



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 (LA1.19)

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

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

A. D'Angelo, C. Diletto, S. Esposito, A. Guglielmo, G. Rossi (ENEA TERIN-STS-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 – 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*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	3
1. INTRODUZIONE	4
2. DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 CERMET DI WCRTi-AL ₂ O ₃ REALIZZATI CON TECNICHE DI SPUTTERING AD ALTA VELOCITÀ DI DEPOSIZIONE: SVILUPPO E MESSA A PUNTO DEL PROCESSO.....	6
2.2 VALUTAZIONE DELLA STABILITÀ OTTICA E STRUTTURALE DEI CERMET DI WCRTi-AL ₂ O ₃ IN ARIA A 500 °C.....	13
CONCLUSIONI	16
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	18

Sommario

Come previsto nella Richiesta di Variante del Progetto 1.9 “Solare Termodinamico” del PTR 2019-2021 per la Ricerca di Sistema Elettrico nazionale, sono stati ultimati i lavori relativi allo sviluppo e messa a punto di processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, per la realizzazione di materiali nanocompositi ceramico-metallici (CERMET) a base di allumina (Al_2O_3) e tungsteno-cromo-titanio (WCrTi) in qualità di assorbitori solari di rivestimenti per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500 °C.

La realizzazione dei materiali CERMET a base di allumina e tungsteno-cromo-titanio ($\text{WCrTi-Al}_2\text{O}_3$) è avvenuta mediante lo sviluppo e l’ottimizzazione di processi di deposizione di tipo co-sputtering reattivo in regime di transizione, che sono per antonomasia i processi di deposizione più veloci e a basso costo, implementabili su impianti industriali per la produzione di rivestimenti per assorbitori solari.

L’attività sperimentale ha avuto come primo obiettivo la messa a punto del processo di deposizione per la fabbricazione dell’allumina da impiegare come componente ceramica del CERMET. La tecnica impiegata è stata quella dello sputtering a Media Frequenza (MF) reattivo. Tale attività è risultata propedeutica alla successiva campagna sperimentale finalizzata alla realizzazione di materiali CERMET a base di Al_2O_3 e WCrTi. Questi materiali sono stati realizzati mediante la messa a punto del processo di co-sputtering reattivo che ha permesso di depositare simultaneamente la componente ceramica e quella metallica del CERMET con una elevata velocità di deposizione. In particolare, è stata impiegata sempre la tecnica dello sputtering MF reattivo per depositare la componente ceramica (Al_2O_3), mentre la componente metallica (WCrTi) è stata depositata mediante la tecnica dello sputtering Direct Current (DC) impulsivo.

L’attività di ricerca è infine terminata sottoponendo i materiali realizzati a trattamenti termici in aria a 500 °C per una durata complessiva di 60 giorni per valutarne la stabilità ottica e strutturale. I test di annealing sono stati condotti su due strutture bi-layer, composte da uno strato CERMET ricoperto da un film di allumina, che differiscono unicamente per il contenuto metallico dello strato CERMET. Queste strutture simulano condizioni operative prossime a quelle reali di lavoro di un CERMET impiegato all’interno di un rivestimento solare, il quale termina sempre con un film di antiriflesso a protezione degli strati sottostanti. L’analisi condotta ha mostrato che, a valle di una fase di assestamento anche relativamente lunga durante la quale variano significativamente le proprietà ottiche dei CERMET, questi materiali si stabilizzano subendo, nel tempo, variazioni trascurabili delle loro proprietà ottiche.

I risultati della sperimentazione hanno dimostrato che i CERMET a base di WCrTi e Al_2O_3 , realizzati con processi veloci di deposizione, sono idonei all’utilizzo come strati assorbenti nei rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria a 500 °C. Inoltre, evidenziato che a temperature inferiori di 500 °C i materiali presentano stabilità ottico-strutturale confrontabile, se non maggiore, rispetto a quella mostrata a 500 °C, ne consegue che gli stessi possono essere efficacemente impiegati in qualità di assorbitori multistrato CERMET a elevate prestazioni fototermiche per rivestimenti solari operanti in aria anche a temperature più basse, nel range 300-500 °C.

1. Introduzione

Lo sviluppo di tubi ricevitori per applicazioni in aria, operanti in impianti a collettori Fresnel a temperature di esercizio minori o uguali a 500 °C, rappresenta una soluzione particolarmente promettente in termini di riduzione del costo d'impianto e di realizzazione di una struttura semplice e robusta del componente. Inoltre, considerando che il processo di fabbricazione del coating solare incide in misura particolarmente rilevante sul costo complessivo del ricevitore, la messa a punto di processi innovativi di deposizione ad alta produttività e a basso costo idonei al mantenimento di un elevato standard di qualità del componente costituisce un elemento fondamentale per l'affermazione della tecnologia di riferimento.

L'attività descritta in questo documento, che è stata svolta proprio nell'ottica di perseguire tali obiettivi migliorativi, riguarda l'individuazione dei materiali e la messa a punto dei relativi processi per la fabbricazione, con alta velocità di deposizione, di materiali CERMET per rivestimenti solari multistrato a elevata efficienza fototermica per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500 °C.

