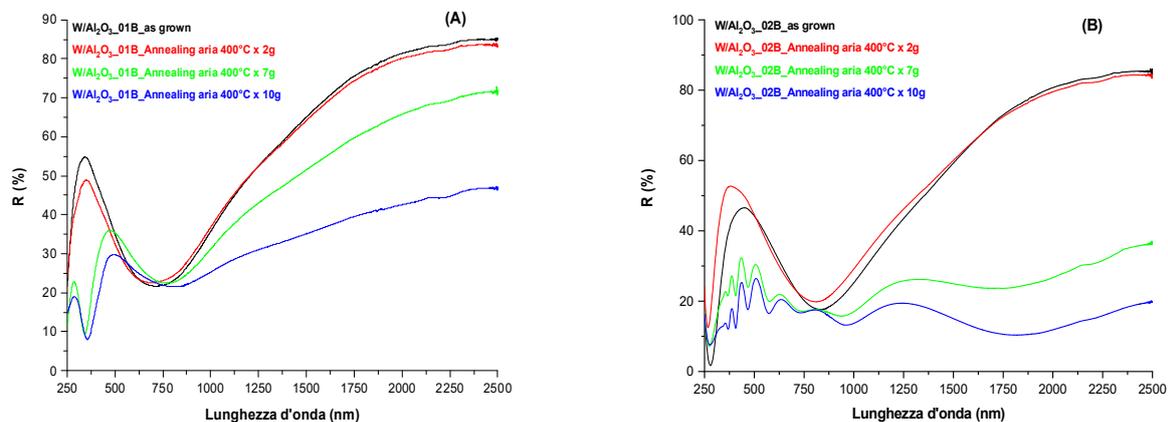


Figura 18 (A-B). Confronto tra le curve di riflettanza dei campioni as grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 400°C: (A) W/Al₂O₃_01B, (B) W/Al₂O₃_02B

2.3 Materiali da utilizzare in qualità di strato assorbitore di un rivestimento solare per l'impiego in tubi ricevitori non evacuati operanti nel range di temperatura 300-500°C

Una volta definiti i materiali da utilizzare in qualità di riflettore a infrarosso di rivestimenti solari per l'impiego in tubi ricevitori non evacuati operanti nel range di temperatura 300-500°C, l'attività di ricerca ha avuto l'ulteriore obiettivo di definire i materiali che potessero trovare applicazione come strato assorbitore all'interno di un rivestimento solare operante in aria dapprima alle temperature di 300 e 400°C e, in caso di risultato positivo della sperimentazione, alla temperatura di 500°C. A tal proposito, sono stati presi in considerazione i materiali CERMET a base di allumina e tungsteno realizzati, nell'ambito della linea di attività LA1.17, mediante processo di co-sputtering reattivo ad alta velocità di deposizione. Per questi materiali è stata valutata la relativa stabilità ottica e strutturale in aria alle temperature sopra indicate.

2.3.1 Valutazione della stabilità ottica e strutturale dei CERMET W-Al₂O₃ mediante cicli di annealing termico in aria alle temperature di 300°C e 400°C

Come descritto dettagliatamente nel rapporto tecnico relativo alla linea di attività LA1.17, la realizzazione di Cermet assorbitori W-Al₂O₃, dotati di ottima stabilità strutturale in vuoto ad alta temperatura [7], è avvenuta mediante processi di co-sputtering reattivo in regime di transizione per la deposizione,

simultanea e a elevata velocità, della componente ceramica (Al_2O_3) e di quella metallica (W) del Cermet. Sono stati prodotti campioni aventi differente contenuto metallico, ottenuti applicando una potenza di alimentazione al target di W variabile e mantenendo fissa quella applicata al target di Al.

Tra i materiali Cermet realizzati sono stati presi in considerazione, nell'ambito della presente linea di attività, i due campioni catalogati con le sigle W- Al_2O_3 _14 e W- Al_2O_3 _16, aventi un differente contenuto di componente metallica e per i quali è stata valutata la relativa stabilità ottica e strutturale in aria inizialmente alla temperatura di 300°C. Un eventuale fenomeno ossidativo, se visibile in questi campioni, sarà presente anche negli altri Cermet aventi un contenuto di W intermedio tra questi e, sicuramente, anche in quelli con contenuto metallico più elevato. Inoltre, il fenomeno ossidativo, se visibile alla temperatura di 300°C, sarà certamente presente anche a temperatura più elevata (400°C e 500°C), dal momento che, come precedentemente menzionato, la cinetica del processo è favorita dalla maggiore temperatura.

La Tabella 11 riporta le condizioni di deposizione dei due campioni Cermet sotto investigazione. Questi campioni sono stati sottoposti a due cicli di annealing termico in aria a 300°C e, al termine di ogni trattamento, sono state acquisite le curve di trasmittanza e riflettanza ponendole a confronto con le corrispondenti curve dei campioni as-grown. In particolare, e diversamente da quanto fatto per i materiali testati come riflettori IR, è stato possibile condurre solo due cicli di annealing (2 giorni e 7 giorni) a causa dell'importante fenomeno di degrado manifestato dai campioni dopo soli nove giorni totali di trattamento termico.

Tabella 11. Parametri di processo utilizzati per la deposizione dei due campioni CERMET sotto investigazione ottenuti variando la potenza di alimentazione del target di W e mantenendo fissa quella applicata al target di Al

Parametri Processo	W- Al_2O_3 _14	W- Al_2O_3 _16
Flusso Ar (sccm)	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	10+O ₂ PEM	5+O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10
Alimentazione Al (W)	700	700
Alimentazione W (W)	1500	300
Velocità di scansione (mm/min)	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60

Le Figura 19 (A-B) e Figura 20 (A-B) mostrano, rispettivamente, le curve di trasmittanza e riflettanza acquisite; da queste si evince un graduale aumento della trasmittanza e, corrispondentemente, una graduale riduzione della riflettanza al termine di ogni ciclo termico. Ciò chiaramente indica una progressiva ossidazione della componente metallica del Cermet che risulta, ovviamente, più accentuata nel campione W- Al_2O_3 _14, essendo caratterizzato da un contenuto metallico superiore. La possibilità di osservare questo fenomeno in aria alla temperatura di 300°C è indicativa, come detto, della presenza di un meccanismo ossidativo anche a temperature più elevate, ragion per cui, test di stabilità termica in aria a 400°C e 500°C non sono stati eseguiti. Quindi, si può concludere che i Cermet analizzati si presentano otticamente e strutturalmente instabili in aria a 300°C o a temperature superiori.

