



Realizzazione, mediante processi d'interesse industriale, di un coating per tubi ricevitori solari di tipo evacuato per una temperatura operativa di 550 °C, e di un coating per tubi ricevitori solari per applicazioni in aria nel range di temperatura 300-500 °C (LA1.19)

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

REALIZZAZIONE, MEDIANTE PROCESSI D'INTERESSE INDUSTRIALE, DI UN COATING PER TUBI RICEVITORI SOLARI DI TIPO EVACUATO PER UNA TEMPERATURA OPERATIVA DI 550 °C, E DI UN COATING PER TUBI RICEVITORI SOLARI PER APPLICAZIONI IN ARIA NEL RANGE DI TEMPERATURA 300-500 °C (LA1.19) A. D'Angelo, C. Diletto, S. Esposito, A. Guglielmo, G. Rossi (TERIN-STSN-SCIS)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

Progetto: "1.9 Solare Termodinamico"

Linea di attività: *LA1.19 Realizzazione, mediante processi d'interesse industriale, di un coating per tubi ricevitori solari di tipo evacuato per una temperatura operativa di 550 °C, e di un coating per tubi ricevitori solari per applicazioni in aria nel range di temperatura 300-500 °C.*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	3
1. INTRODUZIONE	4
2. DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 DEPOSIZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI COSTITUENTI IL RIVESTIMENTO SPETTRALMENTE SELETTIVO OPERANTE IN VUOTO ALLA TEMPERATURA DI 550 °C	6
2.2 PROCEDURA DI CARATTERIZZAZIONE OTTICA DEI RIVESTIMENTI SOLARI.....	13
2.3 PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DI UN RIVESTIMENTO SOLARE PER TUBI RICEVITORI DI TIPO EVACUATO OPERANTI ALLA TEMPERATURA DI 550 °C.....	16
2.4 STUDIO DELLA DURABILITÀ DEL RIVESTIMENTO SOLARE PER TUBI RICEVITORI DI TIPO EVACUATO OPERANTI ALLA TEMPERATURA DI 550 °C	19
2.5 STUDIO DELLA STABILITÀ DEL RIVESTIMENTO SOLARE PER TUBI RICEVITORI OPERANTI IN ARIA ALLA TEMPERATURA DI 300 °C	29
2.6 I MATERIALI DEL RIVESTIMENTO SPETTRALMENTE SELETTIVO OPERANTE IN ARIA ALLA TEMPERATURA DI 500 °C.....	31
2.7 PROGETTAZIONE E REALIZZAZIONE DI UN RIVESTIMENTO SOLARE PER TUBI RICEVITORI OPERANTI IN ARIA ALLA TEMPERATURA DI 500 °C	35
2.8 STUDIO DELLA STABILITÀ DEL RIVESTIMENTO SOLARE PER TUBI RICEVITORI OPERANTI IN ARIA ALLA TEMPERATURA DI 500 °C	37
3. CONCLUSIONI.....	39
4. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	43

Sommario

Come previsto nel PTR del progetto, sono stati ultimati i lavori relativi alla linea di attività LA1.19 che hanno riguardato la realizzazione, mediante processi d'interesse industriale, di un rivestimento per tubi ricevitori solari di tipo evacuato per una temperatura operativa di 550 °C, e di un rivestimento per tubi ricevitori solari per applicazioni in aria nell'intervallo di temperatura 300-500 °C.

Il primo rivestimento progettato e realizzato è stato quello per un tubo ricevitore operante in vuoto alla temperatura di 550 °C. Il rivestimento solare realizzato presenta un'assorbanza solare pari a 95.10% e un'emissività termica, a 550 °C, pari a 9.87%. I valori ottenuti evidenziano un miglioramento dell'emissività termica di circa mezzo punto percentuale rispetto a quella massima dichiarata per il rivestimento solare del tubo ricevitore ASE, unico prodotto disponibile sul mercato di comprovata efficienza fototermica e affidabilità per la temperatura operativa di 550 °C. Un miglioramento più significativo si è ottenuto in termini di durabilità del nuovo rivestimento: i test sperimentali hanno infatti evidenziato un degrado dell'assorbanza solare del nuovo rivestimento pari allo 0.48% dopo 25 anni di servizio a 550 °C, a fronte di un degrado dell'assorbanza solare del rivestimento del tubo ricevitore ASE pari a 1,65% nelle stesse condizioni operative. Questo rivestimento è stato utilizzato per realizzare un prototipo di coating per ricevitore solare operante in vuoto a temperatura di 550 °C su tubo di acciaio, come previsto da progetto.

La seconda attività espletata ha riguardato lo sviluppo di rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria nell'intervallo di temperatura 300-500 °C. Durante la seconda annualità di progetto è stato dimostrato che i materiali studiati e realizzati per il rivestimento solare del tubo ricevitore operante in vuoto alla temperatura di 550 °C sono idonei anche per la realizzazione di un rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in aria alla temperatura di 300 °C. Pertanto, il rivestimento solare sviluppato per i 550 °C, nell'ambito della presente linea di attività LA1.19, è stato sottoposto a una serie di trattamenti termici in aria alla temperatura di 300 °C evidenziandone proprietà molto interessanti sia in termini di efficienza fototermica ($\alpha_s=94.8\%$, $\epsilon_{th}=6.3\%$) che di stabilità ottica e chimico-strutturale.

Le attività progettuali previste sono state completate progettando e realizzando un rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in aria alla temperatura di 500 °C. Il rivestimento solare realizzato presenta un'assorbanza solare pari a 94.11% e un'emissività termica, a 500 °C, pari a 19.25%. Lo studio sulla stabilità ottica e chimico-strutturale di questo rivestimento è stato condotto eseguendo una serie di trattamenti termici in aria a 500 °C. Dai test sperimentali è emerso che, a valle di un periodo di assestamento di circa 30 giorni, le proprietà ottiche e chimico-strutturali caratterizzanti il rivestimento tendono a stabilizzarsi portando all'ottenimento di un'assorbanza solare pari a 90.8% e di un'emissività termica pari a 18.1%. Questo rivestimento è stato utilizzato per realizzare un prototipo di coating per ricevitore solare operante in aria alla temperatura di 500 °C su tubo di acciaio, come previsto da progetto.

1. Introduzione

Nella tecnologia degli impianti solari a concentrazione di potenza (CSP) 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 rivestimento 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. Rappresenta senza dubbio un ambizioso obiettivo la realizzazione di rivestimenti solari aventi prestazioni fototermiche incrementate rispetto ai rivestimenti presenti sul mercato per applicazioni a 550 °C in ricevitori evacuati. Al tempo stesso, 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 rivestimento 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 consiste nella 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.

La linea di attività descritta in questo rapporto tecnico è stata finalizzata alla progettazione e alla fabbricazione di nuovi rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in vuoto e in aria mediante l’utilizzo dei materiali ritenuti più promettenti dal punto di vista delle caratteristiche ottiche e delle proprietà di stabilità chimico-strutturale sviluppati nel corso delle precedenti attività del progetto. In particolare, la linea di attività LA1.17 (prima annualità di progetto) ha avuto l’obiettivo di sviluppare materiali caratterizzati da elevata stabilità chimico-strutturale in vuoto ad alta temperatura (550 °C) e fabbricabili mediante processi di interesse industriale (robusti, ripetibili e ad alta velocità di deposizione). Il lavoro di ricerca è stato mirato alla realizzazione di materiali nanocompositi ceramico-metallici (CERMET) a base di allumina (Al_2O_3) e tungsteno (W) stabili ad alta temperatura in vuoto che potessero, da un lato, svolgere una efficiente funzione barriera rispetto ai fenomeni diffusivi elementari e, dall’altro, risultare stabili strutturalmente alle alte temperature in vuoto. Nell’ambito della linea di attività LA1.18 (seconda annualità di progetto) sono stati messi a punto i materiali e i 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. In qualità di riflettore a infrarosso sono state prese in considerazione due tipologie di materiali in funzione della temperatura di applicazione: la lega metallica ternaria auto-passivante a base di WCrTi, per la quale è stata verificata la fattibilità di impiego in aria alla temperatura di 500 °C, e il tungsteno, la cui fattibilità di impiego è stata verificata per applicazioni in aria a 300 °C. 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. A tal proposito, sono stati presi in considerazione i materiali CERMET a base di allumina e tungsteno ($\text{W-Al}_2\text{O}_3$) depositati, nell’ambito della linea di attività LA1.17, in qualità di strati assorbitori di un rivestimento solare operante in aria fino alla temperatura di 300 °C.

Al termine della seconda annualità di progetto restavano, quindi, ancora da definire e realizzare i materiali da utilizzare come strato assorbitore di un rivestimento solare operante in aria a temperature superiori ai 300 °C, ovvero fino a 500 °C. Ciò ha rappresentato il primo obiettivo perseguito nel corso della linea di attività LA1.19. In particolare, mutuando l’esperienza acquisita nelle due precedenti annualità di progetto, sono stati sviluppati e messi a punto processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, di materiali CERMET con componente ceramica a base di ossidi (Al_2O_3) e componente metallica a base di leghe metalliche auto-passivanti (WCrTi). Questi materiali si sono dimostrati idonei all’utilizzo in qualità di strati assorbitori solari di un rivestimento operante in aria fino alla temperatura di 500 °C.

Le attività di ricerca e sviluppo appena citate hanno permesso di progettare e fabbricare, mediante processi di interesse industriale, un rivestimento per tubi ricevitori solari di tipo evacuato per una temperatura operativa di 550 °C, e un rivestimento per tubi ricevitori solari per applicazioni in aria nell'intervallo di temperatura 300-500 °C. Il lavoro svolto per raggiungere quest'obiettivo è descritto in dettaglio nel presente rapporto tecnico.

Il primo rivestimento progettato e realizzato è stato quello per un tubo ricevitore operante in vuoto alla temperatura di 550 °C. Il paragrafo 2.1 riporta, nel dettaglio, i materiali e i relativi processi di fabbricazione utilizzati per realizzare detto rivestimento solare. Il paragrafo 2.3 presenta, invece, la procedura ENEA sviluppata per progettare e realizzare il rivestimento solare a una fissata temperatura operativa. Ultimata la realizzazione del rivestimento solare, è stata effettuata la stima dei suoi parametri fototermici applicando la procedura descritta all'interno del paragrafo 2.2. Infine, nel paragrafo 2.4 è descritta l'attività condotta per valutare la durabilità del rivestimento solare realizzato. A tal proposito, l'ENEA ha sviluppato una metodologia di indagine che trae spunto dalle principali linee guida della procedura standard applicata per valutare la stabilità dei rivestimenti assorbenti utilizzati sui pannelli solari termici. Attraverso questa metodologia viene stimato il degrado di un rivestimento solare di un tubo ricevitore evacuato, realizzato per una fissata temperatura di esercizio, valutando la velocità di degrado di alcuni parametri fototermici rappresentativi dello stato del rivestimento, quali l'assorbanza solare e l'emissività termica, dopo una serie di "test di ageing accelerati" effettuati a temperature superiori di quella di esercizio. La suddetta attività ha portato alla realizzazione di un prototipo di coating per ricevitore solare operante in vuoto fino a 550 °C, depositato su un tubo di acciaio con diametro esterno 70 mm, spessore di parete 3 mm e lunghezza 60 cm. Terminata l'attività di progettazione e realizzazione di un rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in vuoto alla temperatura di 550 °C, si è passati allo sviluppo di rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria nell'intervallo di temperatura 300-500 °C.

Durante la seconda annualità di progetto è stato dimostrato che i materiali sviluppati per realizzare un rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in vuoto alla temperatura di 550 °C sono idonei anche per la realizzazione di un rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in aria alla temperatura di 300 °C. Pertanto, l'attività di ricerca e sviluppo della linea d'attività LA1.19 è proseguita sottoponendo il rivestimento solare sviluppato per i 550 °C a una serie di trattamenti termici in aria alla temperatura di 300 °C stimando, al termine ogni trattamento termico, l'assorbanza solare e l'emissività termica al fine di per valutare la stabilità ottica e chimico-strutturale del rivestimento realizzato. Il paragrafo 2.5 del presente rapporto tecnico illustra l'attività condotta a tal riguardo con l'obiettivo di dimostrare la fattibilità di impiego del rivestimento solare sviluppato per i 550 °C in vuoto anche per le applicazioni in aria alla temperatura di 300 °C.

L'attività di ricerca e sviluppo è proseguita con la progettazione e realizzazione di un rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in aria alla temperatura di 500 °C. Nel paragrafo 2.6 sono riportati i materiali e i relativi processi di fabbricazione utilizzati per la realizzazione del suddetto rivestimento solare, mentre nel paragrafo 2.7 è descritta l'attività condotta per la sua progettazione e realizzazione. L'attività successiva, riportata nel paragrafo 2.8, ha riguardato la valutazione della stabilità ottica e chimico-strutturale del rivestimento solare effettuata mediante la stima dell'assorbanza solare e dell'emissività termica al termine di una serie di test termici condotti in aria a 500 °C. La suddetta attività ha portato alla realizzazione di un prototipo di coating operante in aria fino a 500 °C, depositato su un tubo di acciaio con diametro esterno 70 mm, spessore di parete 2 mm e lunghezza 60 cm.

2. Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Deposizione e caratterizzazione dei materiali costituenti il rivestimento spettralmente selettivo operante in vuoto alla temperatura di 550 °C

I rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in vuoto 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 con proprietà di alto assorbimento ottico nell'intervallo spettrale della radiazione solare e alta trasparenza nell'infrarosso, frapposto tra uno strato metallico con alta riflettanza ottica nell'intervallo spettrale della radiazione infrarossa e un multistrato formato prevalentemente da materiali ceramici che funge da antiriflesso. La procedura messa a punto dai ricercatori ENEA per realizzare il rivestimento solare spettralmente selettivo operativo in vuoto a 550 °C prevede una prima fase mediante la quale sono depositati e caratterizzati otticamente i singoli strati che compongono il rivestimento solare [1]. Nel caso in esame, la deposizione dei singoli strati del rivestimento solare è stata effettuata mediante l'impianto di sputtering "ENEA-2" descritto in dettaglio nel rapporto tecnico della prima annualità del progetto [2].

Come strato metallico ad alta riflettanza nell'infrarosso è stato scelto il tungsteno depositato direttamente su un substrato di acciaio, per le caratterizzazioni ottiche, e su un substrato di vetro, per la misura dello spessore. Il substrato di acciaio impiegato per la suddetta deposizione è rappresentato da un acciaio AISI 321 con finitura BA (Bright Annealed) avente una rugosità superficiale media (Ra) minore di 0.3 µm. Tipo e caratteristiche superficiali del substrato di acciaio impiegato risultano simili a quelle dei tubi substrato di acciaio impiegati per realizzare i ricevitori solari. Come substrato di vetro è stato invece scelto un Corning Eagle XG.

Il processo di deposizione del tungsteno è stato messo a punto nell'ambito della linea d'attività LA1.18 e i punti salienti di questo processo sono descritti brevemente di seguito.

La deposizione dello strato metallico di tungsteno prevede una prima fase durante la quale i substrati sono pretrattati nella load-lock dell'impianto di sputtering "ENEA-2" mediante un processo di plasma ionico in argon, un processo di riscaldamento in vuoto e, infine, un processo di plasma elettronico in argon. Tipicamente, mentre il riscaldamento del substrato migliora le caratteristiche dei film in termini di riflettanza a prescindere dalla tipologia del materiale del substrato, il bombardamento ionico risulta particolarmente efficace nel migliorare le prestazioni del film cresciuto sul substrato di acciaio, mentre il bombardamento elettronico è particolarmente efficace nel migliorare le prestazioni del film cresciuto sul substrato di vetro. Pertanto, solo pretrattando i substrati è possibile depositare film di tungsteno con le migliori prestazioni ottiche nell'infrarosso. Tutti i parametri di processo dei tre pretrattamenti sono riportati nel rapporto tecnico della linea d'attività LA1.18.

Terminata la fase dei pretrattamenti, i substrati vengono trasferiti nella camera di processo per la successiva deposizione del film di tungsteno. Nella fattispecie, 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 confinato nella regione del target ma che può anche "fluire" verso il substrato. In questo modo si ha un maggior flusso di elettroni verso il substrato che si carica negativamente dando luogo a un bombardamento ionico della sua superficie con conseguente densificazione del materiale depositato. I parametri di processo che consentono di ottenere film sottili di tungsteno caratterizzati da alti valori di riflettanza nella regione dell'infrarosso sono riportati nel rapporto tecnico della linea di attività LA1.18. In particolare, il riflettore a infrarosso di tungsteno è stato realizzato utilizzando un'ampiezza di oscillazione del carrello porta-substrati pari a 1000 mm la quale, sebbene non garantisca la migliore riflettanza nell'infrarosso dello strato metallico di tungsteno, è necessaria per la realizzazione di un prototipo di coating su un tubo d'acciaio della lunghezza di 60 cm. In queste condizioni di processo è stato depositato un film di tungsteno dallo spessore di 122 nm, di cui sono stati stimati l'indice di rifrazione (n) e il coefficiente di estinzione (k) mediante la tecnica

ellissometrica, utilizzando un ellissometro spettroscopico ad angolo variabile della J. A. Woollam Co. Inc. mod V-VASE operativo nell'intervallo spettrale 250 ÷ 2500 nm. La Figura 1a e la Figura 1b mostrano, rispettivamente, gli andamenti di n e k dello strato metallico di tungsteno nell'intervallo di lunghezza d'onda 300 ÷ 2500 nm.

Terminata la fase di deposizione dello strato metallico ad alta riflettanza nell'infrarosso, l'attività sperimentale è proseguita con la deposizione dello strato assorbitore del rivestimento solare. In particolare, nel corso della prima annualità di progetto del PTR 2019-2021, sono stati sviluppati e ottimizzati i processi per la deposizione dei materiali CERMET a base di allumina e tungsteno ($W-Al_2O_3$) atti a svolgere la funzione suddetta [2]. In particolare, sono stati realizzati quattro CERMET, a diverso contenuto metallico, mediante la tecnica del co-sputtering reattivo in regime di transizione, che ha permesso di depositare simultaneamente la componente ceramica e quella metallica del CERMET ad alta velocità. Nello specifico, la componente ceramica (Al_2O_3) dei CERMET è stata depositata mediante la tecnica dello sputtering a media frequenza (MF) reattivo in regime di transizione con controllo del processo mediante sistema "Plasma Emission Monitoring" (PEM); la componente metallica (W) dei CERMET è stata invece depositata in simultanea con la tecnica dello sputtering Direct Current (DC) impulsivo. La deposizione dei materiali CERMET è avvenuta applicando una potenza fissa al target di alluminio e una potenza variabile al target di tungsteno per depositare, rispettivamente, la componente ceramica e quella metallica del CERMET. La potenza applicata al target di alluminio è stata pari a 700 W mentre le quattro potenze scelte per depositare il tungsteno sono state 2200 W, 1500 W, 800 W e 300 W. Per completezza di informazioni, in Tabella 1 sono riassunti i parametri di processo utilizzati per depositare, nell'ambito della prima annualità di progetto, i quattro CERMET precedentemente menzionati.

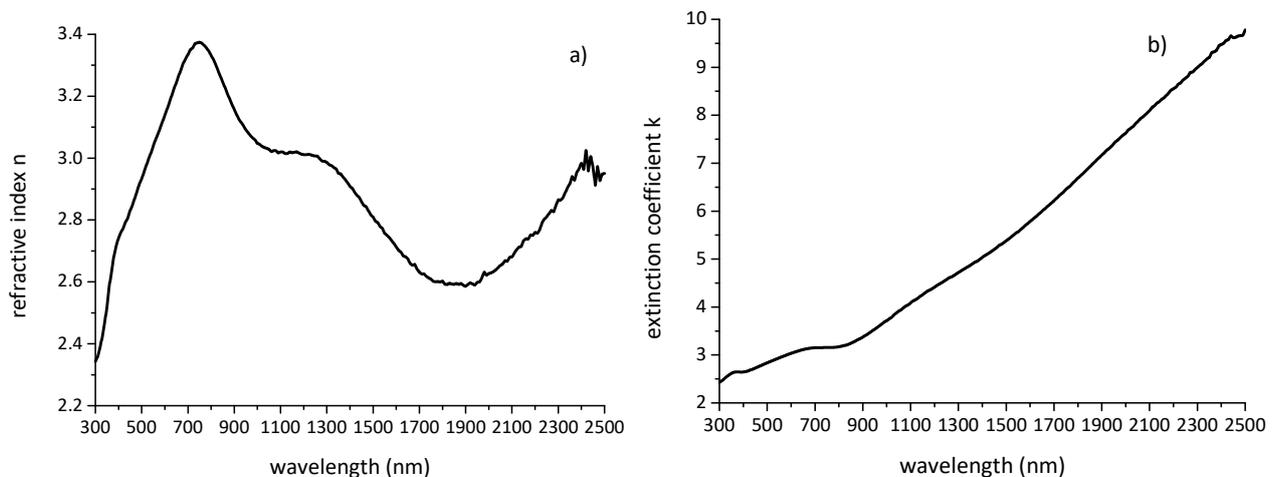


Figura 1. Parametri ottici dello strato metallico di tungsteno da utilizzare come riflettore a infrarosso in un rivestimento solare operante in vuoto a 550 °C: a) indice di rifrazione, b) coefficiente di estinzione

I quattro CERMET sono stati depositati su substrati di vetro Corning Eagle XG e caratterizzati otticamente nella regione dell'UV-Vis-NIR mediante le misure di riflettanza e trasmittanza. A partire da queste misure, noti gli spessori, sono stati valutati i parametri ottici n e k mediante la tecnica dell'inversione spettrofotometrica.