I rivestimenti solari per tubi ricevitori sono tipicamente costituiti da stratificazioni di film sottili a base di materiali metallici e ceramici prodotti, generalmente, con tecniche di sputtering in impianti da vuoto. In particolare, nei rivestimenti solari a base di strati CERMET, la stratificazione è del seguente tipo: a) Strato metallico con alta riflettanza ottica nell'intervallo spettrale della radiazione infrarossa; b) Strati CERMET (materiali compositi ceramico-metallici) con proprietà di alto assorbimento ottico nell'intervallo spettrale della radiazione solare e alta trasparenza nell'infrarosso; c) Strati di materiali ceramici in qualità di filtro antiriflesso.

Nell'ambito della linea di attività LA1.18 l'attenzione è stata focalizzata sull'individuazione e fabbricazione di materiali metallici idonei all'utilizzo come riflettore a infrarosso all'interno di un rivestimento solare spettralmente selettivo da impiegarsi in tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500 °C. Nello specifico, il materiale selezionato per la maggiore idoneità a svolgere la funzione suddetta corrisponde a una lega ternaria a base di tungsteno-cromo-titanio (WCrTi). Particolare impegno è stato dedicato alla messa a punto del processo di fabbricazione della lega metallica al fine di ottenere elevate velocità di deposizione e, al contempo, realizzare un riflettore a infrarosso potenzialmente in grado di conferire un comportamento basso emissivo al rivestimento solare alla temperatura di 500 °C.

L'attività della linea LA1.19, oggetto del presente rapporto tecnico, ha riguardato invece lo sviluppo e la messa a punto di processi di fabbricazione tipo co-sputtering di interesse industriale (ripetibili e ad alta velocità di deposizione) per la fabbricazione di materiali nanocompositi ceramico-metallici (CERMET) che siano in grado di garantire prestazioni fototermiche ottimali al rivestimento solare e presentino allo stesso tempo elevata stabilità in aria a 500 °C. La scelta dei materiali idonei alle condizioni operative precedentemente menzionate deve tener conto di diversi fattori e, in particolare, della presenza di atmosfera che rappresenta la principale causa di eventuali processi ossidativi che i metalli possono subire, a cui può conseguire un peggioramento delle proprietà ottico-strutturali dei relativi materiali CERMET. Alla luce di queste considerazioni e sulla base dell'esperienza maturata nell'ambito della linea di attività LA1.18, è stata individuata nella lega WCrTi un materiale particolarmente resistente all'ossidazione. Pertanto, nell'ambito della linea LA1.19, è stata valutata la fattibilità di impiego di questo materiale come componente metallica di un assorbitore multistrato CERMET per un rivestimento solare spettralmente selettivo destinato ad applicazioni in aria alla temperatura operativa di 500 °C. Infatti, la lega metallica di WCrTi è capace di creare uno strato di ossido protettivo sulla sua superficie [1-4], detto strato passivante, grazie al quale è possibile ridurre significativamente l'ossidazione dei metalli costituenti la lega stessa limitando, così, il peggioramento delle proprietà ottico-strutturali. La particolare caratteristica di creare lo strato di ossido protettivo è detta capacità di auto-passivazione della lega: di fatto, questo strato passivante impedisce all'ossigeno atmosferico di diffondere verso il metallo e/o al metallo di diffondere nello strato passivante. Pertanto, i materiali CERMET sviluppati nell'ambito della linea di attività LA1.19 sono caratterizzati da una componente metallica costituita dalla lega ternaria WCrTi e da una componente ceramica costituita dall'allumina, materiale scelto grazie alla sua eccellente stabilità chimico-strutturale in aria alle alte temperature e fabbricabile mediante processi di interesse industriale, robusti e ad alta velocità di deposizione, già sviluppati e ottimizzati nell'ambito della linea d'attività LA1.17 [5].

In questo rapporto tecnico è descritta l'attività svolta per lo sviluppo e la messa a punto del processo di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, dei materiali CERMET a base di allumina e tungsteno-cromo-titanio ($\text{WCrTi-Al}_2\text{O}_3$) da impiegare in qualità di assorbitori nel rivestimento solare, utilizzando la tecnica del co-sputtering reattivo in regime di transizione per depositare simultaneamente la componente ceramica e quella metallica del CERMET. 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 WCrTi (componente metallica del CERMET). La suddetta attività, comprensiva delle caratterizzazioni ottiche effettuate sui campioni realizzati, è riportata nel paragrafo 2.1 del presente rapporto tecnico.

Le attività successive, riportate all'interno del paragrafo 2.2, hanno riguardato la valutazione della stabilità ottica e strutturale dei materiali CERMET attraverso l'esecuzione di test termici in aria a $500\text{ }^\circ\text{C}$, al fine di valutare la loro idoneità alla fabbricazione di assorbitori multistrato CERMET per rivestimenti solari di tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di $500\text{ }^\circ\text{C}$. Evidenziato che a temperature inferiori di $500\text{ }^\circ\text{C}$ i processi ossidativi sono caratterizzati da cinetiche meno spinte e, quindi, i materiali presentano una stabilità ottico-strutturale confrontabile, se non maggiore, rispetto a quella mostrata a $500\text{ }^\circ\text{C}$, ne consegue che in caso di esito positivo delle prove condotte a $500\text{ }^\circ\text{C}$, i materiali sviluppati potranno essere efficacemente impiegati in qualità di assorbitori multistrato CERMET a elevate prestazioni fototermiche per rivestimenti solari operanti in aria anche a temperature più basse, nel range $300\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$ realizzati con tecniche di sputtering ad alta velocità di deposizione: sviluppo e messa a punto del processo

In questo paragrafo è descritta l'attività di sviluppo e messa a punto del processo di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, dei materiali CERMET a base di allumina e tungsteno-cromo-titanio ($WCrTi-Al_2O_3$) da impiegare in qualità di assorbitori nel rivestimento solare, utilizzando la tecnica del co-sputtering reattivo in regime di transizione per depositare simultaneamente la componente ceramica e quella metallica del CERMET. In particolare, sono state impiegate le tecniche dello sputtering MF reattivo in regime di transizione per depositare la componente ceramica (Al_2O_3) e quella dello sputtering DC impulsivo per depositare la componente metallica ($WCrTi$).