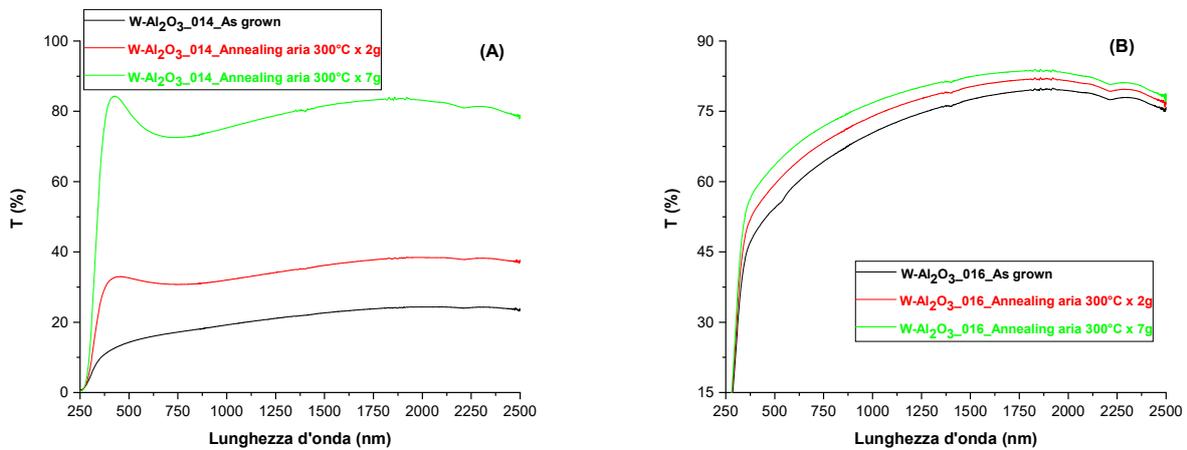


Figura 19 (A-B). Confronto tra le curve di trasmittanza dei campioni (A) W-Al₂O₃_14, (B) W-Al₂O₃_16, as grown e sottoposti a due cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 300°C

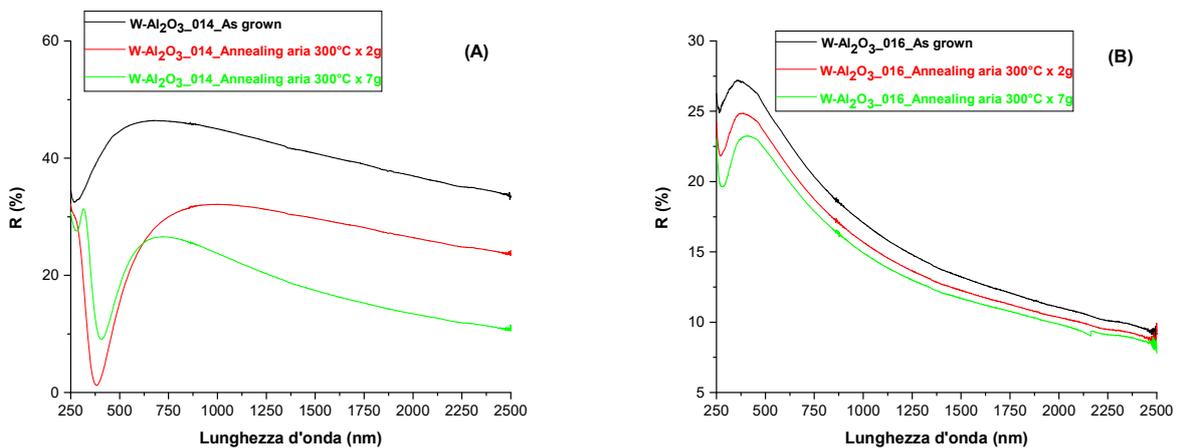


Figura 20 (A-B). Confronto tra le curve di riflettanza dei campioni (A) W-Al₂O₃_14, (B) W-Al₂O₃_16, as grown e sottoposti a due cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 300°C.

Il passo successivo è stato quello di analizzare la stabilità ottica e strutturale di questi campioni perseguendo lo stesso approccio già utilizzato per i materiali testati in qualità di riflettori a infrarosso, ovvero ricoprendoli con un film di allumina prodotta mediante sputtering reattivo in regime di transizione o saturazione.

Tale approccio consente, tra le altre cose, di riprodurre una stratificazione analoga a quella dei rivestimenti solari poiché in questi ultimi uno o più strati ceramici, che fungono da antiriflesso, sono posizionati al di sopra del Cermet assorbente a “chiudere” l’intero rivestimento.

Sono stati realizzati quattro bi-layer accoppiando due diversi strati Cermet W-Al₂O₃, ognuno a diverso contenuto metallico di W, ricoperti da Al₂O₃ depositata in regime di transizione ovvero da Al₂O₃ depositata in regime di saturazione. Nello specifico, i due strati Cermet sono quelli con il più basso e il più alto contenuto di W (realizzati nell’ambito della linea di attività LA1.17 e qui riproposti), rappresentativi delle condizioni estreme di realizzazione di un Cermet assorbente di un rivestimento solare spettralmente selettivo.

Ancora una volta, il processo di realizzazione di questi bi-layer è stato suddiviso in due step: nel primo, è stato depositato lo strato Cermet (circa 100 nm), con il contenuto metallico desiderato, mediante co-sputtering reattivo in regime di transizione; nel secondo step è stato depositato, su questo layer, lo strato di allumina (circa 100 nm) prodotto mediante sputtering MF reattivo in regime transizione o saturazione.