Prima di proseguire, si ritiene utile riportare alcune considerazioni in merito agli spessori degli strati CERMET che costituiscono un assorbitore solare multistrato con profilo del contenuto metallico di tipo graded. La tecnologia dell'assorbitore CERMET multistrato di tipo graded è quella tipicamente utilizzata dall'ENEA per realizzare gli assorbitori solari dei rivestimenti per tubi ricevitori in quanto considerata particolarmente robusta nei confronti dei meccanismi di degrado, innescati dalla temperatura, all'interno dei rivestimenti solari. Negli assorbitori CERMET multistrato di tipo graded, la radiazione solare, affinché possa essere assorbita efficacemente, deve incontrare in successione un numero sufficientemente alto di strati con potere assorbente via via crescente disposti in modo che il disadattamento ottico tra strati

contigui sia il più basso possibile. Nel caso in cui il rivestimento solare sia caratterizzato da un riflettore a infrarosso di W, l'assorbitore CERMET presenta tipicamente uno spessore compreso tra 50 e 80 nm per cui, se si vuole minimizzare il disadattamento ottico all'interno dell'assorbitore CERMET, è necessario considerare un numero sufficientemente alto di strati CERMET. Di norma questo comporta che i singoli strati CERMET abbiano preferibilmente spessori non superiori a 10 nm. Come si può vedere dalla Tabella 1, i CERMET di W-Al₂O₃ sviluppati nel primo anno di attività del PTR 2019-2021 hanno velocità di deposizione troppo alte per essere compatibili con la realizzazione di un rivestimento solare con la tecnologia dell'assorbitore CERMET multistrato di tipo graded. Inoltre, i CERMET sono stati ottenuti muovendo il carrello tra le posizioni 2915 mm e 2415 mm [2], cioè facendo oscillare il carrello di ±250 mm rispetto alla mezzeria del catodo. È evidente che con questa scelta dell'intervallo di scansione non è possibile realizzare un prototipo di coating su un tubo di acciaio di lunghezza 60 cm, come previsto da progetto.

Tabella 1. Parametri di processo utilizzati per depositare i CERMET di W-Al₂O₃ nell'ambito della prima annualità di progetto del PTR 2019-2021

Parametri Processo	W-Al ₂ O ₃ _13	W-Al ₂ O ₃ _14	W-Al ₂ O ₃ _15	W-Al ₂ O ₃ _16
Flusso Ar (sccm)	400	400	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	10+O ₂ PEM	10+O ₂ PEM	8+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)	2200	1500	800	300
Velocità di scansione (mm/min)	250	250	250	250
Velocità di rotazione (rpm)	60	60	60	60
Intervallo di scansione (mm)	2915÷2415	2915÷2415	2915÷2415	2915÷2415
Numero oscillazioni	1	1	1	2
Intensità riga spettrale Al (Cts)	30000	35000	35000	35000
Spessore (Å)	508	421	299	395

Alla luce di ciò, si è reso necessario lo sviluppo un nuovo processo di deposizione dell'Al₂O₃ da utilizzare sia come materiale del filtro antiriflesso sia come componente ceramica del CERMET. In Tabella 2 sono riportati i parametri di processo utilizzati per depositare l'Al₂O₃ su substrati di vetro Corning Eagle XG, di dimensioni nominali pari a 26 mm x 37.5 mm x 1 mm, alloggiati su un collarino in acciaio inox montato sul tubo porta-substrati, al fine di valutare sia lo spessore che le proprietà ottiche dei campioni realizzati. Nel nuovo processo di deposizione non è stata modificata né la potenza di alimentazione MF applicata al catodo Dual Magnetron né la pressione, quest'ultima ottenuta sempre immettendo in camera di processo un flusso complessivo di 400 sccm di Ar mediante i distributori di gas montati sia intorno al catodo Dual Magnetron dell'alluminio (200 sccm), sia mediante i distributori montati sul lato opposto (200 sccm). Invece, l'immissione dell'ossigeno in camera di processo è avvenuta mediante l'ausilio di un singolo flussimetro abbandonando, quindi, la configurazione a doppio flussimetro adottata nel primo anno di attività del PTR 2019-2021, che prevedeva l'impiego di un primo flussimetro operante a flusso costante e di un secondo flussimetro a ridotto fondo scala per una maggiore sensibilità di controllo da parte del PEM. Infatti, è stato verificato sperimentalmente che non si perde sensibilità nel controllo da parte del sistema PEM anche nel caso in cui si utilizzi un singolo flussimetro a più ampio fondo scala. In queste condizioni, è stata nuovamente acquisita la curva di isteresi e l'allumina con la stechiometria desiderata è stata depositata fissando a 40000 Cts l'intensità della riga spettrale di emissione dell'alluminio (punto di lavoro scelto per la deposizione). La velocità di rotazione del tubo porta-substrati è stata mantenuta sempre pari a 60 rpm mentre la velocità di scansione del carrello porta-substrati è stata fissata a 1000 mm/min in modo da avere una velocità di deposizione dell'allumina compatibile con gli spessori dei singoli strati CERMET che costituiscono un assorbitore solare multistrato con profilo del contenuto metallico di tipo graded. Infine, è

stata impostata un'ampiezza di scansione del carrello porta-substrati pari a 970 mm; in pratica, l'oscillazione parte con lo schermo "bandiera" di sinistra del carrello che copre i target di Al e termina con lo schermo "bandiera" di destra che copre nuovamente i target e viceversa [2]. L'intervallo di scansione settato consente di realizzare un prototipo di coating operante in vuoto a 550 °C su un tubo di acciaio di lunghezza 60 cm, così come previsto da progetto. Le nuove condizioni di processo hanno reso necessaria l'esecuzione di alcune simulazioni di processo mediante oscillazione del carrello del tubo porta-substrati davanti ai target di Al, allo scopo di valutare come le perturbazioni introdotte dal movimento del carrello agissero sull'intensità della riga spettrale dell'alluminio controllata dal PEM. Una buona stabilità di processo è stata ottenuta attraverso l'ottimizzazione dei parametri PID del sistema PEM.

Tabella 2. Parametri di processo per depositare l'Al₂O₃ da utilizzare come componente ceramica nei CERMET e come materiale ceramico nel filtro antiriflesso di un rivestimento solare operante in vuoto a 550 °C

Parametri Processo	Al ₂ O ₃
Flusso Ar (sccm)	400
Flusso O ₂ (sccm)	O ₂ PEM
Pressione di processo (μbar)	~10
Alimentazione Al (W)	700
Velocità di scansione (mm/min)	1000
Velocità di rotazione (rpm)	60
Intervallo scansione (mm)	3150÷2180
Intensità riga spettrale Al (Cts)	40000
Velocità di deposizione (Å/pass)	24.5

Lo spessore del campione di Al₂O₃ depositato con i parametri di processo riportati in Tabella 2 è risultato pari a 175 nm. Questo campione è stato caratterizzato otticamente nella regione dell'UV-Vis-NIR mediante le misure di riflettanza e trasmittanza e, noto lo spessore, sono stati valutati i parametri ottici n e k mediante la tecnica dell'inversione spettrofotometrica. L'andamento di n in funzione della lunghezza d'onda è riportato in Figura 2 mentre il coefficiente di estinzione può essere considerato nullo in tutto l'intervallo di lunghezza d'onda 300 - 2500 nm.

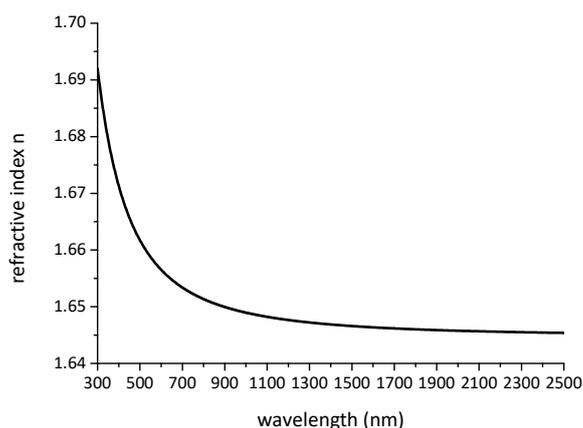


Figura 2. Indice di rifrazione n dell'Al₂O₃ da utilizzare come componente ceramica nei CERMET e come materiale ceramico nel filtro antiriflesso di un rivestimento solare operante in vuoto a 550 °C

Terminata la fase di messa a punto del processo di deposizione dell'allumina, si è passati all'ottimizzazione dei processi di deposizione di quattro nuovi CERMET di W-Al₂O₃ con la tecnica del co-sputtering reattivo. Occorre ricordare che la deposizione dei CERMET di W-Al₂O₃ con la tecnica del co-sputtering reattivo avviene con una configurazione dell'impianto che prevede i target di Al, per la fabbricazione della componente ceramica (Al₂O₃), e il target di W, per la fabbricazione della componente metallica (W), l'uno di

fronte all'altro, ovvero, in modo che risultino affacciati tra loro con il carrello porta-substrati oscillante tra essi. La messa a punto del processo è avvenuta seguendo i criteri già descritti per la realizzazione del materiale ceramico: acquisizione della curva di isteresi per le diverse potenze di alimentazione del target di W, scelta del punto di lavoro a cui effettuare le deposizioni, simulazione di processo per ottenere la stabilità delle condizioni operative mediante un'appropriata scelta dei parametri PID del sistema di controllo PEM. In Tabella 3 sono riportati i nuovi parametri di processo utilizzati per depositare i quattro CERMET di W-Al₂O₃ da impiegare nella progettazione del rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in vuoto a 550 °C. Come si può vedere dalla Tabella 3, la massima potenza applicata al target di W per realizzare il CERMET di W-Al₂O₃ è stata pari a 1200 W, quindi più bassa rispetto alla massima potenza di 2200 W utilizzata per la realizzazione di questi materiali nel corso della prima annualità di progetto. Questa scelta deriva essenzialmente da un'analisi preliminare di fattibilità fatta su un rivestimento solare per il vuoto operante a 550 °C, per il quale gli n e k dei CERMET di W-Al₂O₃ realizzati con una potenza di alimentazione del W maggiore di 1200 W risultano troppo alti.

Tabella 3. Parametri di processo per depositare i CERMET di W-Al₂O₃ da utilizzare per realizzare l'assorbitore solare di un rivestimento operante in vuoto a 550 °C

Parametri Processo	W-Al2O3_01	W-Al2O3_02	W-Al2O3_03	W-Al2O3_04
Flusso Ar (sccm)	400	400	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	O ₂ PEM	O ₂ PEM	O ₂ PEM	O ₂ PEM
Pressione di Processo (µbar)	~10	~10	~10	~10
Alimentazione Al (W)	700	700	700	700
Alimentazione W (W)	300	600	900	1200
Velocità di scansione (mm/min)	1000	1000	1000	1000
Velocità di rotazione (rpm)	60	60	60	60
Intervallo di scansione (mm)	3150÷2180	3150÷2180	3150÷2180	3150÷2180
Numero oscillazioni	10	10	8	6
Intensità riga spettrale Al (Cts)	36000	36000	36000	36000
Velocità di deposizione (Å/passata)	53	68	84	99

I quattro campioni CERMET sono stati depositati su substrati di vetro Corning Eagle XG e caratterizzati otticamente nella regione dell'UV-Vis-NIR mediante le misure di riflettanza e trasmittanza. Una volta misurato lo spessore dei quattro campioni CERMET, sono stati valutati i parametri ottici n e k mediante la tecnica dell'inversione spettrofotometrica. Nella Figura 3a e nella Figura 3b sono mostrati, rispettivamente, gli andamenti di n e k dei quattro CERMET nell'intervallo di lunghezza d'onda 300 - 2500 nm.

L'ultimo materiale messo a punto prima di passare alla progettazione del rivestimento solare è rappresentato dall'SiO₂ del filtro antiriflesso. Anche questo materiale ceramico è stato fabbricato con processi ad alta velocità di deposizione utilizzando la tecnica dello sputtering MF reattivo in regime di transizione con controllo del processo mediante sistema PEM. Una potenza di alimentazione MF di 1.5 kW è stata applicata al catodo Dual Magnetron su cui sono montati i due target di silicio lunghi 50.8 mm e larghi 381 mm. La pressione di processo è stata fissata intorno ai 10 µbar ed è stato immesso in camera di processo un flusso complessivo di Ar pari a 200 sccm mediante i distributori di gas montati intorno al catodo Dual Magnetron del silicio. In questo caso la scelta di immettere gas Ar solo dal catodo su cui sono montati i target di silicio è dovuta alla minore reattività dell'ossigeno con il silicio che determina una transizione meno ripida dei target dalla regione metallica a quella di saturazione [3-5]. Con questi parametri di processo è stata acquisita la curva di isteresi ed è stato scelto il punto di lavoro in corrispondenza del quale effettuare la deposizione. È stato quindi simulato un processo di deposizione facendo oscillare il carrello con una velocità pari a 1000 mm tra la posizione 3450 mm, in cui lo schermo "bandiera" di sinistra del carrello copre i target di Si, e la posizione 2480 mm, in cui lo schermo "bandiera" di destra del carrello

copre i target di Si. In queste condizioni di processo una buona stabilità di processo è stata ottenuta agendo opportunamente sui parametri PID del sistema di controllo PEM. In Tabella 4 sono riportati i parametri di processo utilizzati per depositare l'SiO₂ del filtro antiriflesso su substrati di vetro Corning Eagle XG.

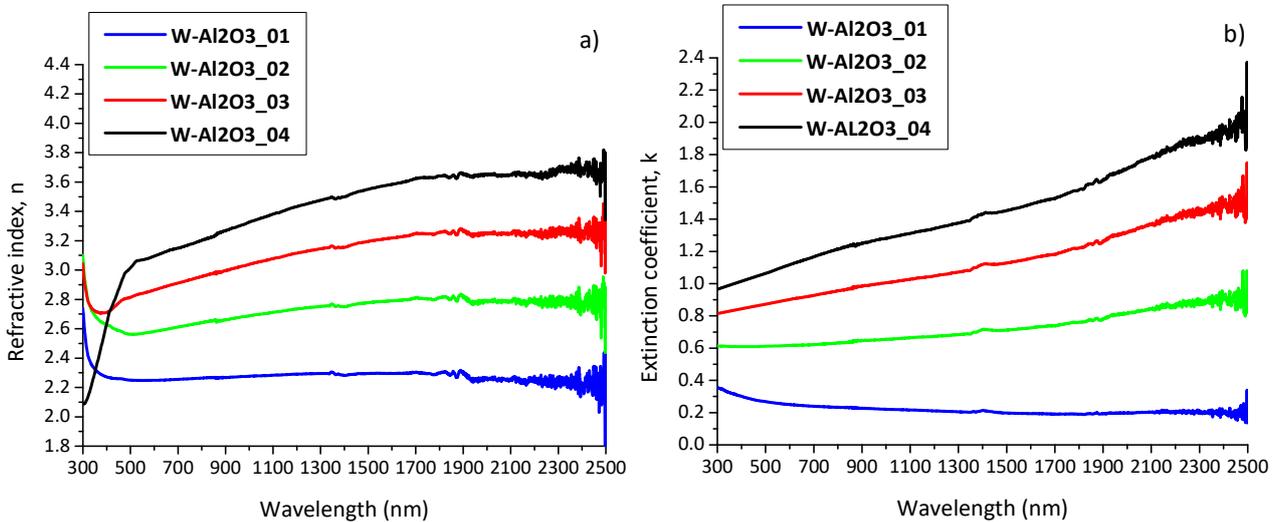


Figura 3. Parametri ottici dei CERMET di W-Al₂O₃ da utilizzare per realizzare l'assorbitore solare di un rivestimento operante in vuoto a 550 °C: a) indice di rifrazione, b) coefficiente di estinzione

Il film di SiO₂ con la stechiometria desiderata è stato ottenuto fissando a 12000 Cts l'intensità della riga spettrale dell'ossigeno che, per i parametri di processo scelti, presenta l'intensità più alta e la maggiore sensibilità alle variazioni delle condizioni dei target. Lo spessore del campione di SiO₂ depositato con i parametri di processo riportati in Tabella 4 è risultato pari a 148 nm. Questo campione è stato caratterizzato otticamente nella regione dell'UV-Vis-NIR mediante le misure di riflettanza e trasmittanza e, noto lo spessore, sono stati valutati i parametri ottici n e k mediante la tecnica dell'inversione spettrofotometrica. L'andamento di n in funzione della lunghezza d'onda è riportato in Figura 4 mentre il coefficiente di estinzione può essere considerato nullo in tutto l'intervallo di lunghezza d'onda 300 - 2500 nm.

Tabella 4. Parametri di processo utilizzati per depositare l'SiO₂ da utilizzare come materiale ceramico nel filtro antiriflesso di un rivestimento solare operante in vuoto a 550 °C

Parametri Processo	SiO ₂
Flusso Ar (sccm)	200
Flusso O ₂ (sccm)	O ₂ PEM
Pressione di processo (μbar)	~10
Alimentazione Al (W)	1500
Velocità di scansione (mm/min)	1000
Velocità di rotazione (rpm)	60
Intervallo scansione (mm)	3450÷2480
Intensità riga spettrale O (Cts)	12000
Velocità di deposizione (Å/pass)	36.9

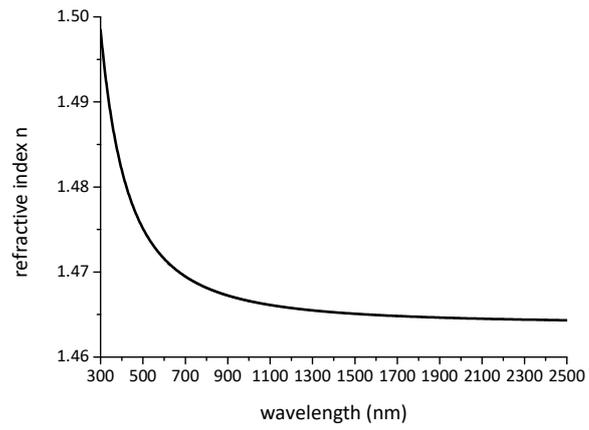


Figura 4. Indice di rifrazione n dell' SiO_2 da utilizzare come materiale ceramico nel filtro antiriflesso di un rivestimento solare operante in vuoto a 550 °C

2.2 Procedura di caratterizzazione ottica dei rivestimenti solari

Prima di procedere alla progettazione e realizzazione di un rivestimento solare ottimizzato per operare a 550 °C e, quindi, alla fase successiva di valutazione della sua durabilità, bisogna definire i parametri fototermici da utilizzare sia per confrontare le prestazioni dei diversi rivestimenti realizzati, sia per valutare il comportamento di uno stesso rivestimento sottoposto a test di durabilità. I parametri fototermici generalmente utilizzati a tal proposito sono rappresentati dall'assorbanza solare (α_s) e dall'emissività termica (ϵ_{th}). L'assorbanza solare e l'emissività termica sono calcolate, rispettivamente, negli intervalli di lunghezza d'onda 0.30 – 2.5 μm e 0.30 – 16 μm utilizzando le seguenti equazioni:

$$\alpha_s(\theta) = \frac{\int_{0.3}^{2.5} S(\lambda)[1-R(\lambda,\theta)]d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} S(\lambda)d\lambda}$$

$$\epsilon_{th}(\theta, T) = \frac{\int_{0.3}^{16} E(T, \lambda)[1-R(\lambda,\theta)]d\lambda}{\int_{0.3}^{16} E(T, \lambda)d\lambda}$$

dove θ è l'angolo d'incidenza della radiazione, $\alpha_s(\theta)$ è l'assorbanza solare, $\epsilon_{th}(\theta, T)$ è l'emissività termica alla temperatura T, $S(\lambda)$ è lo spettro solare circumsolare ASTM G173-03, $R(\lambda, \theta)$ è la riflettanza spettrale emisferica e, infine, $E(T, \lambda)$ è lo spettro del corpo nero alla temperatura T.