L'esperienza acquisita nel corso del primo anno di attività dell'AdP 2019-2021 sui processi di deposizione dei CERMET di $W-Al_2O_3$ ha permesso di velocizzare notevolmente la messa a punto del processo di realizzazione del CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$, oggetto del presente rapporto tecnico. Ciò premesso, è stato necessario ottimizzare nuovamente il processo di deposizione dell' Al_2O_3 a causa della nuova disposizione dei target di alluminio nella camera di processo dell'impianto di sputtering "ENEAS-2" (per i dettagli sulla tipologia di impianto utilizzato e relative caratteristiche si rimanda al report della linea LA1.17). Occorre infatti evidenziare che la deposizione dei CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$ con la tecnica del co-sputtering reattivo è avvenuta attraverso una preliminare modifica della configurazione dell'impianto al fine di avere i target di Al, per la fabbricazione della componente ceramica (Al_2O_3), e il target di $WCrTi$, per la fabbricazione della componente metallica ($WCrTi$), l'uno di fronte all'altro, ovvero, in modo che risultassero affacciati tra loro con il carrello porta-substrati oscillante tra essi. Come da prassi, la deposizione della componente ceramica è avvenuta attraverso la messa a punto di un processo reattivo in regime di transizione che ha consentito di depositare, ad alta velocità, campioni di Al_2O_3 a comportamento quasi-stechiometrico con limitate quantità di ossigeno in camera di processo e, di conseguenza, anche all'interno del CERMET, evitando quindi la possibile ossidazione della componente metallica.

La regione di transizione è stata individuata attraverso l'acquisizione della curva di isteresi, che riporta l'andamento dell'intensità della riga spettrale di emissione dell'alluminio in funzione del flusso di gas reattivo (ossigeno) immesso in camera di processo, prima aumentando questo flusso fino a portarlo al fondo scala del flussimetro (andata) e poi diminuendolo fino ad azzerarlo completamente (ritorno). Questa curva di isteresi è stata ottenuta alimentando con una potenza di 1000 W i due target di alluminio lunghi 50.8 mm e larghi 381 mm, montati sul catodo Dual Magnetron; rispetto all'analogo processo ottimizzato nell'ambito della linea di attività LA1.17, si è deciso di aumentare la potenza perché, come sarà chiarito in seguito, i CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$ sono sempre formati da una matrice ceramica che ingloba la componente metallica, per cui è preferibile avere una velocità di deposizione della componente ceramica più alta rispetto a quella impiegata per depositare i CERMET di $W-Al_2O_3$. La pressione di processo è stata fissata intorno ai 10 μ bar 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 sul lato opposto (200 sccm). È da evidenziare che la scelta di operare con un alto flusso di Ar (400 sccm) è dovuta all'elevata reattività dell'ossigeno con l'alluminio, a causa della quale la transizione dei target dalla regione metallica a quella di saturazione è molto rapida e lo sarebbe ancor di più operando con flussi minori [6-8]. Infine, 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 dell'AdP 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 (Plasma-Emission-Monitoring). 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.

La Figura 1 mostra l'andamento dell'intensità della riga spettrale di emissione dell'alluminio all'interno del plasma acquisita mediante il sistema PEM al variare del flusso di ossigeno immesso in camera di processo. A partire da questa curva sono stati realizzati due campioni di allumina scegliendo due diverse intensità della riga spettrale dell'alluminio; tali campioni sono stati depositati su substrati piani rettangolari di vetro Corning Eagle XG, di dimensioni nominali pari a 26 mm x 37.5 mm x 1 mm, alloggiati, nelle opportune sedi, 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. La Tabella 1 riporta i parametri di processo utilizzati per queste due deposizioni assieme alla valutazione delle velocità di deposizione.

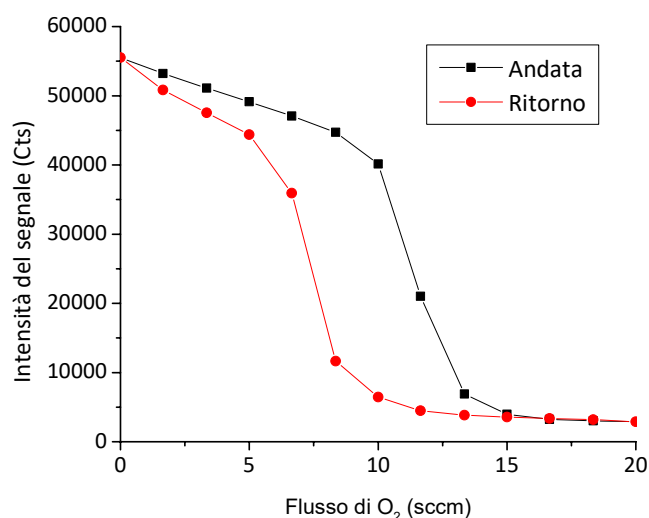


Figura 1. Curva di isteresi dell'alluminio

Tabella 1. Parametri di processo dei campioni di Al₂O₃ ottenuti variando l'intensità della riga spettrale dell'Al