Questi quattro campioni sono stati catalogati con le sigle W-Al₂O₃/Al₂O₃_01 (Cermet basso contenuto e allumina prodotta per sputtering reattivo in transizione), W-Al₂O₃/Al₂O₃_02 (Cermet alto contenuto e allumina prodotta per sputtering reattivo in transizione), W-Al₂O₃/Al₂O₃_03 (Cermet alto contenuto e allumina prodotta per sputtering reattivo in saturazione) e W-Al₂O₃/Al₂O₃_04 (Cermet basso contenuto e allumina prodotta per sputtering reattivo in saturazione); i rispettivi parametri di deposizione sono riassunti in Tabella 12.

Questi bi-layer sono stati sottoposti a cicli di annealing termico in aria inizialmente alla temperatura di 300°C per un totale di 37 giorni. Sono state acquisite le curve di riflettanza e di trasmittanza al termine di ogni ciclo di trattamento termico, ponendole a confronto anche con le curve di trasmittanza e riflettanza dei corrispondenti campioni as-grown. Le Figura 21 (A-B-C-D) e Figura 22 (A-B-C-D) mostrano, rispettivamente, la trasmittanza e la riflettanza dei quattro bi-layer.

Tabella 12. Parametri di processo relativi al CERMET ed all'Al₂O₃ costituenti i bi-layer

	W-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ _01	W-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ _02	W-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ _03	W-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ _04
Parametri Processo	W-Al₂O₃	W-Al₂O₃	W-Al₂O₃	W-Al₂O₃
Flusso Ar (sccm)	400	400	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	5+O ₂ PEM	10+O ₂ PEM	10+O ₂ PEM	5+O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10	~10	~10
Alimentazione Al (W)	700	700	700	700
Alimentazione W (W)	300	2200	2200	300
Velocità di scansione	250	250	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60	60	60
Spessore (nm)	~100	~100	~100	~100
Parametri Processo	Al₂O₃	Al₂O₃	Al₂O₃	Al₂O₃
Flusso Ar (sccm)	400	400	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	4+O ₂ PEM	4+O ₂ PEM	22	22
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10	~10	~10
Alimentazione Al (W)	700	700	700	700
Velocità di scansione	250	250	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60	60	60
Spessore (nm)	~100	~100	~100	~100

L'analisi delle curve evidenzia un'ottima stabilità ottica e strutturale a 300°C in aria per i bi-layer W-Al₂O₃/Al₂O₃_01 e W-Al₂O₃/Al₂O₃_04, ovvero quelli in cui il contenuto metallico è minore, indipendentemente dal tipo di allumina depositata la quale, in entrambi i casi, svolge efficacemente la sua funzione barriera limitando la diffusione dell'ossigeno atmosferico. I campioni in questione non mostrano, infatti, variazioni in termini di trasmittanza e riflettanza a seguito dei differenti cicli di annealing cui sono sottoposti.

Un comportamento leggermente differente lo si osserva, invece, per gli altri bi-layer (W-Al₂O₃/Al₂O₃_02 e W-Al₂O₃/Al₂O₃_03) caratterizzati da contenuto metallico superiore. In questi casi, il processo di ossidazione risulta leggermente più evidente ma, comunque, sempre molto contenuto e di tutt'altro ordine di grandezza rispetto a quello evidenziato sull'analogo Cermet senza copertura (cfr. Figura 19A e Figura 20A). Ciò è essenzialmente dovuto alla più elevata quantità di componente metallica presente nel campione, la quale può subire una parziale ossidazione ad opera dell'ossigeno atmosferico la cui diffusione risulta, comunque, rallentata dallo strato barriera di allumina. In conclusione, si può affermare che, in tutti i casi, i Cermet possono essere ritenuti termicamente stabili in aria alla temperatura di 300°C quando sono protetti da uno strato di allumina, indipendentemente che la ceramica sia prodotta per sputtering reattivo in regime di transizione o di saturazione.

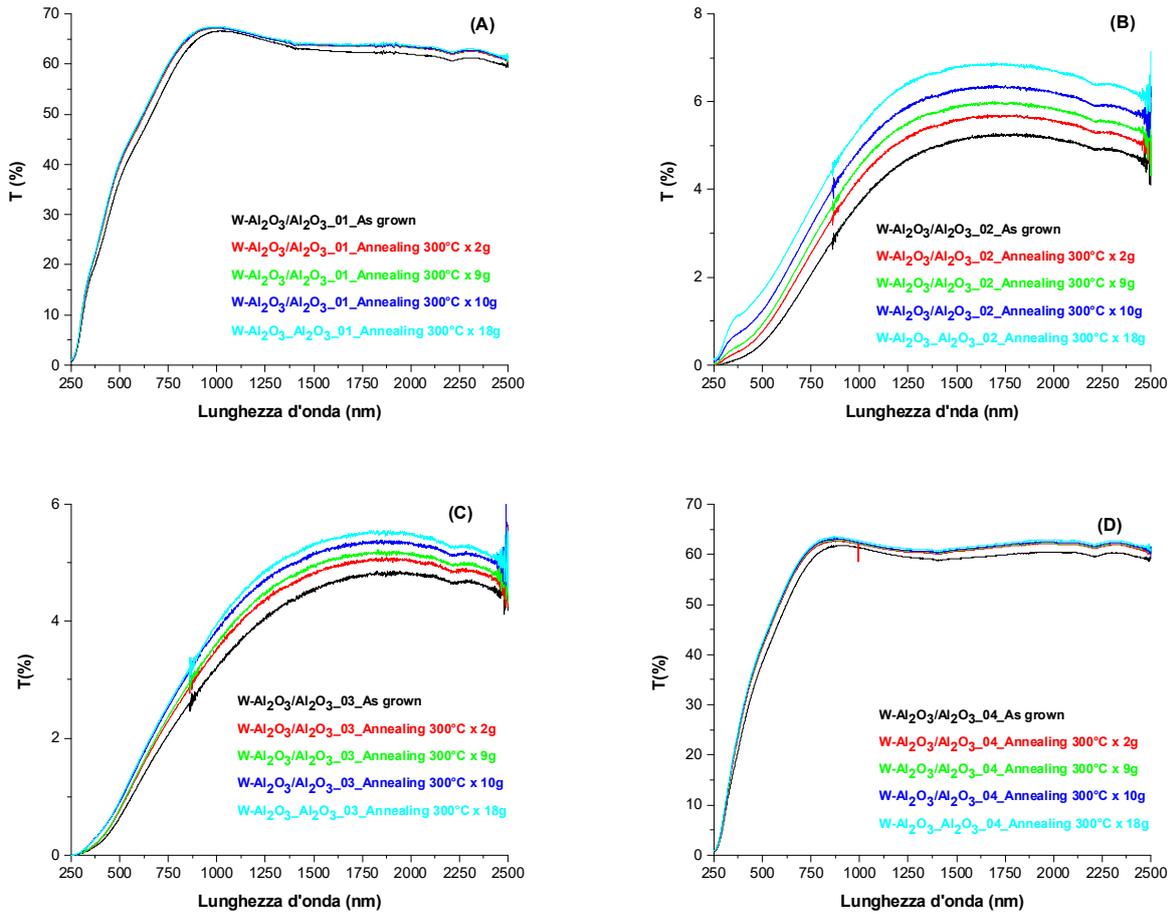
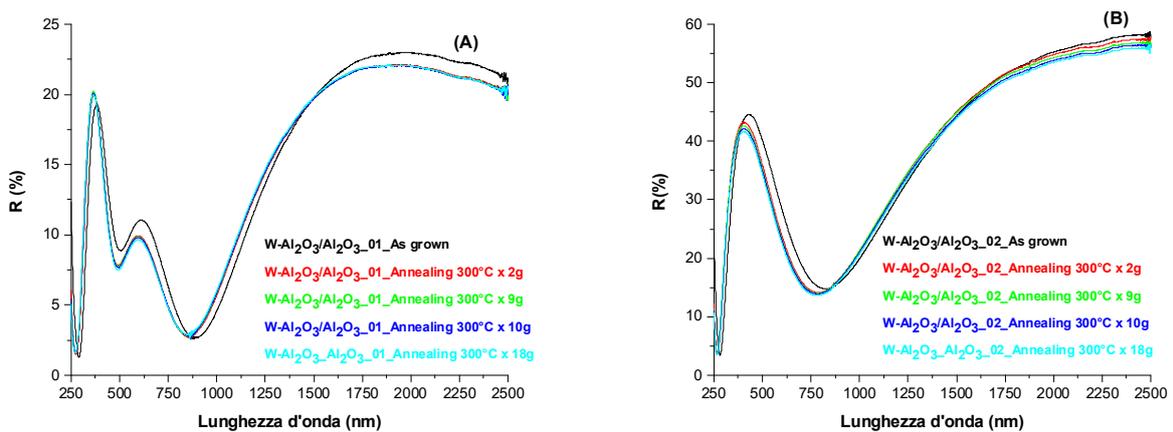