Le equazioni di α_s e ϵ_{th} mostrano che i parametri fototermici possono essere calcolati solo dopo aver misurato la riflettanza spettrale emisferica $R(\lambda, \theta)$ dei diversi materiali d'interesse. Nella fattispecie, la misura di $R(\lambda, \theta)$ è effettuata nell'intervallo di lunghezza d'onda 0.3 – 2.5 μm mediante uno spettrofotometro UV-Vis-NIR equipaggiato con una sfera d'integrazione e, nell'intervallo di lunghezza d'onda 1.5 – 16 μm , mediante uno spettrometro NIR-IR equipaggiato anch'esso con una sfera d'integrazione.

Nella Figura 5 è riportato lo schema del metodo di misura della riflettanza spettrale emisferica nell'UV-Vis-NIR adottato in ENEA; come risulta evidente, per un'accurata valutazione della riflettanza, sono il metodo di misura prevede: campione piano, illuminazione diretta del campione e detezione emisferica.

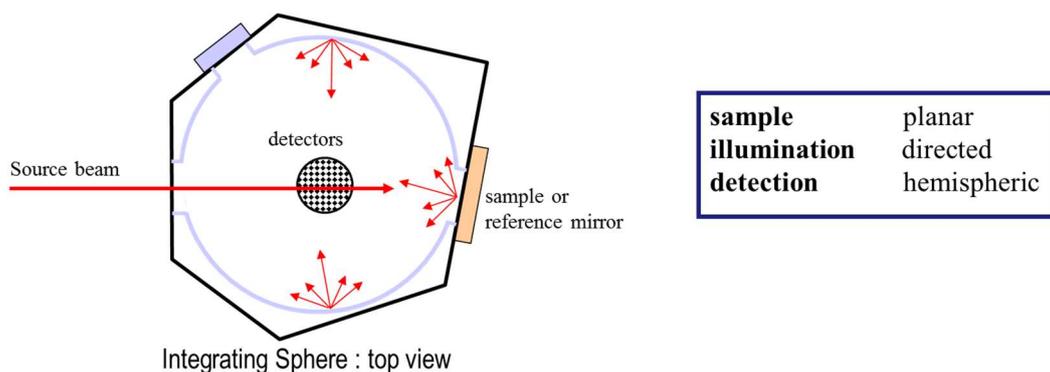


Figura 5.-Metodo di misura della riflettanza spettrale emisferica nell'UV-VIS-NIR

La strumentazione in dotazione ai laboratori ENEA per le misure della riflettanza spettrale emisferica nell'UV-VIS-NIR è di seguito elencata:

- Strumentazione: Perkin-Elmer mod. LAMBDA 950 o Perkin-Elmer mod. LAMBDA 1050+
- Sfera integratrice: Sfera d'integrazione in Spectralon della LABSPHERE ($\varnothing = 150 \text{ mm}$)
Dimensione della porta per la misura della riflettanza: $\varnothing = 25 \text{ mm}$
Angolo d'incidenza: 8°
- Campione di riferimento: Standard di riflettanza diffusa in Spectralon della LABSPHERE
Intervallo di calibrazione: 0.25 – 2.5 μm

Incertezza di calibrazione:

0.015 da 0.25 a 2.20 μm

0.055 da 2.20 a 2.50 μm

In Figura 6 è riportata la riflettanza spettrale del campione di riferimento rispetto alla quale è misurata la riflettanza dei campioni da caratterizzare otticamente. Questo campione di riferimento è realizzato con lo stesso materiale della sfera d'integrazione (SPECTRALON) e, come la sfera d'integrazione, riflette in maniera diffusiva in modo da simulare il comportamento di una superficie lambertiana (superficie diffusiva ideale). Il campione di riferimento con cui correggere la riflettanza spettrale dei campioni da analizzare è stato calibrato dall'Istituto americano NIST (National Institute of Standards and Technology). L'adozione di campioni piani, del metodo di misura descritto in Figura 5 e l'utilizzo della strumentazione specificata consente di effettuare valutazioni di α_s molto accurate. I test condotti per determinare l'accuratezza della misura hanno evidenziato una deviazione standard dell'errore pari a 0.035%.

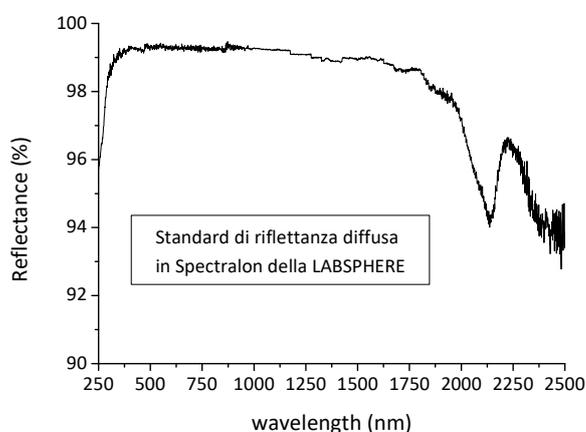


Figura 6.-Riflettanza assoluta dello specchio di riferimento per le misure UV-Vis-NIR

Nella Figura 7 è riportato lo schema del metodo di misura della riflettanza spettrale emisferica nel NIR-IR adottato in ENEA. Anche in questo caso le tre caratteristiche principali del metodo di misura necessarie per un'accurata valutazione dell'emissività termica sono: campione piano, illuminazione diretta del campione e detezione emisferica.

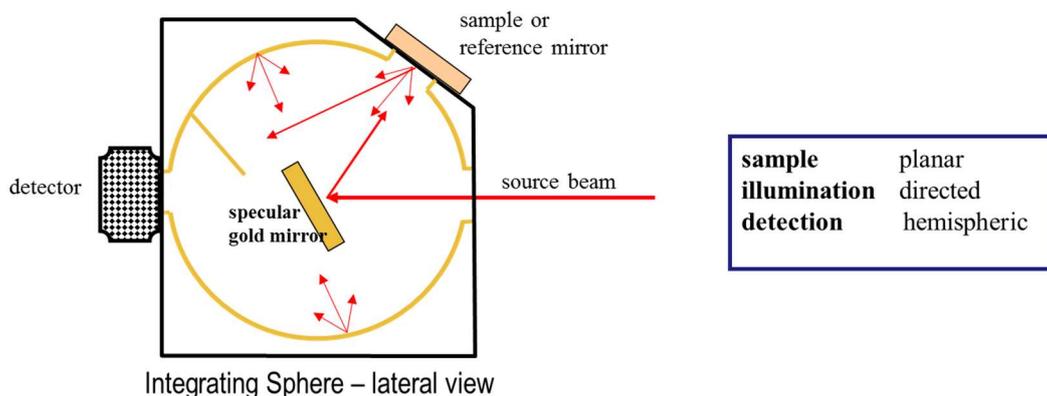


Figura 7.-Metodo di misura della riflettanza spettrale emisferica nel NIR-IR

Le misure di riflettanza emisferica spettrale nel NIR-IR sono effettuate nell'intervallo di lunghezze d'onda 1.5 – 16 μm con la strumentazione in dotazione ai laboratori ENEA di seguito elencata:

- Strumentazione: BRUKER mod. EQUINOX 55 o INVENIO X

- Sfera integratrice: Sfera d'integrazione rivestita in oro BRUKER A 562-G ($\varnothing = 75$ mm)
Dimensione della porta per la misura di riflettanza: $\varnothing = 12$ mm
Angolo d'incidenza: 13°
- Campione di riferimento: Film d'oro evaporato su un substrato simile a quello del campione da analizzare.

Come campione di riferimento è stato utilizzato un film di oro evaporato su un substrato di acciaio dello stesso tipo e con la stessa finitura superficiale di quello utilizzato per depositare il rivestimento assorbitore. In questo modo la sfera d'integrazione è impegnata allo stesso modo sia dal raggio riflesso dal campione di riferimento che da quello riflesso dal campione da caratterizzare per cui si minimizzano eventuali errori causati dalla geometria del sistema di misura. In Figura 8 è riportata la riflettanza spettrale del campione di riferimento nell'intervallo di lunghezze d'onda 1.5 – 16 μm , utilizzata per correggere le misure di riflettanza dei campioni da analizzare.

L'adozione di campioni piani, del metodo di misura descritto in Figura 7 e l'utilizzo della strumentazione specificata consente di effettuare valutazioni molto accurate della riflettanza spettrale nell'intervallo di lunghezze d'onda 1.5 - 16 μm . Una volta misurate le riflettanze spettrali nei diversi intervalli di lunghezza d'onda, è stato possibile calcolare l'emissività termica ϵ_{th} raccordando la riflettanza spettrale nell'intervallo di lunghezza d'onda 0.3-2.5 μm con la riflettanza spettrale nell'intervallo di lunghezze d'onda 1.5 – 16 μm . I test condotti per determinare l'accuratezza della misura dell'emissività termica ϵ_{th} hanno evidenziato una deviazione standard dell'errore pari a 0.14%.

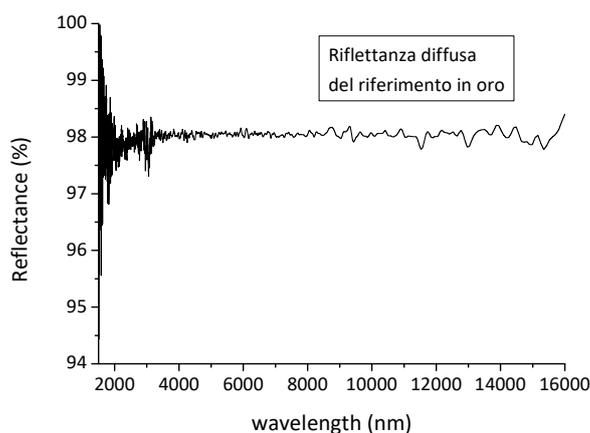


Figura 8.-Riflettanza assoluta dello specchio di riferimento per misure NIR-IR

2.3 Progettazione e realizzazione di un rivestimento solare per tubi ricevitori di tipo evacuato operanti alla temperatura di 550 °C

In questo paragrafo è descritta l'attività sperimentale condotta per progettare e realizzare un rivestimento solare per tubi ricevitori di tipo evacuato operante alla temperatura di 550 °C impiegando i materiali realizzati secondo le procedure descritte nel paragrafo 2.1. Nella fattispecie, le informazioni riguardanti gli indici di rifrazione complessi e le velocità di deposizione dei singoli materiali sviluppati sono raccolte in un database per essere utilizzate nella fase di progettazione del rivestimento. La procedura sviluppata in ENEA [1] prevede due fasi: una prima, in cui si utilizza un programma di progettazione ottica implementato in casa in ambiente MATLAB che consente di simulare la curva di riflettanza di strutture composte da un riflettore metallico, da multistrato assorbitore CERMET dal profilo metallico variabile di tipo graded e da un filtro antiriflesso formato al massimo da due materiali; una seconda, in cui si utilizza un programma commerciale di progettazione ottica utile ad affinare ulteriormente la struttura del rivestimento solare.

Per quanto concerne la prima fase, il primo parametro d'ingresso del software di simulazione è rappresentato dallo spessore del riflettore metallico a IR che deve essere sufficientemente grande da poter considerare questo strato un semispazio infinito. Lo strato assorbitore è invece simulato mediante una serie di materiali CERMET a contenuto metallico decrescente spostandosi dal riflettore a IR al filtro antiriflesso; lo strato assorbitore è pertanto individuato dai seguenti parametri: lo spessore, il numero di CERMET che lo compongono, il CERMET a più alto e più basso contenuto metallico e, infine, la forma del profilo metallico mediante cui si passa dal CERMET a più alto a quello a più basso contenuto metallico. Il software utilizza i dati del database per ricavare, mediante interpolazione, le costanti ottiche e gli spessori dei materiali CERMET che non sono stati realizzati. Gli ultimi parametri d'ingresso del software di simulazione sono gli spessori dei due materiali ceramici che compongono lo strato antiriflesso che possono variare in un intervallo assegnato. L'obiettivo finale di questo programma di simulazione è quello di individuare il profilo graded più adatto per lo strato assorbitore in modo da soddisfare i requisiti di progetto. Definito lo strato dell'assorbitore solare, si passa alla seconda fase in cui si utilizza il programma commerciale di progettazione ottica Macleod per affinare la struttura del rivestimento solare. Questo software consente di migliorare ulteriormente le prestazioni del rivestimento agendo principalmente sulla struttura del filtro antiriflesso.

I parametri comunemente utilizzati per progettare un rivestimento solare spettralmente selettivo sono l'assorbanza solare (α_s) e l'emissività termica (ε_{th}): il primo parametro è, per definizione, calcolato nell'intervallo spettrale 300 ÷ 2500 nm; il secondo richiede invece la conoscenza della curva di riflettanza almeno fino a 16 μm per poter essere calcolato. È evidente che con la strumentazione di caratterizzazione ottica a disposizione (spettrofotometro UV-Vis-NIR ed ellissometro) è possibile stimare l'assorbanza solare ma non l'emissività termica così com'è definita. Al posto dell'emissività termica si utilizzano allora due parametri alternativi che forniscono un'indicazione qualitativa e non quantitativa della grandezza in esame. Teoricamente la curva di riflettanza di un rivestimento solare dovrebbe essere nulla nella regione dello spettro solare e pari a uno nella regione dell'infrarosso, con una transizione a gradino nel passaggio da una regione all'altra. La lunghezza d'onda in corrispondenza della quale avviene la transizione è detta lunghezza di cutoff e la sua posizione andrebbe scelta in funzione dalla temperatura a cui deve operare il rivestimento. Nelle situazioni reali la curva di riflettanza non presenta l'andamento appena descritto ma ha una sua pendenza e la lunghezza d'onda in cui incomincia la transizione assunta come lunghezza d'onda di cutoff. In pratica, fra i progetti ottici con la stessa assorbanza, se si sceglie quello con la più bassa lunghezza d'onda di cutoff e la pendenza più alta nella regione di transizione si ottiene il progetto con la più bassa emissività termica per qualunque temperatura operativa. Riassumendo, l'uscita del programma di progettazione ottica sviluppato in casa è una tabella in cui è riportato, per ogni struttura simulata, il valore dell'assorbanza solare, della lunghezza di cutoff e della pendenza della curva di riflettanza nella prima parte della regione di transizione che si estende dalla lunghezza d'onda di cutoff a 2500 nm, massima lunghezza d'onda a cui possono operare lo spettrofotometro UV-Vis-NIR e l'ellissometro utilizzati per la stima dei parametri ottici dei materiali. Una volta individuato il progetto ottico con le prestazioni fototermiche

migliori, si importa la struttura nel programma di progettazione ottica Macleod e si cerca di migliorare ulteriormente le prestazioni del multistrato agendo principalmente sulla struttura del filtro antiriflesso. Nonostante l'emissività termica non sia un parametro direttamente misurabile in fase di progettazione ottica, è prassi assegnare sia questo valore che quello dell'assorbanza solare come specifiche di progetto del rivestimento solare spettralmente selettivo da realizzare per una fissata temperatura operativa. Nel caso in esame, l'assorbanza solare e l'emissività termica sono state scelte in modo che il ricevitore solare, alla temperatura operativa di 550 °C, risultasse altamente competitivo sul mercato. A tal fine, si è optato per un'assorbanza solare maggiore del 95% e un'emissività termica, a 550 °C, minore del 10.5%. Questi valori sono quelli dichiarati dalla società Archimede Solar Energy (ASE) per il rivestimento solare del tubo ricevitore prodotto e commercializzato per applicazioni alla temperatura operativa di 550 °C. Nella fattispecie, l'assorbanza solare e l'emissività termica del rivestimento ASE sono dichiarate, rispettivamente, maggiore o uguale al 95% e minore o uguale al 10,5%. Il rivestimento in questione è stato realizzato con la tecnologia coperta dal brevetto ENEA del CERMET a doppio nitruro [6,7] che ASE ha acquisito e trasferito sui suoi impianti di produzione. Questo rivestimento è costituito da un riflettore a IR di tungsteno, da un assorbitore solare multistrato CERMET di WN-AIN (nitruro di tungsteno-nitruro di alluminio) con profilo di WN decrescente spostandosi dal riflettore a IR al filtro antiriflesso e, infine, da un filtro antiriflesso di SiO₂, WN-AIN a basso contenuto di WN e AIN.

Una volta individuati i parametri fototermici del rivestimento, è stata eseguita la progettazione ottica e la successiva realizzazione del rivestimento: in questa fase sono stati progettati una serie di rivestimenti che verificavano la specifica sull'assorbanza solare e, tra questi, è stato scelto, per poi essere realizzato, quello che potenzialmente aveva la più bassa emissività termica. Il progetto ottico è stato quindi trasformato in una ricetta di deposizione per l'impianto di sputtering "ENEA-2" ed è stato fabbricato il rivestimento su un substrato di acciaio AISI 321 con finitura BA e con Ra < 0.3 µm. Tale rivestimento è stato quindi caratterizzato otticamente al fine di stimarne i parametri fototermici. Occorre precisare che, laddove i parametri fototermici valutati verificano le specifiche di progetto, è possibile considerare conclusa la procedura di realizzazione del rivestimento; in caso contrario, è necessario intervenire ulteriormente sul progetto ottico fino a ottenere la ricetta che consenta di fabbricare il rivestimento con parametri fototermici secondo specifica. In Tabella 5 è riportato il progetto ottico in base al quale è stato realizzato il rivestimento ottimizzato per i 550 °C. Come si può osservare, l'assorbitore solare è formato da 6 strati CERMET realizzati con potenza applicata al target di W decrescente da 900 W a 400 W a partire dal primo strato CERMET depositato sul riflettore a IR di W.

Tabella 5. Progetto ottico del rivestimento solare sviluppato per applicazioni in vuoto a 550 °C

N° strato	Sigla Materiale	Spessore (nm)	N° dondolamenti
1	SiO ₂	77.5	21
2	C300W	21.2	4
3	Al ₂ O ₃	14.7	6
4	C400W	5.8	1
5	C500W	6.3	1
6	C600W	6.8	1
7	C700W	7.3	1
8	C800W	15.7	2
9	C900W	16.8	2
10	W	122	7

In Tabella 5 è mostrata anche la struttura del filtro antiriflesso formato da un primo strato di SiO₂, scelto perché stabile ad alta temperatura e con indice di rifrazione in grado di minimizzare la prima riflessione all'interfaccia aria-rivestimento solare, seguito da un CERMET di W-Al₂O₃ a basso contenuto metallico e,

infine, da uno strato di Al_2O_3 . Questa disposizione degli strati all'interno del filtro antiriflesso consente di applicare i principi dell'interferometria per massimizzare l'assorbimento della radiazione solare da parte del rivestimento.

In Figura 9 è mostrata la curva di riflettanza del rivestimento realizzato che presenta un'assorbanza solare pari a 95.62% e un'emissività termica, a 550 °C, pari a 10.23%. A questo punto, per poter confrontare i parametri fototermici del nuovo rivestimento con quelli dichiarati da ASE per il rivestimento solare del tubo ricevitore prodotto per i 550 °C, risulta necessario sottoporre il nuovo rivestimento a un primo trattamento termico al fine di stabilizzarne le proprietà fototermiche [8]. Solo dopo questo primo trattamento, che tipicamente produce un peggioramento dell'assorbanza solare e un miglioramento dell'emissività termica, si potrà valutare se si ha un reale miglioramento delle prestazioni fototermiche del nuovo rivestimento. Questa valutazione è rimandata al prossimo paragrafo, dove è dettagliatamente descritto lo studio effettuato sulla durabilità del nuovo rivestimento solare realizzato per il vuoto alla temperatura operativa di 550 °C.