Parametri Processo	Al2O3_066	Al2O3_067
Flusso Ar (sccm)	400	400
Flusso O ₂ (sccm)	O ₂ PEM	O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10
Alimentazione Al (W)	1000	1000
Velocità di scansione (mm/min)	1000	1000
Velocità di rotazione (rpm)	20	20
Intervallo di scansione (mm)	3450÷2480	3450÷2480
Intensità riga spettrale Al (Cts)	42000	40000
Numero di oscillazioni	50	56
Velocità di deposizione (Å/pass)	29.8	26.9

Prima di proseguire, si ritiene utile riportare alcune considerazioni in merito alla scelta dei parametri per la deposizione dei campioni di allumina. La prima considerazione riguarda la velocità di scansione del carrello porta-substrati, 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. 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. Da questo deriva la scelta effettuata sulla velocità di scansione, che dovrebbe consentire il soddisfacimento del requisito sullo spessore del singolo strato CERMET di un assorbitore solare di tipo graded.

La seconda osservazione riguarda, invece, la velocità di rotazione del tubo porta-substrati fissata a un valore piuttosto basso (20 rpm). Anche questa scelta rientra nell'ottica di realizzare in maniera appropriata i CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$. Si ricorda, a tal proposito, che la lega $WCrTi$ è particolarmente resistente all'ossidazione perché capace di creare uno strato di ossido protettivo sulla sua superficie, detto strato passivante, grazie al quale riesce a proteggere dall'ossidazione i metalli costituenti la lega stessa. Condizione necessaria affinché la lega conservi il suo comportamento metallico all'interno dei CERMET è che i cluster di lega siano inglobati nella matrice ceramica di Al_2O_3 e risultino sufficientemente grandi da permettere la formazione di uno strato di ossido protettivo sulla loro superficie. Per questo motivo, si è scelto un valore piuttosto basso della velocità di rotazione del tubo porta-substrati in modo da consentire la formazione di strati CERMET con cluster metallici di grandi dimensioni inglobati nella matrice ceramica.

Infine, si osserva che l'ampiezza della scansione del carrello porta-substrati è 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 [5]. L'intervallo di scansione settato consente di realizzare un prototipo di coating operante in aria a 500 °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.

I due campioni realizzati secondo le condizioni di processo riportate in Tabella 1 sono stati caratterizzati otticamente mediante lo spettrofotometro UV-Vis-NIR Perkin Elmer mod. Lambda 950, equipaggiato con sfera integratrice da 150 mm, misurando i valori della trasmittanza nell'intervallo di lunghezze d'onda 300 ÷ 2500 nm. Dal confronto di queste curve con quella acquisita sul substrato di vetro Eagle XG utilizzato per i depositi, il campione Al203_067 è risultato quello con le caratteristiche ottiche desiderate [5].

Terminata la fase di messa a punto del processo di deposizione dell'allumina, si è passati all'ottimizzazione dei processi di deposizione dei CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$ a diverso contenuto metallico. Come evidenziato in precedenza, per effettuare deposizioni del CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$ con tecnica del co-sputtering reattivo, l'impianto ENEA-2 è stato appositamente configurato con i target di Al, per la fabbricazione della componente ceramica da un lato, e con il target di $WCrTi$, per la fabbricazione della componente metallica, dal lato opposto. La componente metallica di $WCrTi$ è stata depositata utilizzando un target planare di lega lungo 50.8 mm e largo 381 mm con la seguente composizione in peso: W 80%, Cr 18%, Ti 2%. Il target in questione è stato montato sul catodo di un Dual Magnetron ed è stato alimentato da un generatore DC impulsivo con 4 diverse potenze, 300 W, 800 W, 1200 W e 1800 W in modo da avere CERMET a contenuto crescente della componente metallica. Il flusso di O_2 da immettere in camera di processo dal lato dei target di Al è stato determinato acquisendo le curve di isteresi per ognuna delle quattro potenze scelte per depositare il $WCrTi$. In pratica, per ogni potenza applicata al target di $WCrTi$ è stata registrata l'intensità della riga spettrale di emissione dell'alluminio nel plasma generato dai target di alluminio al variare del flusso di ossigeno immesso in camera di processo. In Tabella 2 sono riportati i parametri selezionati per acquisire le quattro differenti curve di isteresi. La Figura 2 mostra, invece, le quattro curve di isteresi registrate tramite PEM per le quattro diverse potenze applicate al target di $WCrTi$, a partire dalle quali sono

stati selezionati i punti di lavoro, ovvero, le intensità della riga spettrale dell'alluminio a cui effettuare i processi.