Figura 21. Confronto tra le curve di trasmittanza dei campioni (A) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{01}$, (B) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{02}$, (C) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{03}$ e (D) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{04}$, as-grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in aria alla temperatura di $300^\circ C$



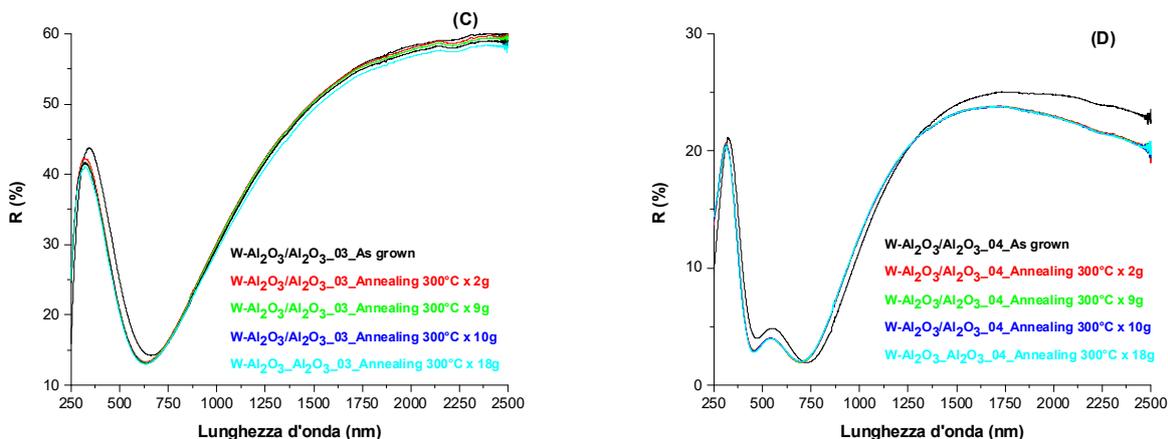
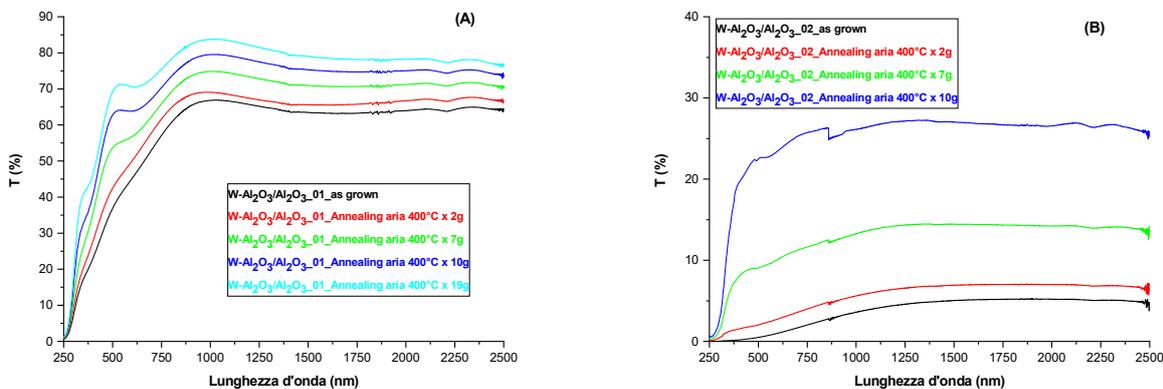


Figura 22. Confronto tra le curve di riflettanza dei campioni (A) W-Al₂O₃/Al₂O₃_01, (B) W-Al₂O₃/Al₂O₃_02, (C) W-Al₂O₃/Al₂O₃_03 e (D) W-Al₂O₃/Al₂O₃_04, as-grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 300°C