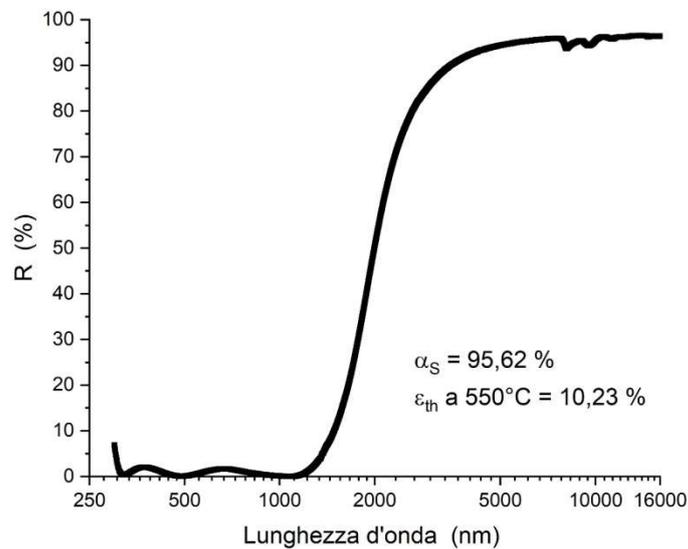


Figura 9. Riflettanza del rivestimento solare realizzato per operare in vuoto a 550 °C

2.4 Studio della durabilità del rivestimento solare per tubi ricevitori di tipo evacuato operanti alla temperatura di 550 °C

In questo paragrafo sono descritte e applicate le metodologie e le procedure di prova proposte da ENEA per la verifica della durabilità dei rivestimenti solari per tubi ricevitori di tipo evacuato operanti ad alta temperatura (550 °C).

Nella tecnologia degli impianti CSP a collettori lineari PTC e LFC, la fabbricazione di rivestimento solari termicamente stabili con elevate prestazioni fototermiche rappresenta una delle sfide tecnologiche più importanti perché consente di realizzare campi solari operanti ad alta temperatura con elevata efficienza di conversione fototermica [9-13]. Partendo dalla considerazione che il rivestimento solare del ricevitore determina fortemente il rapporto prestazioni/costo di un impianto solare termodinamico, risulta indispensabile essere in grado di valutare in modo affidabile il degrado delle prestazioni del rivestimento nelle condizioni di esercizio in cui deve operare (grado di vuoto e temperatura). Test accelerati di invecchiamento dei tubi di acciaio su cui il rivestimento solare è depositato devono essere condotti a elevata temperatura (più alta della temperatura operativa in modalità di servizio) per fornire previsione sul tempo di vita del rivestimento solare. Inoltre, uno scopo più sostanziale consiste nel determinare l'andamento del degrado dove risulta indispensabile fornire una predizione, dipendente dal tempo, dei parametri fototermici.

Una procedura standard per i test accelerati di invecchiamento condotti su rivestimenti assorbitori è stata sviluppata nell'ambito del gruppo di lavoro "Materials in Solar Thermal Collectors" all'interno dell'Agenzia Internazionale dell'Energia (Solar Heating and Cooling Program) [14-19]. Tale procedura è stata indicata come standard e sottomessa all'Organizzazione Internazionale per la Standardizzazione (ISO): essa viene utilizzata per esaminare la stabilità a lungo termine dei rivestimenti assorbenti utilizzati su pannelli solari termici per la produzione di acqua calda sanitaria.

Sfortunatamente, una procedura standard per la valutazione della stabilità termica dei rivestimenti solari operanti su tubi ricevitori per impianti CSP non è stata, a oggi, ancora formalizzata. Inoltre, la metodologia adottata a tal riguardo e le procedure di prova di durabilità messe in campo dai principali produttori di tubi ricevitori non sono note e manca la letteratura scientifica sull'argomento. Pertanto, al fine di stimare il degrado di un rivestimento solare assorbitore per impianti CSP, l'ENEA ha sviluppato una metodologia di indagine che trae spunto dalle principali linee guida della procedura standard applicata per valutare la stabilità dei rivestimenti assorbenti utilizzati sui pannelli solari termici [20].

In linea di principio è possibile seguire due differenti approcci investigativi al fine di determinare l'andamento del degrado e la predizione del tempo di vita di un rivestimento solare operante ad alta temperatura: i) un metodo diretto, dove variazioni chimiche, fisiche e strutturali sono monitorate, al termine di ciascun ciclo termico, tramite specifiche tecniche di caratterizzazione (microscopia elettronica, diffrazione raggi X, spettroscopia RAMAN, etc.); ii) un metodo indiretto, dove variazioni di uno o più parametri del rivestimento solare (assorbanza solare, α_s , emissività termica, ϵ_{th} , efficienza di conversione fototermica, η_{pt}) testimoniano le variazioni chimiche, fisiche e strutturali dei materiali costituenti il rivestimento solare e possono essere correlate ai fenomeni di degrado.

Per valutare la stabilità e la durabilità dei rivestimenti solari, l'approccio proposto da ENEA è, fondamentalmente, di tipo indiretto [20] e consiste nell'identificare i meccanismi di degrado dei materiali che contribuiscono al deterioramento delle prestazioni di un rivestimento solare. In particolare, si definiscono una o più proprietà o prestazioni funzionali del rivestimento solare le cui variazioni nel tempo, durante l'esercizio del ricevitore, possono fungere da indicatore macroscopico dell'avanzamento del degrado del rivestimento. Il livello di performance di un rivestimento solare è ben descritto da due parametri fototermici quali l'assorbanza solare, α_s , e l'emissività termica, ϵ_{th} : questi parametri determinano le prestazioni dell'intero componente tubo ricevitore in termini di efficienza di conversione fototermica, η_{pt} , della radiazione solare concentrata. Essendo i rivestimenti solari per tubi ricevitori costituiti da strutture multistrato a film sottili molto complesse e visto l'ampio intervallo di temperatura in cui devono operare i ricevitori degli impianti CSP a collettori lineari PTC e LFC, i meccanismi di degrado chimico-strutturale che possono avvenire sono molteplici. Da un punto di vista ottico, questi meccanismi di degrado

possono avere diversi effetti sulla curva di riflettanza spettrale del rivestimento. Dal momento che α_s e ϵ_{th} sono valori integrali calcolati a partire dalle curve di riflettanza spettrale dei rivestimenti, un degrado che modifichi la forma della curva di riflettanza può, in linea di principio, non alterare le prestazioni ottiche del rivestimento solare; di fatto, tuttavia, importanti trasformazioni nella composizione e/o microstruttura delle stratificazioni del rivestimento, che diventano evidenti attraverso chiari cambiamenti nella riflettanza spettrale, determinano variazioni di α_s e di ϵ_{th} e, quindi, delle prestazioni del ricevitore.

Una volta definiti, pertanto, i parametri caratterizzanti le prestazioni fototermiche del rivestimento, il passo successivo è definire i fattori ambientali e i carichi di esercizio che provocano il degrado delle prestazioni. Per i tubi ricevitori operanti in vuoto, i principali fattori di degrado sono rappresentati dal livello del grado di vuoto esistente nell'intercapedine fra il tubo interno di acciaio con il rivestimento solare e l'involucro tubolare di vetro (pressione annulus di 0.01 Pa) e il carico termico. Quindi, l'andamento del valore dei parametri fototermici sull'intero orizzonte temporale di vita del componente viene simulato attraverso delle prove di stabilità condotte ad alta temperatura e in vuoto. Considerando una vita di servizio attesa del componente tubo ricevitore in genere pari a 25 anni, per lo studio del degrado e per le valutazioni previsionali di "lifetime" del rivestimento solare, l'approccio indiretto prevede la conduzione di "test di ageing accelerati" (annealing termici) effettuati a temperature superiori di quelle operative del ricevitore (quindi di durata ragionevolmente ridotta) e con un grado di vuoto simile a quello dell'annulus dei ricevitori al fine di essere utili alla verifica della durabilità delle "superfici solari". Occorre evidenziare che la procedura in questione è valida solo se i meccanismi di degrado presenti alle temperature di prova, e che concorrono al deterioramento delle prestazioni del rivestimento, sono gli stessi di quelli effettivamente presenti alla temperatura operativa del rivestimento, ovvero, che non subentrino, nel corso dei test di ageing accelerati, fenomeni di degrado diversi da quelli dovuti ai carichi di esercizio e, pertanto, non presenti alle massime temperature operative del rivestimento.

In definitiva, si considerano come fattori di degrado dei rivestimenti per tubi ricevitori il livello del grado di vuoto e il carico termico ad alta temperatura e si adoperano, in qualità di indicatori di degrado del rivestimento, le variazioni delle prestazioni ottiche di assorbanza solare ed emissività termica, monitorando queste ultime (attraverso misure di riflettanza spettrale) dopo ciascun ciclo di annealing termico condotto in un forno operante sottovuoto a $P < 0.01$ Pa a temperature "accelerate", ovvero opportunamente superiori rispetto a quella massima di esercizio prevista dall'applicazione (550 °C per impianti a sali fusi).

Nei rivestimenti solari, processi quali la diffusione o qualsiasi altro fenomeno chimico-fisico attivato termicamente, rappresentano i meccanismi predominanti che concorrono al degrado dei parametri fototermici del rivestimento. La velocità r del processo di degrado può essere espressa attraverso la legge di Arrhenius [14,16 ,17–19,21]:

$$r = A \times e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (\text{Eq. 1})$$

dove E_a è l'energia di attivazione del fenomeno attivato termicamente, R è la costante universale dei gas (8,314 Joule K^{-1} mol $^{-1}$), T è la temperatura (espressa in Kelvin) utilizzata nel il test di ageing accelerato e A è il parametro caratteristico del processo (per la diffusione, A corrisponde a D_0 che è il massimo coefficiente di diffusione alla temperatura infinita ed è espresso in $m^2 \times s^{-1}$). La conoscenza del valore di energia di attivazione è di fondamentale importanza nella trattazione dei test di invecchiamento accelerato con particolare riferimento alla predizione del tempo di vita del rivestimento solare e, più in generale, alla predizione del degrado delle prestazioni fototermiche del rivestimento su lunghi tempi operativi e nelle condizioni di esercizio del ricevitore.

Nell'ipotesi che l'avanzamento del processo di degrado, responsabile delle modifiche delle caratteristiche ottiche del rivestimento solare, risulti linearmente proporzionale alla variazione di almeno uno dei due parametri fototermici, la velocità r del processo di degrado del parametro fototermico può essere modellata attraverso la legge di Arrhenius.

Alla luce di quanto descritto, sono stati realizzati campioni di rivestimento solare depositati su substrati piani di acciaio inox di dimensioni pari a 26 mm x 37.5 mm x 1 mm; gli stessi sono stati sottoposti a due

differenti test di ageing accelerati mediante l'impiego di due forni operanti ad alta temperatura sottovuoto ($p \leq 0.01$ Pa). I forni adoperati sono del tipo tubolare orizzontale: il primo è un forno CARBOLITE mod. GHA 12-900, il secondo un forno LENTON mod. LTF 12/100/940, ciascuno dei quali è abbinato a un gruppo di pompaggio d'alto vuoto (pompa rotativa a olio doppio stadio + turbomolecolare). Ciascun test di ageing accelerato consta di più cicli di annealing termico e, al termine di ciascun di essi, i campioni sono stati sottoposti a misure di riflettanza spettrale UV-Vis-NIR e NIR-IR. Attraverso tali misure sono stati, quindi, valutati i parametri fototermici α_s e ϵ_{th} .

I test di ageing accelerati, come accennato, sono stati di due differenti tipologie: una prima, definita di tipo "stazionario", in cui i campioni sono riscaldati e mantenuti a una temperatura "accelerata" di prova costante superiore alla temperatura operativa del rivestimento solare; una seconda, definita di tipo "dinamico" (Figura 10), in cui i campioni sono riscaldati e raffreddati ciclicamente tra due temperature, quella "accelerata" di prova, superiore alla temperatura operativa del rivestimento solare, e quella di 290 °C, che è la temperatura minima operativa di un impianto CSP a sali fusi. Il rivestimento è inoltre tenuto per un tempo pari a otto ore alla temperatura "accelerata" di prova prima di essere raffreddato. Il test definito di tipo "dinamico" simula la variabilità del carico termico dovuta al ciclo giorno/notte e consente di portare in conto gli stress strutturali a cui è sottoposto il rivestimento a causa delle variazioni di temperatura tra il giorno e la notte. Al fine di eseguire un efficace confronto tra i due tipi di test di ageing accelerato, i campioni sono stati mantenuti alla temperatura "accelerata" per un tempo totale uguale in entrambe le prove.

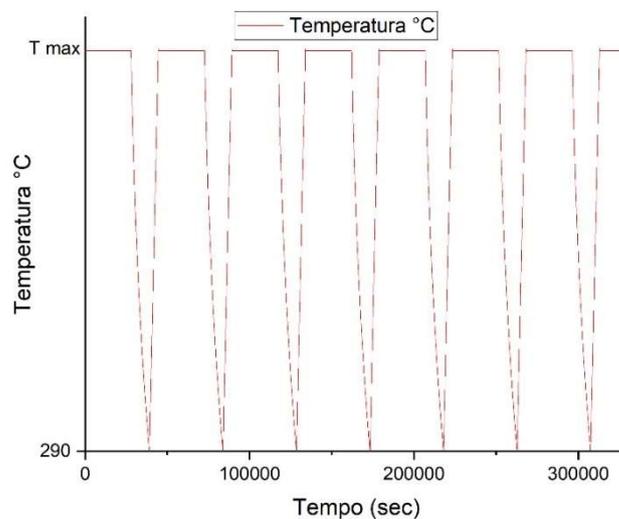


Figura 10. Profilo di temperatura per il test di ageing accelerato definito di tipo "dinamico"

Come detto, le temperature "accelerate" di prova, opportunamente scelte, sono superiori alla temperatura operativa del rivestimento solare ($T_{op}=550$ °C) e, in particolare, pari a 690, 650 e 610 °C. Tali temperature sono uguali per entrambi i test di ageing accelerati (tipo "stazionario" e tipo "dinamico"). Le temperature indicate sono state selezionate in modo tale che:

- 1) i processi di degrado presenti alle temperature "accelerate" di prova (in particolare alla temperatura più alta) siano gli stessi di quelli effettivamente presenti alla temperatura operativa del rivestimento, ovvero, in modo tale che nel corso dei test accelerati non subentrino fenomeni di degrado diversi da quelli dovuti ai carichi di esercizio e, pertanto, non presenti alle massime temperature operative del rivestimento;
- 2) la durata dei test, atti a simulare la vita di esercizio del ricevitore (in genere pari a 25 anni), non risulti eccessiva;

- 3) le temperature “accelerate” di prova siano fra di loro sufficientemente distanti per tener conto dei limiti intrinseci delle attrezzature adoperate per i test;
- 4) le temperature “accelerate” di prova non siano, altresì, eccessivamente distanti perché altrimenti, fissata la massima temperatura di prova, quella più bassa potrebbe comportare accelerazione dei fenomeni di degrado troppo limitata e, conseguentemente, durata dei test eccessiva.

Per ogni temperatura di prova sono stati testati tre campioni del rivestimento solare fra di loro “similari”, ovvero caratterizzati da parametri fototermici dei materiali “as-grown” molto prossimi fra loro. La scelta di operare su un numero di campioni pari a tre (anziché su due, numero minimo) risulta preferibile al fine di avere un maggior numero di dati sperimentali per risultati statisticamente più affidabili.

Una volta prodotto il numero di campioni adeguato del rivestimento solare, sono state valutate l'assorbanza solare e l'emissività termica del rivestimento “as-grown”; successivamente sono stati condotti i test di ageing accelerati sia di tipo “stazionario” che di tipo “dinamico” alle tre temperature selezionate e, in particolare, a 690 °C per un totale di 128 ore, 650 °C per un totale di 600 ore e 610 °C per un totale di 2200 ore. Al termine di ogni ciclo di annealing termico sono state valutate α_s e ϵ_{th} del rivestimento in esame; per ogni temperatura “accelerata” è stato monitorato l'andamento di α_s e ϵ_{th} in funzione del tempo di annealing aggiornando i grafici “ α_s vs ageing time” e “ ϵ_{th} vs ageing time” progressivamente in base alla disponibilità dei dati.

Si ricorda che affinché il singolo parametro ottico (α_s o ϵ_{th}) possa essere correttamente ed efficacemente adoperato per la verifica di durabilità del rivestimento secondo la metodologia “indiretta” proposta (basata sull'assunzione che la dipendenza dalla temperatura dei processi di degrado sia ben descritta dalla legge di Arrhenius) il suo andamento nel tempo nel corso di una prova di annealing a temperatura “accelerata” deve soddisfare tre requisiti di base:

- il parametro ottico deve variare nel tempo;
- la sua variazione nel tempo deve essere monotona;
- la variazione del parametro in esame deve essere lineare, ovvero un'interpolazione lineare dei suoi valori sperimentali deve ben descrivere il suo andamento nel tempo.

I casi possibili sono 4:

1. Solo α_s può essere assunto in qualità di parametro prestazionale indicatore di degrado del rivestimento in un processo “alla Arrhenius”.
2. Solo ϵ_{th} può essere assunto in qualità di parametro prestazionale indicatore di degrado del rivestimento in un processo “alla Arrhenius”.
3. Sia α_s che ϵ_{th} presentano un andamento nel tempo (variabile, monotono e lineare) che li candida a essere assunti, entrambi, come efficaci indicatori di degrado di un processo “alla Arrhenius”.
4. Né α_s né ϵ_{th} soddisfano i tre requisiti di base di cui sopra e, pertanto, non possono essere adoperati per lo studio della durabilità del rivestimento solare.

In quest'ultimo caso, se α_s e ϵ_{th} non variano nel tempo o le loro variazioni risultano poco significative, è molto probabile che il degrado sia molto lento e quindi può non essersi ancora manifestato in modo chiaro alla temperatura “accelerata” di prova scelta; bisogna considerare, eventualmente, se la temperatura di annealing prescelta risulti troppo bassa e, qualora così non fosse, aspettare un tempo sufficientemente lungo perché il degrado diventi apprezzabile.

Il monitoraggio dell'evoluzione nel tempo dei parametri fototermici nel corso degli annealing permette di capire quale tra essi (eventualmente entrambi) presenti, a tutte e tre le temperature di prova, un andamento linearmente crescente o decrescente con il tempo di annealing, quindi, quale può essere assunto in qualità di parametro ottico significativo ai fini della valutazione del degrado del rivestimento solare. A partire dai punti sperimentali dei grafici “ α_s vs ageing time” e/o “ ϵ_{th} vs ageing time” vengono derivate, per ognuna delle tre temperature “accelerate”, le velocità di degrado $\Delta\alpha_s/\Delta t$ e/o $\Delta\epsilon_{th}/\Delta t$ (in hr^{-1}) di

ogni campione; queste velocità coincidono con la pendenza dell'interpolazione lineare dei dati sperimentali " α_s vs ageing time" e/o " ϵ_{th} vs ageing time" relativi a ogni campione per una fissata temperatura di annealing. Le pendenze medie valutate, ovvero la media delle velocità di degrado dei tre campioni a una prefissata temperatura di prova, è la velocità media di degrado " r_a " (in hr^{-1}) del rivestimento solare alle tre differenti temperature "accelerate".

I test di ageing accelerati di tipo "stazionario" condotti sui campioni di rivestimento solare prodotti hanno evidenziato per l'emissività termica un andamento costante nel tempo, ovvero caratterizzato da variazioni trascurabili rispetto alla precisione degli strumenti di misura, per cui il parametro ϵ_{th} non è stato considerato un parametro ottico significativo ai fini della valutazione del degrado del rivestimento solare. Diversamente, il monitoraggio dell'evoluzione nel tempo dell'assorbanza solare ha mostrato un andamento linearmente decrescente con il tempo di annealing, quindi, α_s è stato assunto quale parametro ottico significativo ai fini della valutazione del degrado del rivestimento solare. La Figura 11 mostra l'andamento di α_s in funzione del tempo di annealing dei tre campioni sottoposti al test di ageing accelerato di tipo "stazionario" alla temperatura di 690 °C.