Come si può vedere dalla Figura 2, la curva di isteresi si sposta verso valori crescenti del flusso di ossigeno all'aumentare della potenza applicata al target WCrTi; in altri termini, all'aumentare della potenza applicata al target di WCrTi, è necessaria una quantità di ossigeno sempre maggiore per avere le stesse condizioni di plasma. Questo comportamento è probabilmente dovuto alla crescente quantità di ossigeno attratta dal target di WCrTi all'aumentare della potenza applicata al target stesso.

Tabella 2. Parametri di processo con cui sono state ottenute le curve d'isteresi per la deposizione dei CERMET

Parametri di processo	Curva isteresi A	Curva isteresi B	Curva isteresi C	Curva isteresi D
Flusso Ar (sccm)	400	400	400	400
Flusso O ₂ PEM (sccm)	0÷50	0÷50	0÷50	0÷50
Pressione di processo (μbar)	~10	~10	~10	~10
Alimentazione Al (W)	1000	1000	1000	1000
Alimentazione WCrTi (W)	300	800	1200	1800

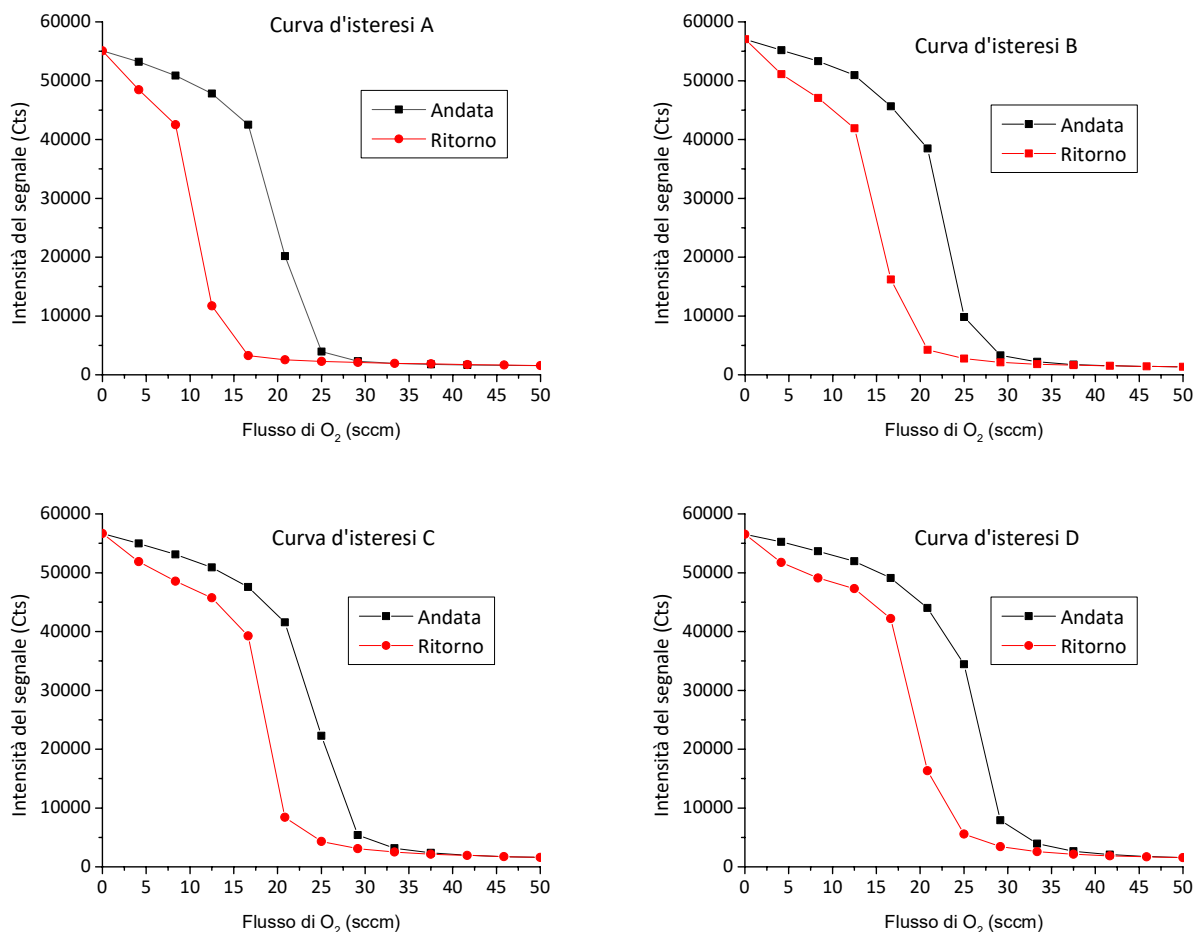


Figura 2. Curve d'isteresi dei target di alluminio alimentati a 1000 W e con target di tungsteno-cromo-titanio alimentato a 300 W (Curva d'isteresi A), a 800 W (Curva d'isteresi B), a 1200 W (Curva d'isteresi C) e 1800 W (Curva d'isteresi D)

I quattro campioni CERMET realizzati a seguito dell'ottimizzazione del processo di deposizione sono stati catalogati con le sigle WCrTi-Al₂O₃_01, WCrTi-Al₂O₃_02, WCrTi-Al₂O₃_03, WCrTi-Al₂O₃_04 e sono relativi alle potenze di alimentazione applicata al target di WCrTi pari a 300 W, 800 W, 1200 W e 1800 W,

rispettivamente. Tutte le deposizioni sono state effettuate su substrati piani rettangolari di vetro Corning Eagle XG, di dimensioni nominali pari a 26 mm x 37.5 mm x 1 mm, alloggiati, nelle opportune sedi, 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.