Una volta testata la stabilità dei bi-layer in aria alla temperatura di 300°C, l’attività di ricerca ha avuto l’obiettivo di valutare l’idoneità di impiego di questi materiali come strati assorbitori per applicazioni in aria alla temperatura di 400°C. I campioni a più basso contenuto metallico, ovvero, i bi-layer W-Al₂O₃/Al₂O₃_01 e W-Al₂O₃/Al₂O₃_04, sono stati sottoposti ai tipici quattro cicli di annealing termico per un totale di 37 giorni. Al contrario, per i campioni W-Al₂O₃/Al₂O₃_02 e W-Al₂O₃/Al₂O₃_03, a più alto contenuto metallico, è stato possibile eseguire solo tre cicli di annealing per un totale di 19 giorni, al termine dei quali ne è stata constatata la completa ossidazione. Le Figura 23 (A-B-C-D) e Figura 24 (A-B-C-D) mostrano, rispettivamente, le curve di trasmittanza e riflettanza delle quattro strutture al termine dei rispettivi cicli di annealing, curve messe a confronto con quelle dei campioni as-grown.

L’analisi dei risultati mette in evidenza un fenomeno di ossidazione continuo, per tutti i campioni, dato dal graduale aumento della trasmittanza e, corrispondentemente, dalla graduale riduzione della riflettanza al termine di ogni ciclo termico. Così come già emerso per le prove eseguite a 300°C, tale ossidazione risulta più accentuata per il campione caratterizzato da un più alto contenuto metallico ma, tuttavia, risulta evidente anche per le altre strutture, a più basso tenore di W che, al contrario, nei processi di annealing condotti a 300°C, hanno mostrato curve di trasmittanza e riflettanza praticamente invariate al termine di ogni ciclo (cfr Figura 21A, Figura 21D, Figura 22A, e Figura 22D). Ciò a dimostrazione di quanto precedentemente menzionato, ovvero che a temperatura più elevata il processo di ossidazione procede con velocità maggiore e lo strato barriera di allumina (sia essa prodotta in transizione o saturazione) non riesce efficacemente a bloccare o rallentare la diffusione dell’ossigeno atmosferico che, una volta giunto all’interfaccia Cermet/allumina, provoca l’ossidazione del W.



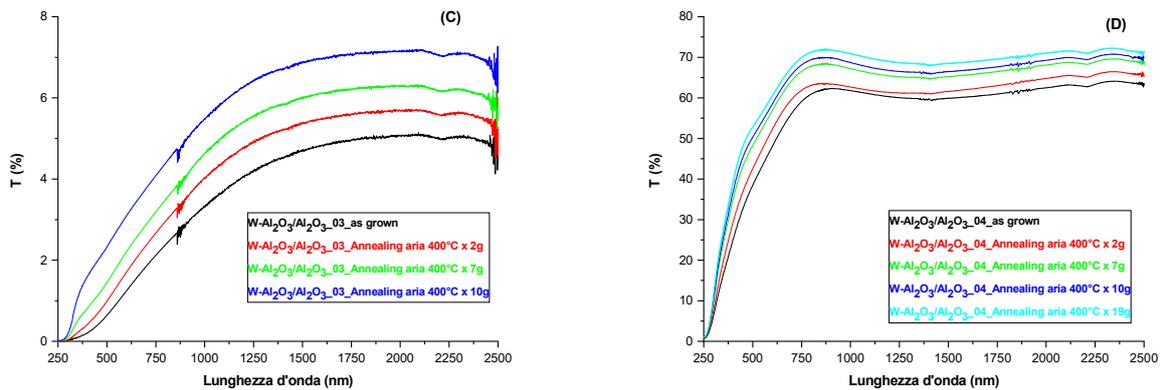


Figura 23. Confronto tra le curve di trasmittanza dei campioni (A) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{01}$, (B) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{02}$, (C) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{03}$, (D) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{04}$, as-grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 400°C