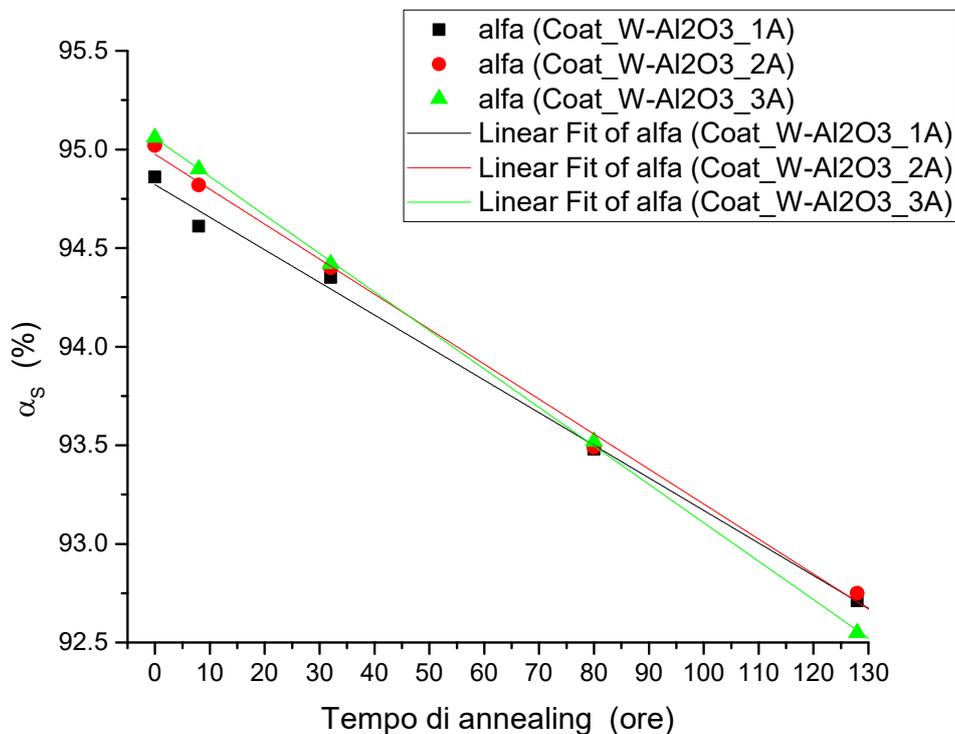


Figura 11. Variazione dell'assorbanza solare α_s in funzione del tempo di annealing dei i tre campioni sottoposti al test di ageing accelerato di tipo "stazionario" alla temperatura di 690 °C. Sono riportate le interpolazioni lineari per il calcolo del valore medio delle pendenze $\Delta\alpha_s/\Delta t$

Vale la pena notare che in Figura 11 sono riportate solo le variazioni di α_s dovute ai fenomeni di degrado connessi alla temperatura "accelerata" di prova in quanto non sono mostrate le variazioni di α_s registrate a seguito del primo ciclo termico, variazioni dovute a un assestamento chimico-strutturale dei materiali [8], quindi, non utili ai fini del calcolo dell'energia di attivazione. L'assestamento termico ha portato, di fatto, a un peggioramento del parametro α_s che è passato dal valore as-grown di 95.62% al valore dopo assestamento di 95.10%. Al contrario, il parametro ϵ_{th} è migliorato dopo l'assestamento termico passando dal valore as-grown di 10.23% al valore di 9.87% successivo all'assestamento. Il nuovo rivestimento presenta un miglioramento dell'emissività termica a 550 °C di circa mezzo punto percentuale rispetto a quella massima dichiarata per il rivestimento solare del tubo ricevitore ASE ($\epsilon_{th} \leq 10.5\%$) mentre l'assorbanza

solare non mostra alcun significativo miglioramento rispetto a quella minima dichiarata per il rivestimento del tubo ricevitore ASE ($\alpha_s \geq 95\%$).

L'andamento di α_s in funzione del tempo di annealing è stato valutato anche per i restanti campioni sottoposti al test di ageing accelerato di tipo "stazionario" alle restanti temperature di prova di 650 e 610 °C.

La Tabella 6 riassume i valori medi di $\Delta\alpha_s/\Delta t$ calcolati, secondo la procedura descritta, per i tre campioni del rivestimento solare in analisi.

Tabella 6. Valori medi delle pendenze $\Delta\alpha_s/\Delta t$ calcolati per i tre campioni di rivestimento solare sottoposti ai test di ageing accelerati di tipo "stazionario" alle temperature di prova di 690, 650 e 610 °C

Temperatura "accelerata"	Valore medio $\Delta\alpha_s/\Delta t$
690 °C	$1.80 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$
650 °C	$2.77 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
610 °C	$2.56 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$

Come riportato in precedenza, la velocità di un fenomeno di diffusione elementale, o di un fenomeno chimico-fisico attivato termicamente, può essere espressa mediante l'equazione di Arrhenius. Pertanto, avendo ipotizzato che l'avanzamento del processo di degrado, responsabile delle modifiche delle caratteristiche ottiche del rivestimento solare, è linearmente proporzionale alla variazione dell'assorbanza solare α_s , risulta valida la seguente relazione:

$$\frac{\Delta\alpha_s}{\Delta t} \propto e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$$

ovvero:

$$\ln\left(\frac{\Delta\alpha_s}{\Delta t}\right) \propto -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$$

Pertanto, nel plot di Arrhenius:

$$\ln\left(\frac{\Delta\alpha_s}{\Delta t}\right) \text{ vs } \frac{1}{T}$$

la pendenza dell'interpolazione lineare corrisponde al rapporto E_a/R , dove E_a , espresso in Joule mol^{-1} , è l'energia di attivazione del processo di degrado.

In base a quanto sopra, partendo dai valori medi $\Delta\alpha_s/\Delta t$ calcolati per i tre campioni di rivestimento solare alle tre differenti temperature "accelerate" (690, 650 e 610 °C), è stato possibile procedere al calcolo dell'energia di attivazione mediante il plot di Arrhenius come riportato nella Figura 12. Sebbene, in principio, sarebbero necessari solo due test a temperatura "accelerata" per stimare l'energia di attivazione, il terzo test è stato realizzato per verificare che la velocità di degrado dell'assorbanza solare α_s rispetti la legge di Arrhenius in tutto l'intervallo di temperature 610 – 690 °C. In altri termini, i test di ageing accelerati sono stati condotti in corrispondenza di tre temperature di prova, anziché su un numero minimo di due temperature, al fine di aumentare la confidenza sulla corretta applicazione della legge di Arrhenius per la valutazione della durabilità del rivestimento solare.

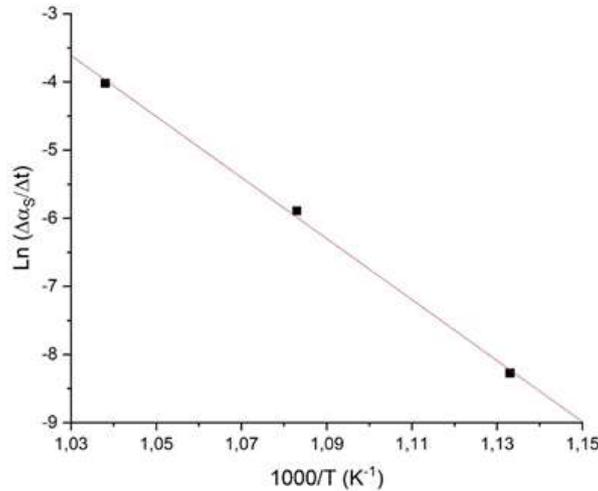


Figura 12. Plot di Arrhenius che riporta i valori $\Delta\alpha_s/\Delta t$ calcolati nei test di ageing accelerati di tipo “stazionario” alle tre temperature di prova di 690, 650 e 610 °C. Nel grafico è mostrata l’interpolazione lineare per la valutazione dell’energia di attivazione

Nota la pendenza dell’interpolazione lineare (E_a/R) è stato possibile calcolare il valore dell’energia di attivazione del processo più veloce di degrado, che è risultata essere pari a 372.4 kJ/mol. Tale valore è stato utilizzato per prevedere il degrado del rivestimento solare dopo 25 anni di servizio alla temperatura operativa di 550 °C. In particolare, utilizzando sempre l’equazione di Arrhenius, la velocità media di degrado di α_s che si ottiene quando il rivestimento è in esercizio alla temperatura operativa di 550 °C e la velocità media di degrado ottenuta nel test di ageing accelerato possono essere scritte rispettivamente come segue:

$$\frac{\Delta\alpha_{s_{op}}}{\Delta t_{op}} = A * e^{-\left(\frac{E_a}{RT_{op}}\right)}, \quad \frac{\Delta\alpha_{s_{test}}}{\Delta t_{test}} = A * e^{-\left(\frac{E_a}{RT_{test}}\right)}$$

dove:

- T_{op} è la temperatura operativa del rivestimento solare alla massima temperatura di esercizio del tubo ricevitore; per impianti a collettori parabolici lineari a sali fusi, si può assumere $T_{op} = 550 \text{ °C} = 823 \text{ K}$;
- Δt_{op} = “lifetime di progetto” del ricevitore solare, ovvero vita operativa o di servizio del rivestimento solare; in genere viene assunto $\Delta t_{op} = 25$ anni;
- T_{test} = temperatura “accelerata” di un test di annealing con $T_{test} > T_{op}$;
- Δt_{test} = intervallo di tempo necessario perché il rivestimento solare sottoposto alla temperatura T_{test} raggiunga lo stesso livello di degrado raggiunto dopo il tempo Δt_{op} sottoposto alla temperatura T_{op} .

Considerando che alle due temperature sono attivi gli stessi meccanismi di degrado (stessa E_a e A), il rapporto tra le due velocità medie di degrado fornisce:

$$\frac{\Delta\alpha_{s_{op}}}{\Delta t_{op}} \times \frac{\Delta t_{test}}{\Delta\alpha_{s_{test}}} = e^{-\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{op}} - \frac{1}{T_{test}}\right)\right)}$$

$$\Delta\alpha_{s_{op}} = \frac{\Delta\alpha_{s_{test}}}{\Delta t_{test}} * \Delta t_{op} * e^{-\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{op}} - \frac{1}{T_{test}}\right)\right)}$$

Applicando quest'ultima equazione si ottiene un degrado dell'assorbanza solare pari allo 0.48% dopo 25 anni di servizio. Il rivestimento solare del tubo ricevitore ASE sviluppato per applicazioni alla temperatura operativa di 550 °C presenta, invece, un degrado dell'assorbanza solare pari a 1,65% dopo 25 anni di servizio [20], pertanto è evidente il miglioramento in termini di stabilità ottica e chimico-strutturale del nuovo rivestimento assorbitore.

Il procedimento appena descritto è stato applicato anche sui campioni sottoposti ai test di ageing accelerati di tipo "dinamico". Come detto in precedenza, temperature "accelerate" di prova e tempo totale dei test sono gli stessi di quelli adottati nel test di tipo "stazionario"; in altri termini, la durata di ogni test di annealing comprende solo il tempo che i campioni trascorrono effettivamente alla temperatura "accelerata" di prova, per cui i tempi dei test di tipo "dinamico" non sono comprensivi né dei tempi utili al raffreddamento dei campioni fino alla temperatura di 290 °C, né di quelli necessari per il successivo riscaldamento alla temperatura "accelerata" di prova. In particolare, i campioni sono stati sottoposti a un totale di 16 rampe di raffreddamento/riscaldamento nel test di ageing accelerato condotto alla temperatura di 690 °C, 75 rampe nel test condotto a 650 °C e, infine, 275 rampe nel test condotto a 610 °C. Anche i test di ageing accelerati di tipo "dinamico" hanno evidenziato che l'emissività termica rimaneva costante nel tempo, mentre il monitoraggio dell'evoluzione nel tempo dell'assorbanza solare ha mostrato un andamento linearmente decrescente con il tempo di annealing. Quindi, anche in tal caso, α_s è stato assunto quale parametro ottico significativo ai fini della valutazione del degrado del rivestimento solare. La Figura 13 mostra l'andamento di α_s in funzione del tempo di annealing dei tre campioni sottoposti al test di ageing accelerato di tipo "dinamico" alla temperatura di 690 °C.

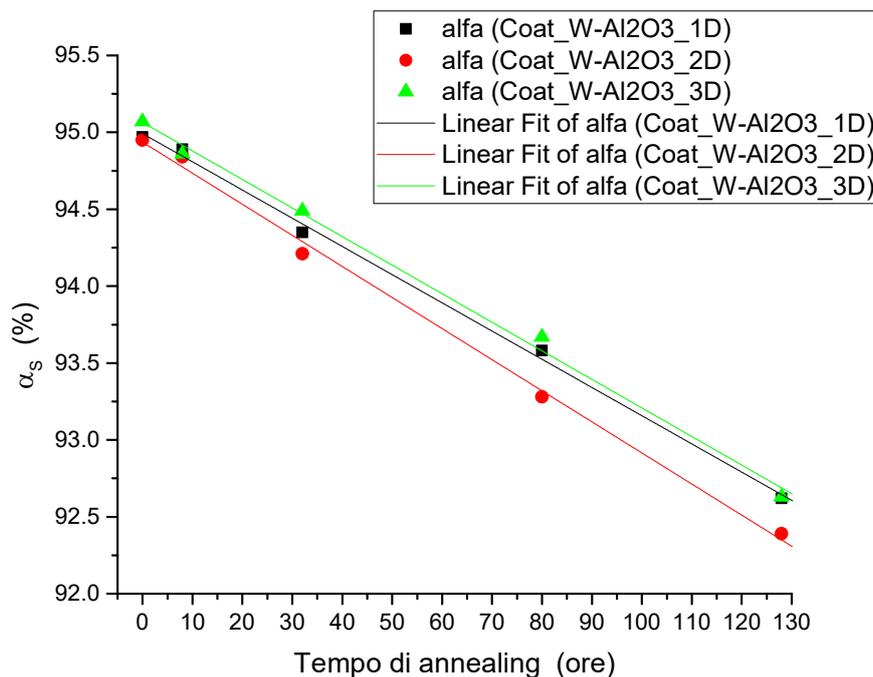


Figura 13. Variazione dell'assorbanza solare α_s in funzione del tempo di annealing dei tre campioni sottoposti ai test di ageing accelerati di tipo "dinamico" alla temperatura di 690 °C. Sono riportate le interpolazioni lineari per il calcolo del valore medio delle pendenze $\Delta\alpha_s/\Delta t$

Le stesse considerazioni fatte per i test di ageing accelerati di tipo "stazionario" valgono anche in tal caso, ovvero, la Figura 13 riporta solo le variazioni di α_s dovute ai fenomeni di degrado connessi alla temperatura "accelerata" di prova e non quelle registrate a seguito del primo ciclo termico che, anche qui, sono dovute ad assestamenti strutturali e chimico-fisici dei materiali [8].

L'andamento di α_s in funzione del tempo di annealing è stato valutato anche per i campioni sottoposti al test di ageing accelerato di tipo "dinamico" alle temperature di prova 650 e 610 °C.

La Tabella 7 riassume i valori medi di $\Delta\alpha_s/\Delta t$, calcolati, secondo la procedura descritta, per i tre campioni di rivestimento solare in analisi.

Tabella 7. Valori medi delle pendenze $\Delta\alpha_s/\Delta t$ calcolato per i tre campioni sottoposti ai test di ageing accelerati di tipo "dinamico" alle temperature di prova 690, 650 e 610 °C

Temperatura "accelerata"	Valore medio $\Delta\alpha_s/\Delta t$
690 °C	$1.90 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$
650 °C	$2.00 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$
610 °C	$3.10 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$

A partire dalle tre velocità di degrado calcolate alle tre differenti temperature accelerate (690, 650 e 610 °C), è stato possibile procedere al calcolo dell'energia di attivazione tramite il plot di Arrhenius come riportato in Figura 14, Plot di Arrhenius che riporta i valori $\Delta\alpha_s/\Delta t$ calcolati nei test di ageing accelerati di tipo "dinamico" alle tre temperature di prova di 690, 650 e 610 °C. Nel grafico è mostrata l'interpolazione lineare per la valutazione dell'energia di attivazione.

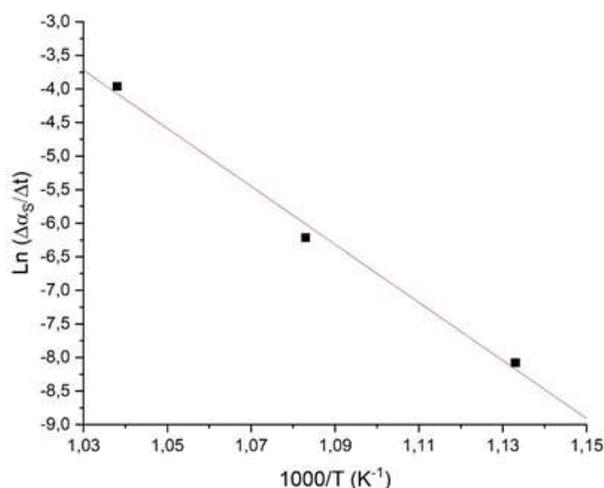


Figura 14. Plot di Arrhenius che riporta i valori $\Delta\alpha_s/\Delta t$ calcolati nei test di ageing accelerati di tipo "dinamico" alle tre temperature di prova di 690, 650 e 610 °C. Nel grafico è mostrata l'interpolazione lineare per la valutazione dell'energia di attivazione

Nota la pendenza dell'interpolazione lineare (E_a/R) è stato possibile calcolare il valore dell'energia di attivazione del processo più veloce di degrado, che è risultata pari a 359.2 kJ/mol. Tale valore è stato utilizzato per prevedere il degrado del rivestimento dopo 25 anni di servizio alla temperatura operativa di 550 °C. Il valore di degrado calcolato è risultato pari allo 0.67%, superiore rispetto a quello ottenuto nei test di ageing accelerati di tipo "stazionario", per cui vi sarebbe un addizionale degrado dei parametri fototermici causato dagli stress termici a cui è sottoposta la struttura del rivestimento durante i test di ageing accelerati di tipo "dinamico", e che questo addizionale degrado risulterebbe ancora modellabile mediante la legge di Arrhenius. Comunque, le conclusioni a cui si è giunti necessitano di ulteriori investigazioni considerato che i test di ageing accelerati di tipo "dinamico", così come organizzati in ENEA, sottopongono i campioni a trattamenti termici più lunghi rispetto a quelli di tipo "statico", non essendo compresi, nei tempi di annealing dei test di tipo "dinamico", né i tempi utili al raffreddamento dei campioni né quelli successivi di riscaldamento. Tuttavia, indipendentemente dal test di ageing accelerato a cui è sottoposto il rivestimento solare, le previsioni di degrado confermano il miglioramento della stabilità ottica

e chimico-strutturale del nuovo rivestimento solare rispetto a quello del tubo ricevitore ASE sviluppato per la temperatura operativa di 550 °C.

Riassumendo, il nuovo rivestimento presenta un miglioramento dell'emissività termica a 550 °C di circa mezzo punto percentuale rispetto a quella massima dichiarata per il rivestimento solare del tubo ricevitore ASE, mentre l'assorbanza solare non mostra alcun significativo miglioramento rispetto a quella minima dichiarata per il rivestimento del tubo ricevitore ASE. Malgrado quest'ultimo aspetto, la maggiore stabilità ottica e chimico-strutturale dei materiali a base di tungsteno e allumina impiegati per realizzare il nuovo rivestimento solare si traduce in un degrado dell'assorbanza solare del nuovo rivestimento pari allo 0.48% dopo 25 anni di servizio a 550 °C rispetto a un degrado dell'assorbanza solare del rivestimento del tubo ricevitore ASE pari a 1,65% nelle stesse condizioni operative.

In conclusione, si può affermare che le attività svolte nell'ambito delle linee LA.1.17 hanno permesso di sviluppare materiali e processi per realizzare rivestimenti solari per tubi ricevitori di tipo evacuato operanti a 550 °C con proprietà molto interessanti in termini di efficienza fototermica, stabilità ottica e chimico-strutturale. Questi rivestimenti presentano l'ulteriore vantaggio di essere realizzati con processi robusti ed efficienti e, quindi, particolarmente adatti per la produzione industriale. Di fatto, l'attività sperimentale appena descritta ha portato alla realizzazione di un prototipo di coating avanzato operante in vuoto fino a 550 °C, depositato su un tubo di acciaio con diametro esterno 70 mm, spessore di parete 3 mm e lunghezza 60 cm, come previsto da progetto.