Le deposizioni hanno previsto due fasi di pre-sputtering dei target di Al e WCrTi: nella prima fase, tipicamente della durata di tre minuti, è stato introdotto in camera solo il gas di processo Argon al fine di pulire le superfici dei target di Al e WCrTi da eventuali ossidi formati in processi precedenti; nella seconda fase, invece, è stato introdotto anche il gas reattivo (O₂) al fine di avere la desiderata risposta spettrale del plasma generato dal target di Al. In genere, la durata di quest'ultima fase dipende dal tempo che il PEM impiega per raggiungere e stabilizzarsi intorno alle nuove condizioni di processo (punto di lavoro selezionato). Queste due fasi di pre-sputtering hanno l'obiettivo di depositare il CERMET di WCrTi-Al₂O₃ partendo sempre da target nelle stesse condizioni iniziali, queste ultime valutate sulla base dei valori di tensione e corrente lette sui target stessi.

In Tabella 3 sono riportati i parametri di processo utilizzati per depositare i quattro campioni CERMET a potenza fissa del target di alluminio e potenza crescente del target di WCrTi; la Tabella 3 riporta anche le velocità di deposizione dei diversi campioni realizzati.

Tabella 3. Parametri di processo per depositare i quattro campioni CERMET a potenza fissa dei target di alluminio e potenza crescente del target di WCrTi e relative velocità di deposizione

Sigla campione	WCrTi-Al2O3_01	WCrTi-Al2O3_02	WCrTi-Al2O3_03	WCrTi-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)	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

Nella procedura ENEA di fabbricazione dei CERMET, l'intensità di emissione della riga spettrale dell'alluminio, che il PEM deve mantenere invariata durante la deposizione del CERMET, è scelta in modo che la tensione al catodo su cui sono montati i target di alluminio risulti uguale a quella presente allo stesso catodo quando si deposita la sola allumina (351÷352 V). In questo modo le condizioni di processo ai target di alluminio sono sempre le stesse, sia che si realizzi il CERMET che il solo materiale ceramico.

Come si può vedere dalla Tabella 3, è stata scelta una velocità di rotazione del tubo porta-substrati pari a 20 rpm in modo da consentire la formazione di strati CERMET con cluster metallici di grandi dimensioni. Inoltre, l'ampiezza della scansione è tale da permettere la realizzazione di un prototipo di coating operante in aria a 500 °C su un tubo di acciaio di lunghezza 60 cm, come previsto da progetto.

Nelle condizioni operative individuate dai parametri di processo di Tabella 3, una buona stabilità di processo è stata ottenuta agendo opportunamente sui parametri PID del sistema di controllo PEM.

Le misure di riflettanza e trasmittanza eseguite su questi campioni nell'intervallo di lunghezze d'onda 300 ÷ 2500 nm sono riportate nella Figura 3 e nella Figura 4, rispettivamente.

A partire da queste misure, noti gli spessori, sono stati valutati i parametri ottici n e k mediante la tecnica dell'inversione spettrofotometrica, i cui andamenti, in funzione della lunghezza d'onda, sono riportati nella Figura 5a e nella Figura 5b, rispettivamente.

I risultati ottenuti hanno mostrato l'effettiva possibilità di realizzare campioni CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$ con coefficiente di estinzione fortemente variabile in funzione della potenza di deposizione della componente metallica del CERMET. Questa proprietà dei CERMET, unita all'ottenimento di strati assorbitori di spessore idoneo, risulta molto utile in quanto consente di realizzare un assorbitore solare a profilo metallico di tipo graded, cioè formato da strati CERMET il cui contenuto metallico decresce spostandosi dal riflettore infrarosso al filtro antiriflesso del rivestimento, al fine di assorbire al meglio la radiazione solare incidente.

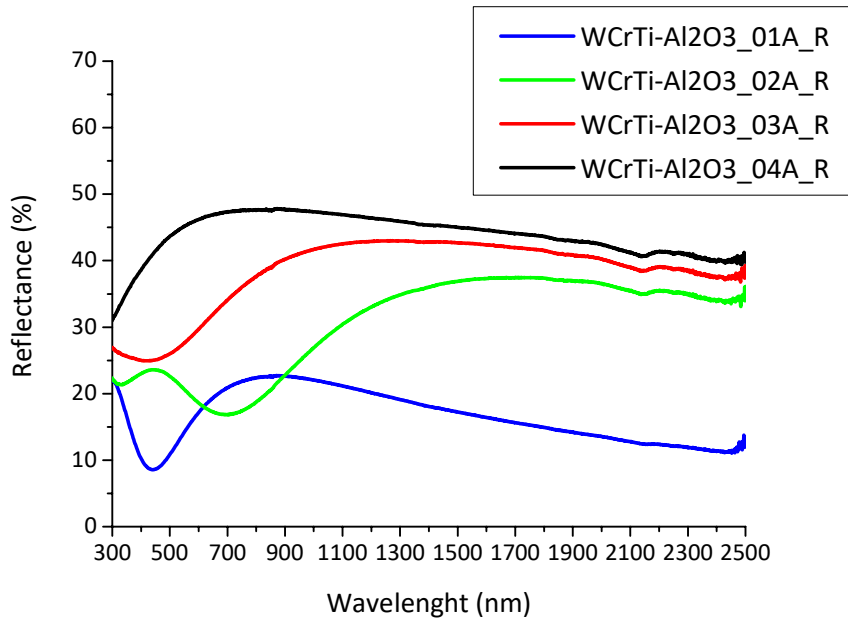


Figura 3. Curve di riflettanza dei campioni CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$ depositati a differenti potenze di alimentazione del target di $WCrTi$ e mantenendo fissa la potenza applicata ai target di Al