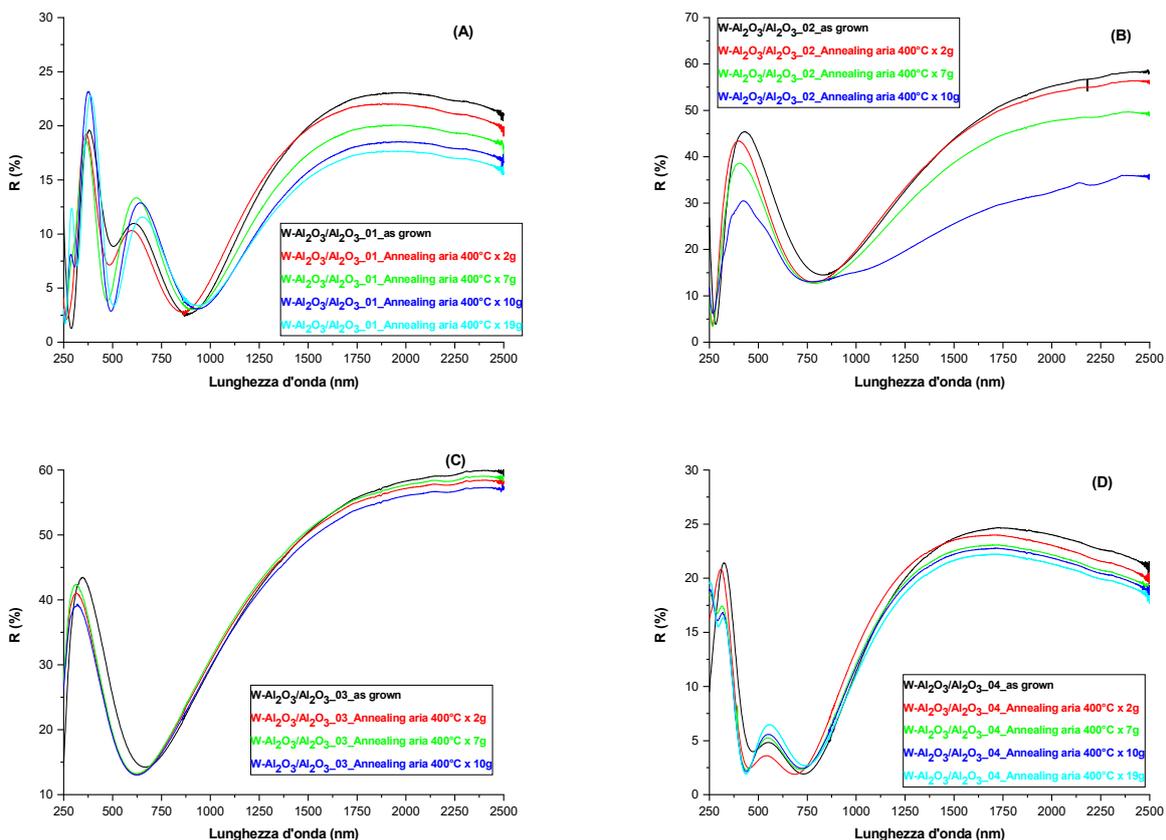


Figura 24. Confronto tra le curve di riflettanza dei campioni (A) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{01}$, (B) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{02}$, (C) $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{03}$ e $W-Al_2O_3/Al_2O_3_{04}$, as-grown e sottoposti a differenti cicli di annealing termico in aria alla temperatura di 400°C

Questo risultato suggerisce che i Cermet $W-Al_2O_3$ non possano essere utilizzati come materiali assorbitori dei rivestimenti solari per applicazioni in aria a 400°C o a temperature superiori perché non sono otticamente e strutturalmente stabili a queste temperature. Tuttavia, anche in questo caso, vale il ragionamento fatto per il riflettore a infrarosso di W; pertanto, i rivestimenti realizzati nella terza annualità

del progetto saranno sottoposti a test di annealing in aria per valutare la massima temperatura a cui possono essere utilizzati i Cermet W-Al₂O₃ come strati assorbitori dei rivestimenti solari.

3 Conclusioni

L'attività di ricerca descritta nel presente rapporto tecnico è inerente allo sviluppo e messa a punto dei materiali e dei relativi processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, utili per la realizzazione di rivestimenti solari ad elevata efficienza fototermica da impiegare in tubi ricevitori non evacuati operanti nell'intervallo di temperatura 300-500°C.

L'attività sperimentale ha previsto, innanzitutto, la definizione, la deposizione e la caratterizzazione dei materiali idonei ad essere utilizzati come riflettore a infrarosso all'interno di un rivestimento solare spettralmente selettivo per applicazioni in aria alla temperatura di 500°C. È stata presa in considerazione la lega metallica ternaria auto-passivante a base di W-Cr-Ti, capace di creare uno strato di ossido protettivo sulla superficie, detto strato passivante, grazie al quale è possibile ridurre significativamente l'ossidazione di alcuni metalli costituenti la lega stessa limitando, così, il peggioramento delle relative proprietà ottico-strutturali. I materiali, depositati a partire da un target di lega di composizione W 80%, Cr 18%, Ti 2%, sono stati caratterizzati dettagliatamente da un punto di vista ottico, morfologico e strutturale; successivamente è stata valutata la loro stabilità termica mediante trattamenti di annealing in aria alla temperatura di 500°C per un totale di 37 giorni. I risultati delle sperimentazioni hanno messo in evidenza un processo di ossidazione continuo delle componenti metalliche della lega, in particolare del W, probabilmente dovuto alla formazione di uno strato superficiale di ossido protettivo non idoneo a impedire e/o limitare la diffusione dell'ossigeno atmosferico verso il sottostante strato costituito dai metalli di lega e/o ai metalli di lega di diffondere nello strato passivante fino a raggiungere l'interfaccia strato passivante/aria.

Al fine di rendere possibile l'utilizzo della lega W-Cr-Ti in qualità di riflettore infrarosso di un rivestimento solare operante in aria a 500°C, è stata sperimentata una strada alternativa che prevede l'impiego di film sottili ceramici di allumina (Al₂O₃) sulla superficie dei campioni di W-Cr-Ti. La deposizione della ceramica è avvenuta mediante processi di magnetron sputtering MF reattivo sia in regime di transizione che di saturazione, processi già ottimizzati durante la prima annualità di progetto. Successivamente, sono state realizzate strutture bi-layer costituite da un primo strato di W-Cr-Ti, di opportuno spessore, ricoperto poi da un film di allumina differente, nelle due strutture, per il tipo di regime di sputtering reattivo (transizione o saturazione) adottato per la deposizione. L'approccio intrapreso ha permesso di migliorare sensibilmente la stabilità termica dei campioni di lega W-Cr-Ti. In particolare, le sperimentazioni hanno evidenziato che l'allumina depositata mediante sputtering reattivo in transizione è in grado di limitare la diffusione a elevata temperatura dell'ossigeno atmosferico verso l'interfaccia metallo/ceramica promuovendo così la formazione su questa interfaccia di ossidi protettivi. Ciò preserva la lega metallica dall'ossidazione delle componenti e, quindi, da un possibile degrado, rendendola idonea, dopo copertura, per l'impiego come riflettore a infrarosso all'interno di un rivestimento solare per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500°C.

L'attività sperimentale è proseguita con la deposizione e caratterizzazione di un riflettore a infrarosso in tungsteno per applicazioni in aria alle temperature di 300°C e 400°C. In particolare, è stata valutata la possibilità di impiego del W in quanto trattasi di metallo caratterizzato da riflettanza medio-alta nell'IR (ben superiore a quella della lega W-Cr-Ti), buona adesione sull'acciaio del ricevitore, buona resistenza all'ossidazione e alta temperatura di fusione. L'attività sperimentale ha avuto l'iniziale obiettivo di mettere a punto il processo di deposizione del W con particolare riguardo alla possibilità di migliorare le proprietà riflettenti di questo materiale. A tal proposito, le deposizioni sono state effettuate impiegando un catodo customizzato per l'impianto prototipale di sputtering ENEA-2 (impianto adoperato per la fabbricazione dei materiali) con array magnetico "Unbalanced Magnetron" in grado di sostenere processi di tipo "low-pressure sputtering" e/o con plasma focalizzato verso il substrato utile per la deposizione di film metallici di alta qualità, con struttura compatta ed a bassa difettosità. L'ottimizzazione del processo di deposizione ha