2.5 Studio della stabilità del rivestimento solare per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 300 °C

Analogamente ai rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in vuoto, anche i rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria 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. Le stratificazioni sono sempre composte da uno strato con proprietà di alto assorbimento ottico nell'intervallo spettrale della radiazione solare e alta trasparenza nell'infrarosso, frapposto tra uno strato metallico con alta riflettanza ottica nell'intervallo spettrale della radiazione infrarossa e un multistrato formato prevalentemente da materiale ceramico che funge da antiriflesso.

In questo paragrafo è descritta l'attività sperimentale condotta per valutare la stabilità ottica e chimico-strutturale in aria alla temperatura di 300 °C del rivestimento solare sviluppato a base di CERMET di W-Al₂O₃ e riflettore infrarosso di W. Questi materiali, sviluppati nell'ambito dell'attività LA1.17 e testati in aria a 300 °C durante la linea d'attività LA1.18, hanno mostrato una buona stabilità ottica e chimico-strutturale proponendosi come ottimi candidati per realizzare rivestimenti solari per applicazioni in aria fino alla massima temperatura di esercizio di 300 °C. Trattandosi degli stessi materiali utilizzati per progettare e realizzare il rivestimento per un tubo ricevitore evacuato operante a 550 °C, questo stesso rivestimento è stato utilizzato per condurre test termici in aria alla temperatura di 300 °C. Pertanto, tre campioni dello stesso rivestimento depositati su substrati piani d'acciaio AISI 321 con finitura BA, con Ra < 0.3 µm e aventi dimensioni pari a 26 mm x 37.5 mm x 1 mm, sono stati sottoposti a una serie di trattamenti termici in aria a 300 °C mediante l'impiego di un forno programmabile LENTON mod. LTF 12/100/940. Sono stati condotti sette cicli di trattamento termico in aria alla temperatura di 300 °C per un totale di 60 giorni, con primo trattamento termico pari a 2 giorni, secondo 8 giorni e, dal terzo al settimo trattamento termico, la durata è stata sempre pari a 10 giorni. Le caratterizzazioni ottiche sono state effettuate sui campioni as-grown e sugli stessi campioni dopo ogni trattamento termico. Per ogni campione è stata misurata la riflettanza spettrale nell'intervallo UV-Vis-NIR 300 ÷ 2500 nm e nell'intervallo NIR-IR 1.5-16 µm. Attraverso tali misure sono stati, quindi, valutati i parametri fototermici α_s e ϵ_{th} . In Figura 15a e in Figura 15b sono mostrate, rispettivamente, le variazioni dell'assorbanza solare α_s e dell'emissività termica ϵ_{th} , in funzione del tempo di annealing, dei tre campioni sottoposti ai trattamenti termici in aria a 300 °C.

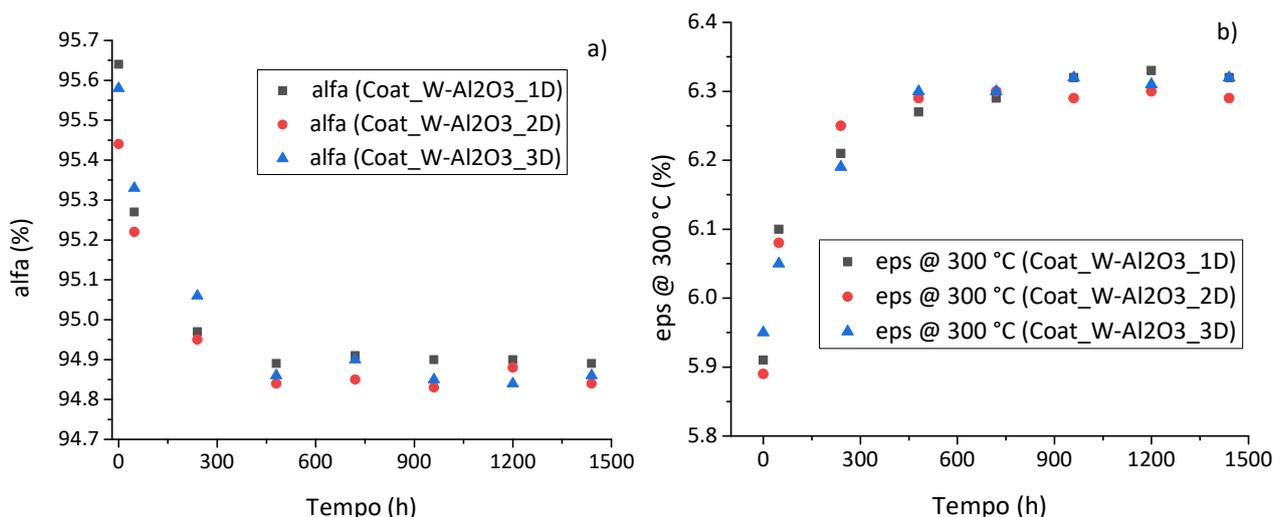


Figura 15. a) Variazione dell'assorbanza solare α_s in funzione del tempo di annealing dei tre campioni sottoposti ai trattamenti termici in aria a 300 °C; b) Variazione dell'emissività termica ϵ_{th} in funzione del tempo di annealing dei tre campioni sottoposti ai trattamenti termici in aria a 300 °C

Dalla Figura 15 risulta evidente che le variazioni più significative dell'assorbanza solare e dell'emissività emisferica avvengono durante i primi tre annealing. In questi primi 20 giorni, i fenomeni che concorrono

alla modifica dei parametri fototermici dei rivestimenti solari sono almeno due: l'ossidazione delle componenti metalliche dei CERMET dell'assorbitore solare e l'ossidazione della superficie del riflettore a infrarosso. Nel primo caso, l'ossidazione degli atomi di W (componente metallica all'interno del CERMET W-Al₂O₃) determina una riduzione del potere assorbente dei CERMET del rivestimento che si manifesta in una traslazione della curva di riflettanza verso valori più bassi della lunghezza d'onda, con conseguente diminuzione della lunghezza d'onda di cutoff della curva di riflettanza. Nel secondo caso, l'ossidazione degli atomi del riflettore a infrarosso si manifesta con un abbassamento della curva di riflettanza del rivestimento solare più evidente nella regione dell'infrarosso. Queste modifiche della curva di riflettanza durante i primi 20 giorni di trattamento termico determinano le variazioni dei parametri fototermici che si osservano in Figura 15. In particolare, come si può vedere dalla Figura 15a, l'assorbanza solare peggiora nei primi 20 giorni di trattamento termico perché, nell'intervallo spettrale in cui viene calcolata, pesano di più gli effetti dell'ossidazione delle componenti metalliche del CERMET, il che comporta una traslazione della curva di riflettanza verso valori più bassi della lunghezza d'onda con conseguente riduzione della regione spettrale utile per assorbire la radiazione solare. Diversamente, sia la diminuzione della lunghezza d'onda di cutoff sia l'abbassamento della curva di riflettanza nella regione dell'IR concorrono, seppure in maniera diversa, a determinare il valore dell'emissività termica. Di fatto, mentre la diminuzione della lunghezza d'onda di cutoff riduce la regione di emissione del corpo nero a 300 °C, con conseguente miglioramento dell'emissività termica, l'abbassamento della curva di riflettanza nella regione dell'IR produce un aumento dell'emissione del corpo nero a 300 °C, con conseguente peggioramento dell'emissività termica. Come si può osservare dalla Figura 15b, l'emissività termica tende a peggiorare durante i primi 20 giorni di trattamento termico, per cui, ai fini del calcolo dell'emissività termica, la modifica più significativa della curva di riflettanza è quella causata dall'ossidazione della superficie del riflettore a infrarosso. La Figura 15 mostra inoltre che, dopo un primo periodo di assestamento caratterizzato da variazioni di piccola entità dei parametri fototermici, il rivestimento si stabilizza. Pertanto, l'ossidazione degli strati CERMET e del riflettore a infrarosso, che avviene nella prima fase di assestamento, ha come effetto quello di passivare le componenti metalliche del rivestimento solare che risultano così protette da future diffusioni dell'ossigeno. L'attività sperimentale è proseguita valutando la stabilità ottica e chimico-strutturale del rivestimento solare a base di CERMET di allumina e tungsteno e riflettore infrarosso di tungsteno in aria a temperature di esercizio superiori ai 300 °C. Nella fattispecie, lo stesso rivestimento solare sviluppato per i 550 °C in vuoto è stato sottoposto a trattamenti termici in aria alla temperatura di 350 °C utilizzando il forno programmabile CARBOLITE mod. GHA 12-900. All'atto della stesura del presente documento, il campione aveva completato 8 trattamenti termici per complessivi 70 giorni di test a 350 °C in aria. L'analisi dei risultati, qui non riportati, ha mostrato che le variazioni più significative dell'assorbanza solare e dell'emissività emisferica sono avvenute nei primi 30 giorni di test. Nei successivi 40 giorni di test i parametri fototermici hanno continuato a degradarsi, anche se molto lentamente, per cui il rivestimento solare non può essere ancora considerato stabilizzato. Pertanto, tempi più lunghi di analisi risultano necessari al fine di stabilire se le proprietà ottiche e chimico-strutturali del rivestimento solare in oggetto tendono o meno a una stabilizzazione.

In conclusione, si può affermare che le attività svolte nell'ambito delle prime due annualità di progetto hanno permesso di sviluppare materiali e processi per realizzare rivestimenti solari per tubi ricevitori in aria fino alla massima temperatura di esercizio di 300 °C con proprietà molto interessanti in termini di efficienza fototermica, stabilità ottica e chimico-strutturale. Questi rivestimenti presentano l'ulteriore vantaggio di essere realizzati con processi robusti ed efficienti e, quindi, particolarmente adatti per la produzione industriale.

2.6 I materiali del rivestimento spettralmente selettivo operante in aria alla temperatura di 500 °C

La procedura messa a punto dai ricercatori ENEA per realizzare rivestimenti solari spettralmente selettivi operanti in aria a 500 °C ha previsto una prima fase mediante la quale sono stati depositati e caratterizzati otticamente i diversi strati che compongono il rivestimento solare (vedi rapporto tecnico dal titolo "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" e rapporto tecnico dal titolo "Processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, di materiali CERMET da impiegare in coating solari innovativi per massimizzare le prestazioni fototermiche e minimizzare il degrado in aria nel range di temperatura 300-500 °C"). Anche la stratificazione del rivestimento spettralmente selettivo operante in aria alla temperatura di 500 °C è composta da uno strato con proprietà di alto assorbimento ottico nell'intervallo spettrale della radiazione solare e alta trasparenza nell'infrarosso, frapposto tra uno strato metallico con alta riflettanza ottica nell'intervallo spettrale della radiazione infrarossa e un multistrato formato prevalentemente da materiale ceramico che funge da antiriflesso. La deposizione dei singoli strati del rivestimento solare è stata effettuata mediante l'impianto di sputtering "ENEA-2" descritto in dettaglio nel rapporto tecnico della prima annualità del progetto [2].

A causa delle alte temperature in gioco e della presenza di atmosfera ossidante è stato necessario optare, in qualità di strato metallico ad alta riflettanza nell'infrarosso, per una lega auto-passivante a base di tungsteno-cromo-titanio depositata direttamente su un substrato di acciaio, per le caratterizzazioni ottiche, e su un substrato di vetro per la misura dello spessore. Il substrato di acciaio impiegato per depositare la suddetta lega è sempre rappresentato da un acciaio AISI 321 con finitura BA e con $Ra < 0.3 \mu\text{m}$; analogamente, il substrato di vetro utilizzato è un Corning Eagle XG. Il processo di deposizione del tungsteno-cromo-titanio è stato messo a punto nell'ambito della linea di attività LA1.18. I punti salienti di questo processo sono descritti brevemente di seguito.

Le deposizioni dei campioni a base di WCrTi sono state effettuate a partire da un target costituito da una lega con la seguente composizione in peso: W 80%, Cr 18%, Ti 2%. Tutti i substrati sono stati sottoposti a processi di pretrattamento del tipo plasma ionico, riscaldamento e plasma elettronico per gli stessi motivi già evidenziati nei precedenti paragrafi in fase di deposizione del riflettore a infrarosso di tungsteno. Tutti i parametri di processo dei tre pretrattamenti sono riportati nel rapporto tecnico della linea di attività LA1.18.

Terminata la fase dei pretrattamenti, i substrati sono stati trasferiti nella camera di processo per depositare il film di tungsteno-cromo-titanio. Nella fattispecie, questi i film sono stati depositati impiegando uno solo dei due catodi del Dual Magnetron che equipaggiano l'impianto "ENEA-2" e alimentando detto elettrodo con un generatore DC impulsivo. I parametri di processo ottimizzati che hanno consentito di ottenere film sottili di tungsteno-cromo-titanio caratterizzati da alti valori di riflettanza nella regione dell'infrarosso sono riportati nel rapporto tecnico della linea di attività LA1.18. La stima dell'indice di rifrazione e del coefficiente d'estinzione del materiale realizzato è stata effettuata mediante la tecnica ellissometrica utilizzando l'ellissometro spettroscopico già in precedenza menzionato. La Figura 16a e la Figura 16b mostrano, rispettivamente, gli andamenti di n e k del riflettore a infrarosso di tungsteno-cromo-titanio.

I processi di deposizione dei CERMET a base di allumina e tungsteno-cromo-titanio ($\text{WCrTi-Al}_2\text{O}_3$) da impiegare in qualità di assorbitori solari nei rivestimenti spettralmente selettivi operativi in aria a 500 °C sono stati sviluppati nella terza annualità di progetto del PTR 2019-2021. Mediante questi processi ad alta velocità di deposizione sono stati messi a punto quattro CERMET. La tecnica utilizzata per depositare la componente ceramica dei CERMET è stata quella dello sputtering MF reattivo in regime di transizione con controllo del processo mediante sistema PEM mentre la componente metallica dei CERMET è stata depositata in simultanea con la tecnica dello sputtering DC impulsivo. Nella fattispecie, è stata applicata una potenza fissa ai target di alluminio per depositare la componente ceramica e una potenza variabile al target di tungsteno-cromo-titanio per depositare la componente metallica. La potenza applicata al target di alluminio è stata pari a 1000 W mentre le quattro potenze scelte per depositare il tungsteno-cromo-titanio

sono state 300 W, 800 W, 1200 W e 1800 W. Per completezza di informazioni, in Tabella 8 sono riassunti i parametri di processo utilizzati per depositare i quattro CERMET. I suddetti campioni sono stati depositati su substrati di vetro Corning Eagle XG e caratterizzati otticamente nella regione dell'UV-Vis-NIR mediante le misure di riflettanza e trasmittanza. A partire da queste misure, noti gli spessori, sono stati valutati i parametri ottici n e k mediante la tecnica dell'inversione spettrofotometrica. Nella Figura 17a e nella Figura 17b sono mostrati, rispettivamente, gli andamenti di n e k dei quattro CERMET nell'intervallo di lunghezza d'onda 300 - 2500 nm.

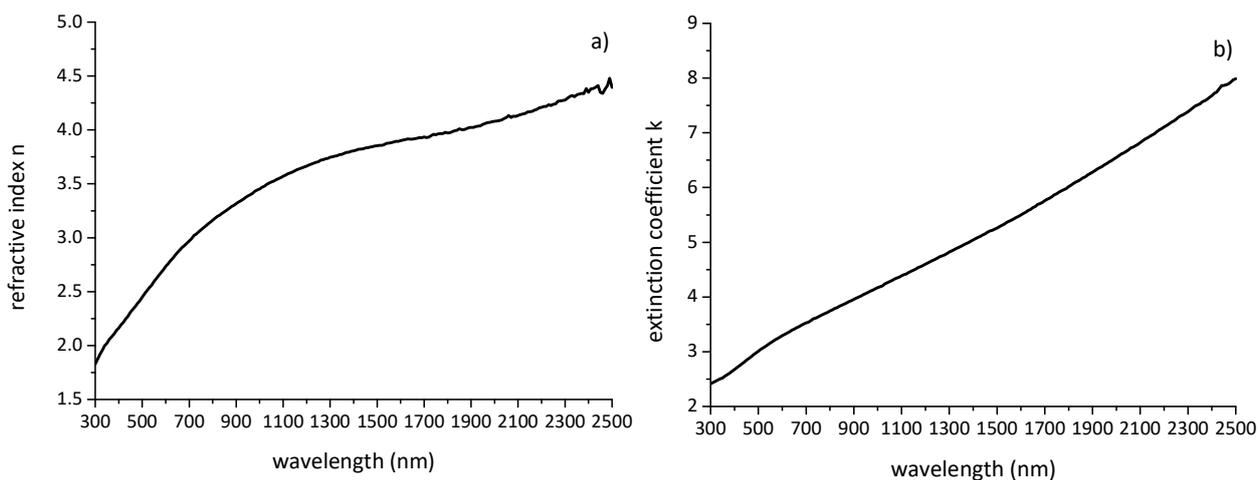


Figura 16. Parametri ottici del film di tungsteno-cromo-titanio da utilizzare come riflettore a infrarosso in un rivestimento solare operante in aria a 500 °C: a) indice di rifrazione, b) coefficiente di estinzione

Tabella 8. Parametri di processo per depositare i CERMET di WCrTi-Al₂O₃ da utilizzare per realizzare l'assorbitore solare di un rivestimento operante in aria a 500 °C

Sigla campione	WCrTi-Al ₂ O ₃ _01	WCrTi-Al ₂ O ₃ _02	WCrTi-Al ₂ O ₃ _03	WCrTi-Al ₂ O ₃ _04
Flusso Ar (sccm)	400	400	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	O ₂ PEM	O ₂ PEM	O ₂ PEM	O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10	~10	~10
Alimentazione Al (W)	1000	1000	1000	1000
Alimentazione WCrTi (W)	300	800	1200	1800
Velocità di scansione (mm/min)	1000	1000	1000	1000
Velocità di rotazione (rpm)	20	20	20	20
Intervallo di scansione (mm)	3450÷2480	3450÷2480	3450÷2480	3450÷2480
Numero oscillazioni	20	16	8	4
Intensità riga spettrale Al (Cts)	35000	35000	34000	33000
Velocità di deposizione (Å/pass)	54	90	99	124

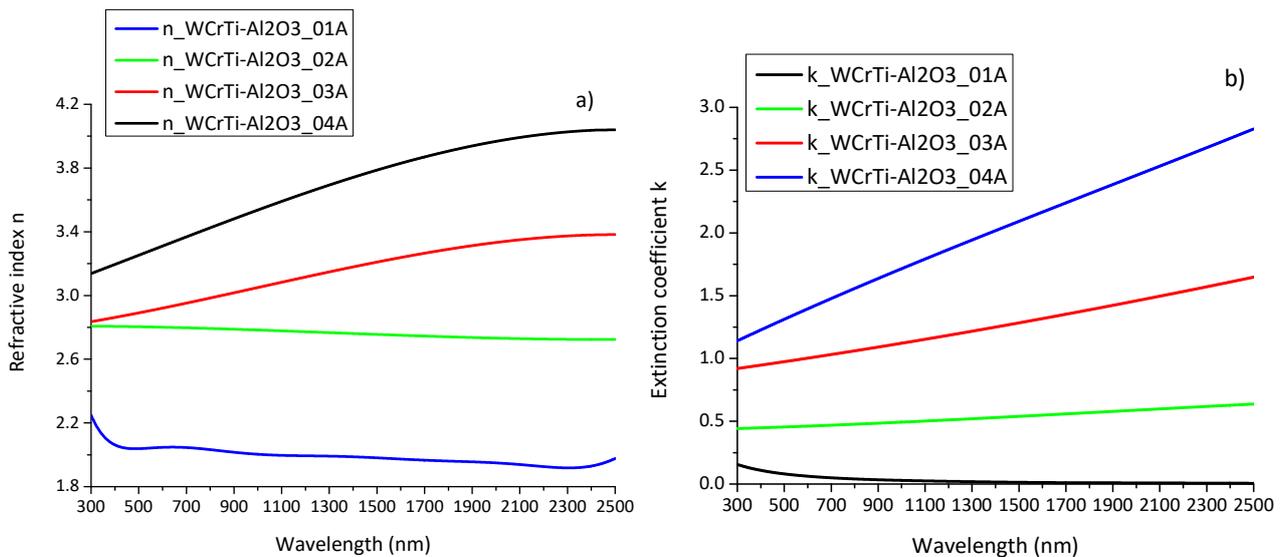


Figura 17. Parametri ottici dei CERMET di WCrTi-Al₂O₃ da utilizzare per realizzare l'assorbitore solare di un rivestimento operante in aria a 500 °C: a) indice di rifrazione, b) coefficiente di estinzione

Nella terza annualità di progetto del PTR 2019-2021, la messa a punto dei CERMET di WCrTi-Al₂O₃ ha richiesto la propedeutica messa a punto del processo per la deposizione dell'allumina, materiale utilizzato sia come componente ceramica dei CERMET che come antiriflesso nel rivestimento solare operante in aria a 500 °C. Il processo di fabbricazione sviluppato è caratterizzato da un'alta velocità di deposizione, ottenuta utilizzando la tecnica dello sputtering MF reattivo in regime di transizione con controllo del processo mediante sistema PEM. Una potenza di alimentazione MF di 1000 W è stata applicata al catodo Dual Magnetron su cui sono montati i due target di alluminio lunghi 50.8 mm e larghi 381 mm. La pressione di processo è stata fissata intorno ai 10 µbar ed è stata ottenuta immettendo in camera di processo un flusso complessivo di 400 sccm di Ar mediante i distributori di gas montati sia intorno al catodo Dual Magnetron dell'alluminio (200 sccm), sia mediante i distributori montati sul lato opposto (200 sccm). Con questi parametri di processo è stata acquisita la curva d'isteresi ed è stato scelto il punto di lavoro in corrispondenza del quale è stata effettuata la deposizione dell'allumina con le caratteristiche ottiche desiderate. È stato quindi simulato un processo di deposizione facendo oscillare il carrello con una velocità pari a 1000 mm tra la posizione 3450 mm, in cui lo schermo "bandiera" di sinistra del carrello copre i target di Al, e la posizione 2480 mm, in cui lo schermo "bandiera" di destra del carrello copre i target di Al. In queste condizioni una buona stabilità di processo è stata ottenuta agendo opportunamente sui parametri PID del sistema di controllo PEM. In Tabella 9 sono riportati i parametri di processo utilizzati per depositare, su un substrato di vetro Corning Eagle XG, l'Al₂O₃ del filtro antiriflesso.