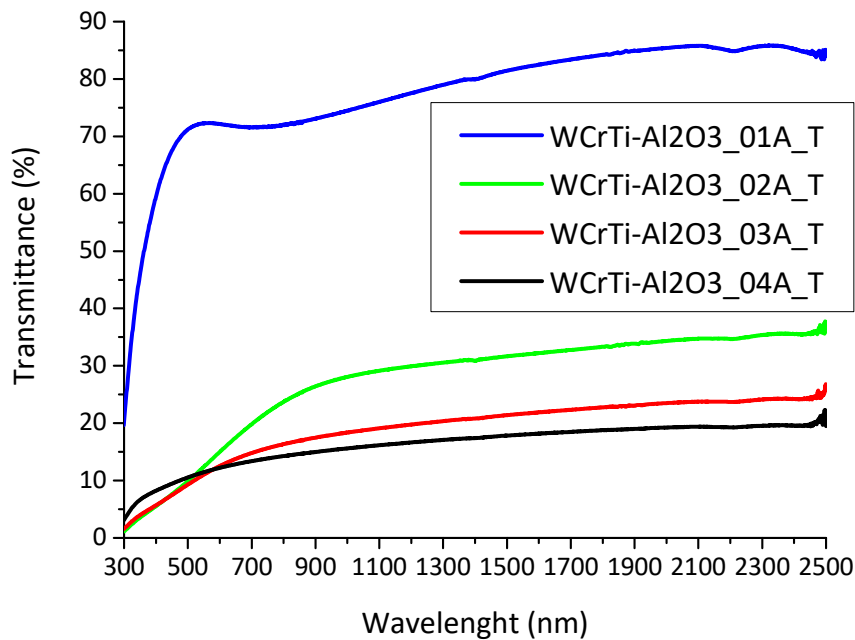


Figura 4. Curve di trasmittanza dei campioni CERMET di $WCrTi-Al_2O_3$ depositati a differenti potenze di alimentazione del target di $WCrTi$ e mantenendo fissa la potenza applicata ai target di Al

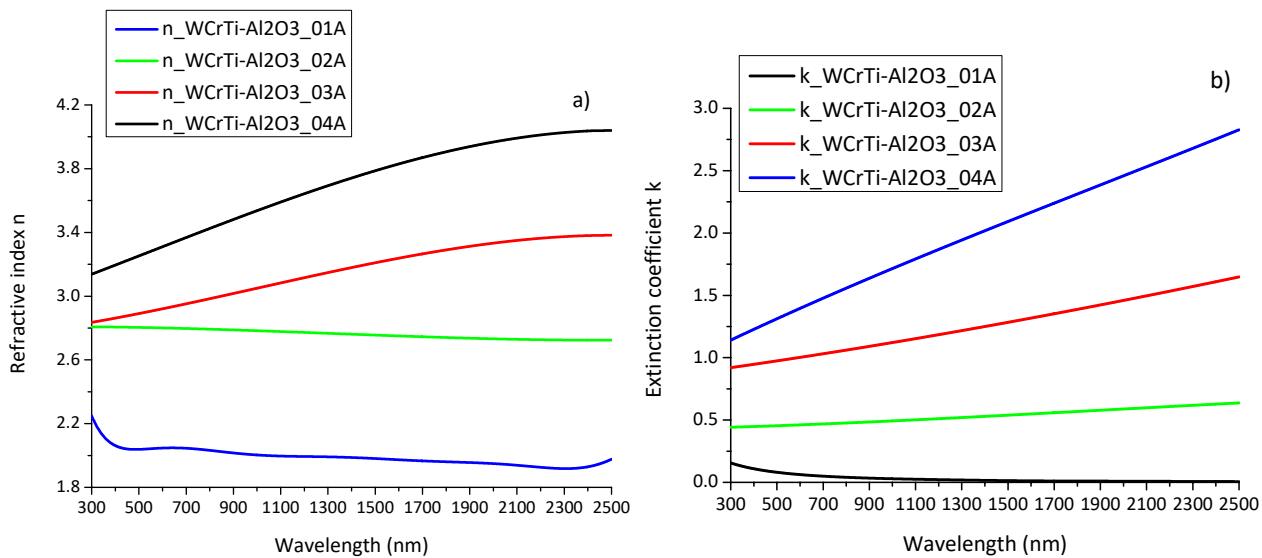


Figura 5. Parametri ottici dei CERMET di WCrTi-Al₂O₃ realizzati: a) indice di rifrazione, b) coefficiente di estinzione