permesso di ottenere film di W caratterizzati da valori medio-alti di riflettanza nel NIR (maggiori dell'86% a 2400 nm), potenzialmente in grado di conferire un comportamento basso emissivo al coating solare ad alta temperatura. I campioni così prodotti sono stati testati in forno al fine di valutare la loro resistenza all'ossidazione in aria alla temperatura di 300°C. I risultati sperimentali hanno tuttavia messo in evidenza un processo di ossidazione continuo subito dal W in aria a 300°C e, pertanto, il materiale non può essere ritenuto otticamente e strutturalmente stabile a questa temperatura. È stata successivamente valutata la possibilità di migliorare la stabilità termica del materiale mediante l'utilizzo di uno strato protettivo di allumina prodotta mediante sputtering MF reattivo in regime di transizione ovvero di saturazione. I risultati dei test termici, condotti su strutture bi-layer con strato di tungsteno protetto da allumina, hanno evidenziato l'ottima stabilità ottica e strutturale del W una volta ricoperto dallo strato protettivo di allumina, sia essa prodotta mediante sputtering reattivo in saturazione o in transizione. L'allumina, in particolare, risulta idonea a impedire, o ridurre, la diffusione dell'ossigeno atmosferico a 300°C con l'effetto di prevenire l'ossidazione del W che, dopo copertura, può essere ritenuto otticamente e strutturalmente stabile in aria alla temperatura di 300°C.

Gli stessi materiali sono stati successivamente sottoposti a test termici in aria alla temperatura di 400°C; in tal caso, i risultati hanno evidenziato la completa ossidazione del W anche dopo copertura con lo strato di allumina, sia essa prodotta per sputtering reattivo in regime di saturazione che di transizione. Quindi, l'allumina non riesce, in tal caso, a limitare efficacemente la diffusione dell'ossigeno atmosferico responsabile di un processo di ossidazione che, a temperatura più alta, procede con velocità maggiore. Poiché il comportamento di un materiale può essere fortemente condizionato dalla posizione che esso occupa all'interno del rivestimento assorbitore solare, si rimanda alla terza annualità del progetto, quando saranno realizzati i rivestimenti assorbitori solari, l'attività sperimentale per stabilire in via definitiva la massima temperatura a cui può essere utilizzato il W come riflettore metallico ad infrarossi del rivestimento solare.

Riassumendo, la lega W-Cr-Ti (ricoperta da Al_2O_3 depositata per sputtering reattivo in transizione) e il W (ricoperto con Al_2O_3 depositata per sputtering reattivo in transizione ovvero in saturazione) sono i materiali che si sono dimostrati idonei per essere adoperati, in qualità di riflettore a infrarosso, all'interno di rivestimenti solari operanti in aria, rispettivamente, fino a 500°C e fino a 300°C.

L'attività di ricerca è proseguita con la definizione dei materiali idonei all'utilizzo come strato assorbitore all'interno di un rivestimento solare operante in aria nel range di temperatura 300-500°C. In particolare, sono stati presi in considerazione due materiali Cermet (nanocompositi ceramico-metallici) a base di allumina e tungsteno aventi diverso contenuto metallico e depositati mediante processo di co-sputtering reattivo ad alta velocità. La deposizione e la caratterizzazione di questi materiali è stata oggetto di studio della prima annualità di progetto. Nella presente annualità di progetto è stata valutata la stabilità ottica e strutturale di questi materiali in aria, inizialmente alla temperatura di 300°C. I risultati dei test termici hanno evidenziato, già a 300°C, degrado ottico degli strati Cermet dovuti alla progressiva ossidazione della componente metallica, ossidazione più accentuata nel campione Cermet a più alto contenuto metallico. Pertanto, i Cermet analizzati sono da considerarsi otticamente e strutturalmente instabili in aria alle temperature di 300°C e a temperature superiori, condizione in cui l'ossidazione procede con velocità maggiore.

La stabilità ottica e strutturale dei Cermet assorbitori W- Al_2O_3 considerati è stata migliorata mediante ricoprimento con uno strato barriera di allumina prodotta mediante sputtering reattivo in regime di transizione ovvero di saturazione. Tale approccio consente, tra le altre cose, di riprodurre una stratificazione analoga a quella dei rivestimenti solari poiché in questi ultimi uno o più strati ceramici, che fungono da antiriflesso, sono posizionati al di sopra del Cermet assorbitore a "chiudere" l'intero rivestimento. Sono stati, realizzati quattro bi-layer accoppiando due diversi strati Cermet W- Al_2O_3 , ognuno a diverso contenuto metallico di W, ricoperti da Al_2O_3 depositata in regime di transizione ovvero da Al_2O_3 depositata in regime di saturazione. Nello specifico, i due strati Cermet sono quelli con il più basso e il più alto contenuto di W, rappresentativi delle condizioni estreme di realizzazione di un Cermet assorbitore di un rivestimento solare spettralmente selettivo. I test termici condotti in aria alla temperatura di 300°C

hanno evidenziato un'ottima stabilità ottica e strutturale dei campioni di Cermet con il più basso contenuto metallico, indipendentemente dal tipo di allumina depositata che svolge comunque efficacemente funzione di barriera limitando la diffusione dell'ossigeno atmosferico nello strato Cermet. Un comportamento differente è stato osservato, invece, per i bi-layer con Cermet con il più alto contenuto metallico; in questi casi, il processo di ossidazione risulta leggermente più evidente ma, comunque, sempre molto contenuto e di tutt'altro ordine di grandezza rispetto a quello evidenziato sull'analogo Cermet privo di Al_2O_3 di copertura. Ciò è essenzialmente dovuto alla maggiore quantità di componente metallica presente nei campioni, la quale può subire una parziale ossidazione ad opera dell'ossigeno atmosferico la cui diffusione risulta, comunque, rallentata dallo strato di allumina presente che svolge la funzione di barriera protettiva rispetto alla diffusione dell'ossigeno. In conclusione, si può affermare che, in tutti i casi, i Cermet possono essere ritenuti termicamente stabili in aria alla temperatura di 300°C quando sono protetti da uno strato di allumina.