Tabella 9. Parametri di processo per depositare l'Al₂O₃ del filtro antiriflesso

Parametri Processo	Al ₂ O ₃
Flusso Ar (sccm)	400
Flusso O ₂ (sccm)	O ₂ PEM
Pressione di Processo (µbar)	~10
Alimentazione Al (W)	1000
Velocità di scansione (mm/min)	1000
Velocità di rotazione (rpm)	60
Intervallo di scansione (mm)	3450÷2480
Intensità riga spettrale Al (Cts)	40000
Velocità di deposizione (Å/pass)	27.2

Come si può vedere dalla Tabella 9, l'unico parametro di processo diverso rispetto a quelli utilizzati per realizzare l'allumina dei CERMET a base di $WCrTi-Al_2O_3$ è rappresentato dalla velocità di rotazione del tubo porta-substrati, scelta pari a 60 rpm perché quella tipicamente utilizzata nei processi di deposizioni sviluppati in ENEA per realizzare i materiali ceramici. È opportuno evidenziare che, la bassa velocità di rotazione (20 rpm) è risultata strettamente necessaria solo per realizzare i CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$ (vedi rapporto tecnico dal titolo "Processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, di materiali CERMET da impiegare in coating solari innovativi per massimizzare le prestazioni fototermiche e minimizzare il degrado in aria nel range di temperatura 300-500 °C").

Lo spessore del campione di Al_2O_3 depositato con i parametri di processo riportati in Tabella 9 è stato pari a 150 nm. Questo campione è stato caratterizzato otticamente nella regione dell'UV-Vis-NIR mediante le misure di riflettanza e trasmittanza e, noto lo spessore, sono stati valutati i parametri ottici n e k mediante la tecnica dell'inversione spettrofotometrica. L'andamento di n in funzione della lunghezza d'onda è riportato in Figura 18 mentre il coefficiente di estinzione può essere considerato nullo in tutto l'intervallo di lunghezza d'onda 300 - 2500 nm.

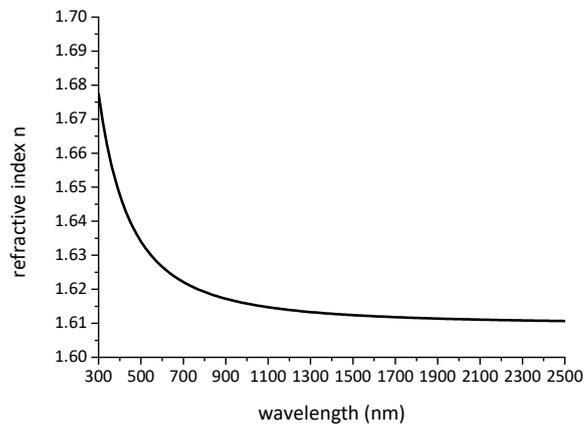


Figura 18. Indice di rifrazione n dell' Al_2O_3 da utilizzare come materiale ceramico nel filtro antiriflesso di un rivestimento solare operante in aria a 500 °C

2.7 Progettazione e realizzazione di un rivestimento solare per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500 °C

In questo paragrafo è descritta l'attività sperimentale condotta per progettare e realizzare un rivestimento solare per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500 °C impiegando i materiali riportati nel paragrafo 2.6. Nella fattispecie, le informazioni riguardanti gli indici di rifrazione complessi e le velocità di deposizione dei singoli materiali sviluppati sono raccolte in un database per essere utilizzate nella fase di progettazione del rivestimento. Come già ricordato nel paragrafo 2.3, la procedura sviluppata in ENEA [1] prevede due fasi: una prima in cui viene utilizzato un programma di progettazione ottica implementato da ENEA in ambiente MATLAB che consente di simulare la curva di riflettanza di strutture composte da un riflettore metallico, da un multistrato assorbitore CERMET dal profilo metallico variabile di tipo graded, e da un filtro antiriflesso formato al massimo da due materiali. L'obiettivo finale di questo programma di simulazione è quello di individuare il profilo graded più adatto per lo strato assorbitore in modo da soddisfare i requisiti di progetto. Definito lo strato dell'assorbitore solare, la seconda fase consiste nell'impiego del programma commerciale di progettazione ottica Macleod per affinare la struttura del rivestimento solare.

Prima di partire con la progettazione ottica sono stati fissati i parametri fototermici del rivestimento solare scegliendo un valore dell'assorbanza solare (α_s) maggiore del 94% e un'emissività termica (ε_{th}), alla temperatura operativa di 500 °C, minore del 20%. Questi valori rappresentano un target di tutto rispetto per il rivestimento solare da realizzare, soprattutto alla luce delle proprietà ottiche esibite dai materiali impiegati per realizzare il rivestimento solare in oggetto.

Individuati i parametri fototermici del rivestimento, è stata avviata la progettazione ottica e la successiva realizzazione del rivestimento: in questa fase sono stati progettati una serie di rivestimenti che verificavano la specifica sull'assorbanza solare e, tra questi, è stato scelto, per essere realizzato, quello che potenzialmente aveva la più bassa emissività termica. Il progetto ottico è stato quindi trasformato in una ricetta di deposizione per l'impianto di sputtering "ENEA-2" ed è stato fabbricato il rivestimento su un substrato di acciaio AISI 321 con finitura BA e con $Ra < 0.3 \mu m$. Tale rivestimento è stato quindi caratterizzato otticamente al fine di stimarne i relativi parametri fototermici. Ancora una volta si precisa che, laddove i parametri fototermici valutati verificano le specifiche di progetto, è possibile considerare conclusa la procedura di realizzazione del rivestimento; in caso contrario, è necessario intervenire ulteriormente sul progetto ottico fino a ottenere la ricetta che consenta di fabbricare il rivestimento con parametri fototermici secondo specifica. In Tabella 10 è riportato il progetto ottico utilizzato per realizzare il rivestimento ottimizzato per i 500 °C. Come si può osservare, l'assorbitore solare è formato da 7 strati CERMET realizzati con potenza applicata al target di WCrTi decrescente da 1200 W a 300 W a partire dal primo strato CERMET depositato sul riflettore a IR di WCrTi. In Figura 19 è mostrata la curva di riflettanza del rivestimento realizzato che presenta un'assorbanza solare pari a 94.11% e un'emissività termica, a 500 °C, pari a 19.25%.

Tabella 10. Progetto ottico del rivestimento solare sviluppato per applicazioni in aria a 500 °C

N° strato	Sigla Materiale	Spessore (nm)	N° dondolamenti
1	Al ₂ O ₃	65.3	24
2	C300W	21.6	4
3	C500W	7.2	1
4	C800W	9.0	1
5	C900W	9.3	1
6	C1000W	9.5	1
7	C1100W	9.7	1
8	C1200W	19.8	2
9	WCrTi	500	56

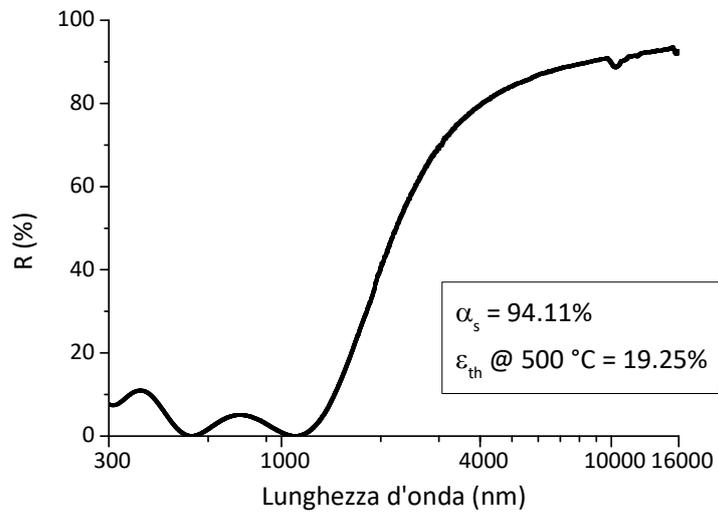


Figura 19. Riflettanza del rivestimento solare realizzato per operare in aria a 500 °C

2.8 Studio della stabilità del rivestimento solare per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500 °C

In questo paragrafo è descritta l'attività sperimentale condotta per valutare la stabilità ottica e chimico-strutturale in aria alla temperatura di 500 °C di un rivestimento solare a base di CERMET di WCrTi-Al₂O₃ e riflettore infrarosso di WCrTi. Questi materiali, sviluppati nell'ambito delle linee di attività LA1.18 e LA1.19, hanno mostrato una buona stabilità ottica e chimico-strutturale proponendosi come ottimi candidati per la realizzazione di rivestimenti solari per applicazioni in aria fino alla massima temperatura di esercizio di 500 °C. Lo studio sulla stabilità ottica e chimico-strutturale è stato condotto sottoponendo tre campioni dello stesso rivestimento, depositati su substrati piani di acciaio AISI 321 con finitura BA, Ra < 0.3 μm e dimensioni 26 mm x 37.5 mm x 1 mm, a una serie di trattamenti termici in aria a 500 °C mediante l'impiego di un forno programmabile LENTON mod. LTF 12/100/940. Sono stati condotti sette cicli termici in aria alla temperatura di 500 °C per un totale di 60 giorni, con primo trattamento termico pari a 2 giorni, secondo 8 giorni e, dal terzo al settimo trattamento termico, la durata è stata sempre pari a 10 giorni. Le caratterizzazioni ottiche sono state effettuate sui campioni as-grown e sugli stessi campioni al termine di ogni trattamento termico. Per ogni campione è stata misurata la riflettanza spettrale nell'intervallo UV-Vis-NIR 300 ÷ 2500 nm e nell'intervallo NIR-IR 1.5-16 μm. Attraverso tali misure sono stati, quindi, valutati i parametri fototermici α_s e ϵ_{th} . In Figura 20a e in Figura 20b sono mostrate, rispettivamente, le variazioni dell'assorbanza solare α_s e dell'emissività termica ϵ_{th} , in funzione del tempo di annealing, dei tre campioni sottoposti ai trattamenti termici in aria a 500 °C.

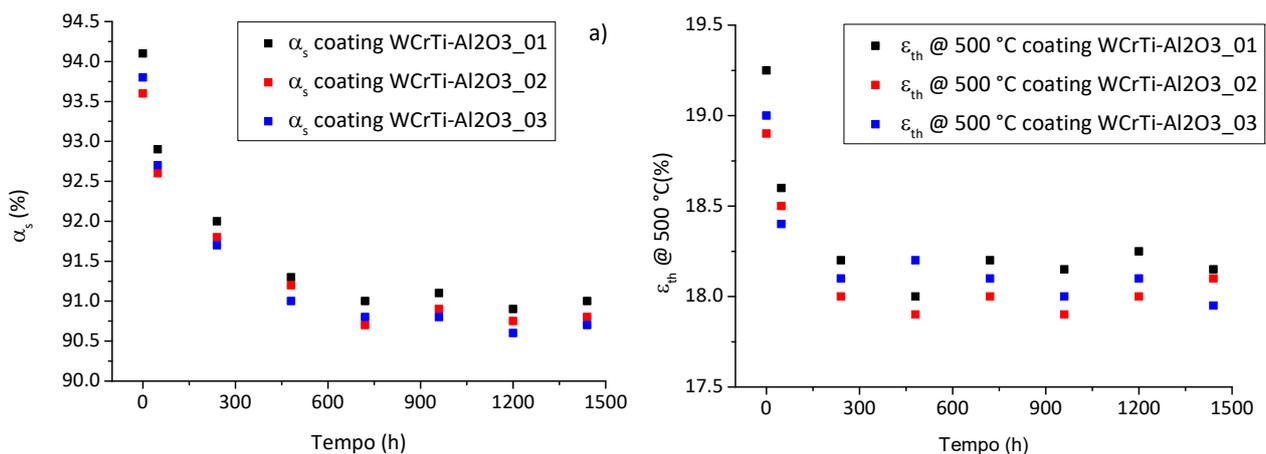


Figura 20. a) Variazione dell'assorbanza solare α_s in funzione del tempo di annealing dei tre campioni sottoposti ai trattamenti termici in aria a 500 °C; b) Variazione dell'emissività termica ϵ_{th} @ 500 °C in funzione del tempo di annealing dei tre campioni sottoposti ai trattamenti termici in aria a 500 °C

Dall'analisi della Figura 20 emerge chiaramente che esiste un primo periodo, della durata di circa 30 giorni, durante il quale i tre rivestimenti presentano una significativa variazione dei parametri fototermici. In questo intervallo temporale, i fenomeni che concorrono a modificare i parametri fototermici dei rivestimenti solari sono almeno due: l'ossidazione delle componenti metalliche dei CERMET dell'assorbitore solare e l'ossidazione della superficie del riflettore a infrarosso. Nel primo caso, così come avviene nei singoli strati di materiale CERMET di WCrTi-Al₂O₃ (vedi rapporto tecnico dal titolo "Processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, di materiali CERMET da impiegare in rivestimenti solari innovativi per massimizzare le prestazioni fototermiche e minimizzare il degrado in aria nel range di temperatura 300-500 °C"), si può ragionevolmente ipotizzare che si ossidino prevalentemente gli atomi metallici di Cr, che danno luogo alla formazione dell'ossido protettivo, assieme a tutti gli altri metalli che non riescono a formare, intorno ai cluster di WCrTi, uno strato di ossido protettivo. Questo fenomeno determina una riduzione del potere assorbente dei CERMET del rivestimento che si manifesta in una traslazione della curva di riflettanza verso valori più bassi della lunghezza d'onda con conseguente diminuzione della lunghezza d'onda di cutoff della curva di riflettanza. Il secondo fenomeno produce

l'ossidazione del riflettore a infrarosso, i cui effetti si manifestano prevalentemente nella regione dell'IR dove si può osservare un abbassamento della curva di riflettanza del rivestimento solare. Queste modifiche della curva di riflettanza durante il primo periodo di trattamento determinano le variazioni dei parametri fototermici che si osservano in Figura 20. In particolare, come si può vedere dalla Figura 20a, l'assorbanza solare peggiora significativamente nei primi 30 giorni di trattamento termico perché, nell'intervallo spettrale in cui viene calcolata, pesano di più gli effetti dell'ossidazione delle componenti metalliche del CERMET che comportano una traslazione della curva di riflettanza verso valori più bassi della lunghezza d'onda, con conseguente riduzione della regione spettrale utile per assorbire la radiazione solare. Diversamente, sia la diminuzione della lunghezza d'onda di cutoff sia l'abbassamento della curva di riflettanza nella regione dell'IR concorrono, seppure in maniera diversa, a determinare il valore dell'emissività termica. Di fatto, mentre la diminuzione della lunghezza d'onda di cutoff riduce la regione di emissione del corpo nero a 500 °C, con conseguente miglioramento dell'emissività termica, l'abbassamento della curva di riflettanza nella regione dell'IR produce un aumento dell'emissione del corpo nero a 500 °C, con conseguente peggioramento dell'emissività termica. Come si può osservare dalla Figura 20b, l'emissività termica tende a migliorare durante i primi 30 giorni di trattamento termico, per cui, ai fini del calcolo dell'emissività termica, la modifica più significativa della curva di riflettanza è quella causata dall'ossidazione delle componenti metalliche del CERMET. Come si può osservare dalla Figura 20, dopo una prima fase di assestamento dei parametri fototermici, caratterizzata da variazioni importanti soprattutto da parte dell'assorbanza solare, il rivestimento si stabilizza non mostrando più alcuna variazione significativa di questi parametri. Pertanto, l'ossidazione degli strati CERMET e del riflettore a infrarosso, che avviene nella prima fase di assestamento, ha come effetto quello di passivare le componenti metalliche del rivestimento solare che risultano così protette da future diffusioni dell'ossigeno. Un'ultima osservazione da fare riguarda il valore dell'assorbanza solare che, dopo la fase di assestamento, risulta molto più basso rispetto a quello fissato da progetto. Pertanto, se si vuole realizzare un rivestimento che abbia in condizioni operative un'assorbanza solare pari a quella di progetto, è necessario progettare il rivestimento partendo da un valore dell'assorbanza solare più alto rispetto a quello di progetto, in modo da compensare il successivo degrado durante la fase di assestamento.

Infine, alla luce dell'esito positivo delle prove di stabilità termica condotte a 500 °C, ne consegue che questi rivestimenti possono essere efficacemente impiegati in aria anche a temperature più basse, nell'intervallo di temperatura 300-500 °C, in quanto ne è garantita la stabilità ottica e chimico-strutturale. Infatti, i processi ossidativi a temperature inferiori ai 500 °C sono caratterizzati da cinetiche meno spinte, quindi, i rivestimenti solari presentano una stabilità ottica e chimico-strutturale confrontabile, se non maggiore, rispetto a quella mostrata a 500 °C.

In conclusione, si può affermare che le attività svolte nell'ambito del presente progetto hanno permesso di sviluppare materiali e processi per realizzare rivestimenti solari per tubi ricevitori in aria fino alla massima temperatura di esercizio di 500 °C con proprietà molto interessanti in termini di efficienza fototermica, stabilità ottica e chimico-strutturale. Questi rivestimenti presentano l'ulteriore vantaggio di essere realizzati con processi robusti ed efficienti e, quindi, particolarmente adatti per la produzione industriale. Di fatto, l'attività sperimentale appena descritta ha portato alla realizzazione di un prototipo di coating avanzato operante in aria fino a 500 °C, depositato su un tubo di acciaio con diametro esterno 70 mm, spessore di parete 2 mm e lunghezza 60 cm, come previsto da progetto.