È stata, infine, valutata la stabilità ottica e strutturale dei bi-layer Cermet/allumina in aria alla temperatura di 400°C . I test termici condotti su questi bi-layer hanno evidenziato un fenomeno di ossidazione continuo per tutti i campioni. Ciò a dimostrazione del fatto che, a temperatura più elevata, il processo di ossidazione avviene con una velocità maggiore e lo strato barriera di allumina, sia essa prodotta in transizione o in saturazione, non riesce efficacemente a bloccare o rallentare la diffusione dell'ossigeno atmosferico che, una volta giunto all'interfaccia Cermet/allumina, provoca l'ossidazione della componente metallica di W del Cermet. Come nel caso del riflettore a IR di W, per avere una risposta definitiva riguardo la massima temperatura d'impiego in aria dei Cermet W- Al_2O_3 , si rimanda alla terza annualità del progetto quando saranno effettuati i test di annealing direttamente sui rivestimenti assorbitori solari.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] F. Koch and H. Bolt, "Self passivating W-based alloys as plasma facing material for nuclear fusion", *Phys. Scr.*, T128 (2007), 100–105.
- [2] F Koch, J Brinkmann, S Lindig, T P Mishra and Ch Linsmeier, "Oxidation behaviour of silicon-free tungsten alloys for use as the first wall material", *Phys. Scr.* T145 (2011) 014019.
- [3] Tobias Wegener, Felix Klein, Andrey Litnovsky, Marcin Rasinski, Jens Brinkmann, Freimut Koch, Christian Linsmeier, "Development and analyses of self-passivating tungsten alloys for DEMO accidental condition", *Fusion Engineering and Design* 124 (2017), 183-186.
- [4] A. Calvo, C. García-Rosales, F. Koch, N. Ordàs, I. Iturriza, H. Greuner, G. Pintsuk, "Manufacturing and testing of self-passivating tungsten alloys of different composition", *Nuclear Materials and Energy* 9 (2016), 422-429.
- [5] C. Garcia-Rosales, P. Lòpez-Ruiz, S. Alvarez-Matin, A. Calvo, N. Ordàs, F. Koch, J. Brinkmann, "Oxidation behaviour of bulk W-Cr-Ti alloys prepared by mechanical alloying and HIPing", *Fusion Engineering and Design* 89 (2014), 1611-1616.
- [6] Qing-Qing Hou, Ke Huang, Lai-Ma Luo, Xiao-Yue Tan, Xiang Zan, Qiu Xu, Xiao-Yong Zhu, Yu-Cheng Wu, "Microstructure and its high temperature oxidation behavior of W-Cr alloys prepared by spark plasma sintering", *Materialia* 6 (2019), 100332.
- [7] A. Antonaia, A. Castaldo, M. L. Addonizio, S. Esposito, "Stability of W- Al_2O_3 cermet based solar coating for receiver tube operating at high temperature", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 1604-1611.
- [8] A. Antonaia, S. Esposito, A. Guglielmo, M.L. Addonizio, M Ferrara, A. Castaldo, "Coating solari innovativi: tecnica IBAD per film sottili metallici e ceramici ad alta compattezza morfo-strutturale", *Rapporto tecnico Ricerca di Sistema Elettrico RdS/2013/076*.
- [9] Brian Chapman, "Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching", (1980) Wiley.
- [10] A. Immirzi, C. Tedesco, "La diffrazione dei cristalli", (2017) Libreria Universitaria.

- [11] J. Bhattarai, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, "Electrochemical and XPS studies on the passivation behavior of sputter-deposited W-Cr alloys in 12M HCl solution", *Corrosion Science* 40 (1998), 155-175.
- [12] N.S.V Nagender, R. Rama, "Phase diagrams of binary tungsten alloys", (1991) Calcutta Institute of metals.
- [13] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, "Mechanisms of high temperature corrosion: a kinetic approach", Tras Tech Publications, (2008) Zurich.
- [14] D.J. Young, "High temperature oxidation and corrosion of Metals", (2008) Elsevier, Oxford.
- [15] N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit, "Introduction to the high-temperature oxidation of metals", (2006) Cambridge University.
- [16] T. Larbi, B. Ouni, A. Gantassi, K. Doll, M. Amlouk, T. Manoubi, "Structural, optical and vibrational properties of Cr₂O₃ with ferromagnetic and antiferromagnetic order: a combined experimental and density functional theory study", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 444 (2017), 16-22.
- [17] F. S. Manciu, J. L. Enriquez, W. G. Durrer, Y. Yun, "Spectroscopic analysis of tungsten oxide thin films", *J. Mater. Res.* 25 (2010), 2401-2406.
- [18] E. Besozzi, D. Dellasega, V. Russo, C. Conti, M. Passoni, M.G. Beghi, "Thermomechanical properties of amorphous metallic tungsten-oxygen and tungsten-oxide coatings", *Materials and Design* 165 (2019), 107565.
- [19] G. L. Frey, A. Rothschild, J. Sloan, R. Rosentsveig, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, "Investigations of Nonstoichiometric Tungsten Oxide Nanoparticles", *Journal of Solid State Chemistry* 162 (2001), 300-314.
- [20] V. B. Kumar, D. Mohanta, "Formation of nanoscale tungsten oxide structures and colouration characteristics", *Bull. Mater. Sci.* 34-3 (2011), 435-442.
- [21] V. I. Shapovalov, A. E. Lapshin, A. G. Gagarin, L. P. Efimenko, "Chemical composition and crystal structure of tungsten oxide films", *Glass Physics and Chemistry* 40 (2014), 553-569.
- [22] M. F. Daniel, B. Desbat, J. Lassegue, "Infrared and Raman Study of WO₃ Tungsten Trioxide and WO₃xH₂O Tungsten Trioxide Hydrates", *Journal of Solid State Chemistry* 67 (1987), 235-247.
- [23] M. Kathrein, W. Schintlmeister, W. Wallgram, U. Schleinkofer, "Doped CVD Al₂O₃ coatings for high performance cutting tools", *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003), 181-188.
- [24] F. Fietzke, K. Goedicke, W. Hempel, "The deposition of hard crystalline Al₂O₃ layers by means of bipolar pulsed magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996), 657-663.