3. Conclusioni

Come previsto dalla terza annualità del PTR 2019-2021 del progetto, l'attività di ricerca descritta nel presente rapporto tecnico ha riguardato la realizzazione, mediante processi di interesse industriale, di un rivestimento per tubi ricevitori solari di tipo evacuato per una temperatura operativa di 550 °C, e di un rivestimento per tubi ricevitori solari per applicazioni in aria nell'intervallo di temperatura 300-500 °C. La realizzazione dei nuovi rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in vuoto e in aria è stata preceduta da attività di progetto finalizzate allo sviluppo di materiali, e dei relativi processi di fabbricazione, ritenuti più idonei, sia per caratteristiche ottiche che di stabilità chimico-strutturali, alla realizzazione dei nuovi rivestimenti solari. In particolare, la linea di attività LA1.17 (prima annualità di progetto) ha avuto l'obiettivo di sviluppare materiali caratterizzati da elevata stabilità chimico-strutturale in vuoto ad alta temperatura (550 °C) e fabbricabili mediante processi di interesse industriale (robusti, ripetibili e ad alta velocità di deposizione). A tal proposito è stato condotto un lavoro di ricerca mirato alla realizzazione di materiali nanocompositi ceramico-metallici (CERMET) a base di allumina (Al_2O_3) e tungsteno (W) stabili ad alta temperatura in vuoto che potessero, da un lato, svolgere una efficiente funzione barriera rispetto ai fenomeni diffusivi elementari e, dall'altro, risultare stabili strutturalmente alle alte temperature in vuoto. L'allumina è stata individuata quale materiale ceramico particolarmente interessante per le applicazioni suddette grazie alla sua eccellente stabilità chimico-strutturale. Tale ceramica è stata realizzata attraverso l'efficace implementazione della tecnica di deposizione dello sputtering reattivo "Dual Magnetron" con alimentazione MF in regime di transizione e con controllo del processo mediante sistema PEM. Il processo sviluppato è risultato ripetibile e ha consentito la realizzazione di materiali ceramici di ottima qualità e con una elevata velocità di deposizione, circa 16 volte maggiore rispetto a quella ottenibile mediante sputtering in regime di saturazione, processo tecnologicamente più semplice e più robusto. L'attività condotta sull'allumina è risultata propedeutica per la successiva campagna sperimentale rivolta alla realizzazione di materiali CERMET a base di allumina e tungsteno (W- Al_2O_3), da impiegare in qualità di assorbitori nel rivestimento solare. La realizzazione di questi materiali è avvenuta mediante lo sviluppo e la messa a punto della tecnica del co-sputtering reattivo in regime di transizione, attraverso cui è stato possibile depositare simultaneamente la componente ceramica e quella metallica del CERMET ad alta velocità. In particolare, è stata impiegata la tecnica dello sputtering reattivo "Dual Magnetron" con alimentazione MF in regime di transizione per depositare Al_2O_3 (componente ceramica del CERMET) e la tecnica dello sputtering "Standard Magnetron" con alimentazione DC impulsiva per depositare il W (componente metallica del CERMET). I materiali realizzati sono stati valutati da un punto di vista della stabilità ottica e chimico-strutturale mediante trattamenti termici in vuoto alla temperatura di 600 °C. I risultati delle sperimentazioni hanno evidenziato l'ottima stabilità termica dei materiali prodotti mediante i processi di deposizione ottimizzati, indicando il loro possibile utilizzo sia come strati dell'antiriflesso sia come strati dell'assorbitore solare nei rivestimenti per ricevitori evacuati operanti in vuoto alla temperatura di 550 °C.

Lo studio condotto durante la seconda annualità di progetto, nell'ambito della linea di attività LA1.18, ha visto lo 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 a essere utilizzati come riflettore metallico a infrarosso del rivestimento solare; particolare attenzione è stata rivolta alla messa a punto del relativo processo di fabbricazione 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 rivestimento solare ad alta temperatura. Sono state prese in considerazione due tipologie di materiali in funzione della temperatura di applicazione: la lega metallica ternaria auto-passivante a base di WCrTi, 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 300 °C. Entrambi i materiali sono stati realizzati mediante la messa a punto di processi di fabbricazione di tipo sputtering DC impulsivo ad alta velocità di deposizione, atti a garantire elevata qualità del riflettore IR. 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. A tal proposito, 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, mediante processo di co-sputtering reattivo ad alta velocità di deposizione. Sia i materiali utilizzabili come riflettori a infrarosso (WCrTi e W) che 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 diverse temperature, al fine di valutare la loro stabilità ottica e chimico-strutturale. Le sperimentazioni eseguite hanno permesso di verificare l'effettiva resistenza all'ossidazione dei materiali e quindi di definire, in un primo caso, l'impiego della lega ternaria WCrTi come riflettore IR all'interno di un rivestimento solare per applicazioni in aria fino alla temperatura di 500 °C e, in un secondo caso, definire l'utilizzo del W come riflettore IR per applicazioni in aria fino alla temperatura di 300 °C. Infine le stesse sperimentazioni hanno permesso di definire l'impiego dei materiali CERMET $W-Al_2O_3$ come strati assorbitori di un rivestimento solare operante in aria fino alla temperatura di 300 °C.

Al termine della seconda annualità di progetto restava, quindi, ancora da definire e realizzare i materiali da utilizzare come strato assorbitore di un rivestimento solare operante in aria a temperature superiori ai 300 °C, ovvero fino a 500 °C. Ciò ha rappresentato il primo obiettivo perseguito nel corso della linea di attività LA1.19. In particolare, mutuando l'esperienza acquisita nelle due precedenti annualità di progetto, sono stati sviluppati processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, di materiali CERMET con componente ceramica a base di ossidi (Al_2O_3) e componente metallica a base di leghe metalliche auto-passivanti (WCrTi). Gli stessi sono stati realizzati mediante la messa a punto della tecnica del co-sputtering reattivo in regime di transizione impiegando, in particolare, lo sputtering reattivo "Dual Magnetron" con alimentazione MF in regime di transizione per depositare Al_2O_3 e lo sputtering "Standard Magnetron" con alimentazione DC impulsiva per depositare la lega WCrTi. I materiali così realizzati sono stati caratterizzati da un punto di vista ottico e chimico-strutturale e, quindi, sottoposti a test termici in aria a 500 °C al fine di valutare la loro fattibilità di impiego in qualità di strati assorbitori in rivestimenti solari per le applicazioni nelle suddette condizioni operative.

Le attività di ricerca e sviluppo appena citate hanno permesso di progettare e fabbricare, mediante processi di interesse industriale, un rivestimento per tubi ricevitori solari di tipo evacuato per una temperatura operativa di 550 °C e un rivestimento per tubi ricevitori solari per applicazioni in aria nell'intervallo di temperatura 300-500 °C.

Il primo rivestimento progettato e realizzato è stato quello per un tubo ricevitore operante in vuoto alla temperatura di 550 °C. I materiali utilizzati per realizzare il rivestimento solare sono stati il W, in qualità di riflettore IR, un multistrato CERMET di $W-Al_2O_3$, in qualità di assorbitore solare, Al_2O_3 , SiO_2 e un CERMET di $W-Al_2O_3$ a basso contenuto metallico, in qualità di strati dell'antiriflesso. Sebbene i processi di deposizione dell' Al_2O_3 e dei CERMET di $W-Al_2O_3$ fossero già stati sviluppati durante la prima annualità del progetto, è stato necessario mettere a punto dei nuovi processi di deposizione per permettere la fabbricazione di un prototipo di coating su un tubo di acciaio lungo 60 cm con multistrato CERMET di tipo graded formato da un numero sufficiente alto di strati con parametri ottici e spessori in grado di assicurare un efficace assorbimento della radiazione solare. La realizzazione del rivestimento solare ha infine richiesto lo sviluppo del processo di deposizione della silice (SiO_2). La scelta della SiO_2 , primo strato del rivestimento che la radiazione solare incontra, è stata principalmente dettata dalla sua elevata stabilità ad alta temperatura e dal valore dell'indice di rifrazione, caratterizzante il materiale, in grado di minimizzare la prima riflessione all'interfaccia aria-rivestimento solare. Anche questo materiale ceramico è stato fabbricato con processi ad alta velocità di deposizione utilizzando la tecnica dello sputtering MF reattivo in regime di transizione con controllo del processo mediante sistema PEM.

Le informazioni riguardanti gli indici di rifrazione complessi e le velocità di deposizione dei singoli materiali sviluppati sono state raccolte in un database per essere utilizzate nella fase di progettazione ottica del rivestimento solare. La procedura sviluppata in ENEA prevede due fasi: una prima in cui viene utilizzato un programma di progettazione ottica implementato in casa in ambiente MATLAB che consente di simulare la curva di riflettanza di strutture composte da un riflettore metallico, da multistrato assorbitore CERMET dal

profilo metallico variabile di tipo graded e da un filtro antiriflesso formato al massimo da due materiali; una seconda in cui si utilizza il programma commerciale di progettazione ottica Macleod per affinare la struttura del rivestimento solare. Questo software consente di migliorare ulteriormente le prestazioni del rivestimento agendo principalmente sulla struttura del filtro antiriflesso. Il progetto ottico così definito è stato trasformato in una ricetta di deposizione per l'impianto di sputtering "ENEA-2" mediante la quale è stato realizzato il rivestimento solare. L'assorbanza solare e l'emissività termica del rivestimento sono risultate pari, rispettivamente, a 95.62% e a 10.23%. Per valutare l'eventuale miglioramento delle proprietà fototermiche del nuovo rivestimento rispetto a quelle di prodotti omologhi disponibili sul mercato, è stato necessario sottoporre lo stesso a un primo trattamento termico al fine di stabilizzarne le proprietà fototermiche. A valle di questo, è stato registrato un peggioramento dell'assorbanza solare, da 95.62% a 95.10%, e un miglioramento dell'emissività termica, da 10.23% a 9.87%. Questi valori sono stati confrontati con quelli del tubo ricevitore ASE, unico prodotto disponibile sul mercato di comprovata efficienza fototermica e affidabilità per la temperatura operativa di 550 °C ($\alpha_s \geq 95\%$ e $\epsilon_{th} \leq 10.5\%$). Da questo confronto è emerso un miglioramento dell'emissività termica a 550 °C, di circa mezzo punto percentuale, del nuovo rivestimento rispetto a quella massima dichiarata per il rivestimento solare del tubo ricevitore ASE. L'assorbanza solare non ha mostrato, invece, alcun significativo miglioramento rispetto a quella minima dichiarata per il rivestimento del tubo ricevitore ASE. L'altro parametro molto importante, esaminato per stabilire se il nuovo rivestimento fosse più performante di quello sviluppato da ASE, è rappresentato dalla durabilità. Questo parametro è stato stimato applicando una metodologia sviluppata da ENEA che trae spunto dalle principali linee guida della procedura standard applicata per valutare la stabilità dei rivestimenti assorbenti utilizzati sui pannelli solari termici. Essa stima il degrado di un rivestimento solare di un tubo ricevitore evacuato realizzato per una fissata temperatura di esercizio attraverso la valutazione della velocità di degrado di alcuni parametri fototermici rappresentativi lo stato del rivestimento, quali l'assorbanza solare e l'emissività termica, dopo una serie di "test di ageing accelerati" effettuati a temperature superiori di quella di esercizio. La suddetta attività ha permesso di stimare un degrado dell'assorbanza solare del nuovo rivestimento pari allo 0.48% dopo 25 anni di servizio a 550 °C, rispetto a un degrado dell'assorbanza solare del rivestimento del tubo ricevitore ASE pari a 1,65% dopo 25 anni di servizio alla stessa temperatura di esercizio. Pertanto, è evidente il miglioramento in termini di stabilità ottica e chimico-strutturale del nuovo rivestimento assorbitore rispetto a quello del tubo ricevitore ASE. L'attività appena descritta ha portato alla realizzazione di un prototipo di coating avanzato operante in vuoto fino a 550 °C, depositato su un tubo di acciaio con diametro esterno 70 mm, spessore di parete 3 mm e lunghezza 60 cm, come previsto da progetto. Il rivestimento di questo prototipo presenta proprietà molto interessanti in termini di efficienza fototermica, stabilità ottica e chimico-strutturale in vuoto a 550 °C, ed è stato depositato mediante processi robusti ed efficienti e, quindi, particolarmente adatti per la produzione industriale.

Terminata l'attività di progettazione e realizzazione di un rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in vuoto alla temperatura di 550 °C, si è passati allo sviluppo di rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria nell'intervallo di temperatura 300-500 °C.

Durante la seconda annualità di progetto è stato dimostrato che i materiali sviluppati per realizzare un rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in vuoto alla temperatura di 550 °C possono essere utilizzati anche per realizzare un rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in aria alla temperatura di 300 °C. Pertanto, l'attività di ricerca e sviluppo della linea d'attività LA1.19 è proseguita sottoponendo il rivestimento solare sviluppato per i 550 °C a una serie di trattamenti termici in aria alla temperatura di 300 °C. Dopo ogni trattamento termico, sono state misurate l'assorbanza solare e l'emissività termica per valutare la stabilità ottica e chimico-strutturale del rivestimento solare in queste nuove condizioni operative. I risultati dei test sperimentali hanno mostrato che, dopo una prima fase di assestamento caratterizzata da variazioni di piccola entità dei parametri fototermici, il rivestimento si stabilizza non mostrando più alcuna variazione significativa di questi parametri. Pertanto, si può affermare che le attività svolte nell'ambito del PTR 2019-2021 hanno permesso di sviluppare rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria fino alla massima temperatura di esercizio di 300 °C con proprietà molto interessanti in termini di efficienza fototermica, stabilità ottica e chimico-strutturale. Questi rivestimenti

presentano l'ulteriore vantaggio di essere realizzati con processi robusti ed efficienti e, quindi, particolarmente adatti per la produzione industriale.

L'ultima attività prevista del PTR 2019-2021 è stata quella di progettare e realizzare un rivestimento solare per un tubo ricevitore operante in aria alla temperatura di 500 °C. I materiali utilizzati per realizzare il rivestimento solare sono stati il WCrTi, in qualità di riflettore IR, un multistrato CERMET di WCrTi-Al₂O₃, in qualità di assorbitore solare e l'Al₂O₃, in qualità di antiriflesso. Le informazioni riguardanti gli indici di rifrazione complessi e le velocità di deposizione dei singoli materiali sviluppati nelle precedenti attività del PTR 2019-2021 sono state raccolte in un database per essere utilizzate nella fase di progettazione ottica del rivestimento solare. Una volta definito il progetto ottico del rivestimento solare, il passo successivo è stato quello di trasformare il progetto ottico in una ricetta di deposizione per l'impianto di sputtering "ENEA-2". Il rivestimento solare realizzato in base alla ricetta di deposizione presentava un'assorbanza solare pari a 94.11% e un'emissività termica, a 500 °C, pari a 19.25%. Il rivestimento realizzato è stato quindi sottoposto a una serie di trattamenti termici in aria a 500 °C per valutarne la relativa stabilità ottica e chimico-strutturale. I test sperimentali hanno mostrato che, a valle di un primo periodo piuttosto lungo di circa 30 giorni durante il quale si osservano modifiche significative dei parametri fototermici α_s e ϵ_{th} a causa dell'ossidazione delle componenti metalliche del rivestimento solare, questi stessi parametri tendono a stabilizzarsi non mostrando più importanti variazioni. In questo primo periodo l'ossidazione delle componenti metalliche del rivestimento ha come effetto quello di passivare le componenti stesse proteggendole da future diffusioni dell'ossigeno, per cui i valori dei parametri fototermici risultano pressoché costanti e il rivestimento solare può essere considerato stabile sia da un punto di vista ottico che chimico-strutturale. L'attività appena descritta ha portato alla realizzazione di un prototipo di coating avanzato operante in aria a 500 °C, depositato su un tubo di acciaio con diametro esterno 70 mm, spessore di parete 2 mm e lunghezza 60 cm, come previsto dal progetto. Il rivestimento di questo prototipo presenta proprietà molto interessanti in termini di efficienza fototermica, stabilità ottica e chimico-strutturale in aria a 500 °C, ed è stato depositato mediante processi robusti ed efficienti e, quindi, particolarmente adatti per la produzione industriale.

In conclusione, alla luce dell'esito positivo delle prove di stabilità termica condotte a 500 °C, ne consegue che questi rivestimenti potranno essere efficacemente impiegati in aria a temperature anche più basse, nell'intervallo di temperatura 300-500 °C, in quanto ne è garantita la stabilità ottica e chimico-strutturale poiché i processi ossidativi a temperature inferiori ai 500 °C sono caratterizzati da cinetiche meno spinte e, quindi, i rivestimenti solari presentano una stabilità ottica e chimico-strutturale confrontabile, se non maggiore, rispetto a quella mostrata a 500 °C.

4. Riferimenti bibliografici

- [1] S. Esposito, A. D'Angelo, C. Diletto, A. Guglielmo, M. Lanchi, G. Rossi, "Solar Coatings Based on Ag Infrared Reflector with High Stability at Medium and High Temperature" *Energies*, 14 (2021), 5910.
- [2] A. D'Angelo, C. Diletto, S. Esposito, A. Guglielmo, "Processi ad alta velocità di deposizione per la fabbricazione di materiali a base di tungsteno e allumina da impiegarsi in coating solari innovativi, con performance incrementate, per temperatura operativa di 550 °C in vuoto", *Accordo di Programma MISE-ENEA 2019-2021, Report RdS/PTR(2019)/084*
- [3] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, "Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends", *Thin Solid Films*, 475 (2005), 208-218.
- [4] I. Safi, "Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review", *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000), 203-219.
- [5] S.J. Nadel, P. Greene, J. Rietzel, J. Strümpfel, "Equipment, materials and processes: a review of high rate sputtering technology for glass coating", *Thin Solid Films*, 442 (2003), 11-14.
- [6] A. Antonaia, S. Esposito, M. L. Addonizio, A. Guglielmo, "Solar Selective Absorber Based on Double Nitride Composite Material and Process for Its Preparation" *Patent IPN WO/2012/172505*, 1 December 2012.
- [7] S. Esposito, A. D'Angelo, A. Antonaia, A. Castaldo, M. Ferrara, M. L. Addonizio, A. Guglielmo, "Optimization procedure and fabrication of highly efficient and thermally stable solar coating for receiver operating at high temperature" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 157 (2016), 429 - 437.
- [8] A. Antonaia, A. Castaldo, M.L. Addonizio, S. Esposito, "Stability of W-Al₂O₃ CERMET based solar coating for receiver tube operating at high temperature" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94, (2010), 1604-1611.
- [9] I.T. Ritchie, B. Window, "Applications of thin graded-index films to solar absorbers", *Appl. Opt.* 16 (5) (1977), 1438 - 1443.
- [10] Qi-Chu Zhang, "High efficiency Al-N CERMET solar coatings with double CERMET layer film structures", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999), 1938 - 1944.
- [11] H. Price, E. Lüpfer, D. Kearney, E. Zarza, G. Cohen, R. Gee, R. Mahoney, "Advances in Parabolic Trough Solar Power Technology", *J. Sol. Energy Eng.* 124 (2) (2002), 109 - 125.
- [12] C.E. Kennedy, *Technical Report: "Review of mid to high temperature solar selective absorber materials"*, NREL/TP-520-31267 (2002).
- [13] N. Selvakumar, H. C. Barshilia, "Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 98 (2012), 1 - 23
- [14] M. Köhl, K. Gindele, U. Frei, T. Häuselmann, "Accelerated ageing test procedures for selective absorber coatings including lifetime estimation and comparison without door test results", *Sol. Energy Mater.* 19 (1989), 257 - 313.
- [15] S. Brunold, U. Frei, B. Carlsson, K. Möller, V. Köhl, "Accelerated life testing of solar absorber coatings: Testing procedure and results" *Sol. Energy* 68 (2000), 313 - 323.
- [16] R. Gampp, P. Oelhafen, P. Gantenbein, S. Brunold, U. Frei, "Accelerated ageing tests of chromium containing amorphous hydrogenated carbon coatings for solar collectors" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 54 (1998), 369 - 377.
- [17] B. Carlsson, K. Möller, M. Köhl, U. Frei, S. Brunold, "Qualification test procedure for solar absorber surface durability" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000), 255 - 275.
- [18] S. Brunold, U. Frei, B. Carlsson, K. Möller, M. Köhl, "Round robin on accelerated life testing of solar absorber surface durability" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 61 (2000), 239 - 253.
- [19] B. Carlsson, K. Möller, M. Köhl, M. Heck, S. Brunold, U. Frei, J. C. Marechal, G. Jorgensen, "The applicability of accelerated life testing for assessment of service life of solar thermal components" *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 84 (2004) 255 - 274.
- [20] A. Antonaia, A. D'Angelo, S. Esposito, M. L. Addonizio, A. Castaldo, M. Ferrara, A. Guglielmo, A. Maccari, "Accelerated ageing tests on ENEA-ASE solar coating for receiver tube suitable to operate up

to 550 °C” Proceedings of the AIP Conference Proceedings, 2016, SolarPACES 2016 Conference, Abu Dhabi, United Arab Emirates, 11–14 October 2016; Volume 1734.

[21] J. Kulczyk-Malecka, P. J. Kelly, G. West, G. C. B. Clarke, J. A. Ridealgh, “Diffusion studies in magnetron sputter deposited silicon nitride films” *Surf. Coat. Technol.* 255 (2014), 37 - 42.