2.2 Valutazione della stabilità ottica e strutturale dei CERMET di WCrTi-Al₂O₃ in aria a 500 °C

In questo paragrafo è descritta l'attività sperimentale condotta per valutare la stabilità ottica e strutturale ad alta temperatura in aria dei CERMET di WCrTi-Al₂O₃ realizzati secondo le procedure descritte nel precedente paragrafo. Questo studio è stato condotto sottoponendo i CERMET di WCrTi-Al₂O₃ a una serie di trattamenti termici in aria alla temperatura di 500 °C mediante l'impiego del forno LENTON mod. LTF 12/100/940. Per simulare condizioni operative prossime a quelle reali di lavoro di un CERMET all'interno di un rivestimento solare, i CERMET di WCrTi-Al₂O₃ sottoposti ai trattamenti termici sono stati ricoperti da uno stesso film di Al₂O₃ depositato in regime di transizione. I bi-layer così realizzati sono in grado di simulare condizioni operative molto prossime a quelle reali di lavoro dei CERMET all'interno dei rivestimenti solari poiché questi ultimi terminano sempre con un film di materiale antiriflesso a protezione degli strati sottostanti. Per i test termici sono stati realizzati due bi-layer, il primo con lo strato CERMET a più basso contenuto metallico (WCrTi-Al₂O₃_01) e il secondo con lo strato CERMET a più alto contenuto metallico (WCrTi-Al₂O₃_04), in quanto rappresentativi delle condizioni estreme di realizzazione di un CERMET all'interno di un assorbitore solare di un rivestimento spettralmente selettivo per tubi ricevitori. Questi campioni sono stati depositati su substrati di vetro Corning Eagle XG e sono stati catalogati con le sigle WCrTi-Al₂O₃/Al₂O₃_01 e WCrTi-Al₂O₃/Al₂O₃_02. La Tabella 4 riporta i parametri di deposizione utilizzati per la realizzazione delle due strutture bi-layer e lo spessore di ogni strato depositato. Come si può osservare dalla Tabella 4, l'unico parametro di processo diverso, rispetto a quelli precedentemente utilizzati, è rappresentato dalla velocità di rotazione del tubo porta-substrati in fase di deposizione dell'ultimo strato ceramico di allumina delle due strutture bi-layer, valore in tal caso uguale a quello tipicamente utilizzato per depositare i singoli materiali ceramici [5].

Tabella 4. Parametri di processo relativi al CERMET di WCrTi-Al₂O₃ e all'Al₂O₃ costituenti i bi-layer

Sigla campione	WCrTi-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ _01	WCrTi-Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ _02
Materiale CERMET	WCrTi-Al₂O₃	WCrTi-Al₂O₃
Flusso Ar (sccm)	400	400
Flusso O₂ (sccm)	O ₂ PEM	O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	~10	~10
Alimentazione Al (W)	1000	1000
Alimentazione WCrTi (W)	300	1800
Velocità di scansione (mm/min)	1000	1000
Velocità di rotazione (rpm)	20	20
Intervallo di scansione (mm)	3450÷2480	3450÷2480
Intensità riga spettrale Al (Cts)	35000	33000
Spessore (nm)	~100	~50
Materiale ceramico	Al₂O₃	Al₂O₃
Flusso Ar (sccm)	400	400
Flusso O₂ (sccm)	O ₂ PEM	O ₂ PEM
Pressione di Processo (μbar)	10	10
Alimentazione Al (W)	1000	1000
Velocità di scansione (mm/min)	1000	1000
Velocità di rotazione (rpm)	60	60
Intervallo di scansione (mm)	3450÷2480	3450÷2480
Intensità riga spettrale Al (Cts)	40000	40000
Spessore (nm)	~100	~100

I due campioni sono stati sottoposti a sette cicli di trattamento termico 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. Sono state eseguite caratterizzazioni ottiche dei campioni mediante misure di riflettanza e trasmittanza nell'intervallo di lunghezza d'onda 300 ÷ 2500nm sia all'inizio che al termine di ogni ciclo di annealing. Tali misure sono state condotte utilizzando lo spettrofotometro UV-Vis-NIR Perkin Elmer mod. Lambda 950 equipaggiato con sfera integratrice da 150 mm. Scopo ultimo di quest'attività è la valutazione della stabilità ottica ad alta temperatura in aria a 500 °C dei materiali CERMET di WCrTi-Al₂O₃ realizzati con processi di sputtering reattivo in zona di transizione.

La Figura 6 (a-b) e la Figura 7 (a-b) mostrano le curve di riflettanza e trasmittanza, rispettivamente, del bi-layer WCrTi-Al₂O₃/Al₂O₃_01 e del bi-layer WCrTi-Al₂O₃/Al₂O₃_02 as grown e dopo i diversi cicli di annealing. Dall'analisi delle Figure emerge chiaramente che esiste un primo periodo, della durata di circa 20 giorni, durante il quale entrambi i bi-layer presentano una significativa variazione delle proprietà ottiche. Si può ragionevolmente ipotizzare che in questo primo periodo 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. Entrambi i fenomeni determinano una riduzione del potere assorbente dei CERMET dei bi-layer che si manifesta in un abbassamento delle curve di riflettanza e in un innalzamento delle curve di trasmittanza. Inoltre, l'entità di queste variazioni è tanto maggiore quanto maggiore è il contenuto metallico del CERMET, infatti, maggiore è questo contenuto maggiori sono le quantità metalliche coinvolte nei processi ossidativi. Terminata questa prima fase di assestamento, i campioni mostrano poi un'ottima stabilità ottica e strutturale nei successivi trattamenti termici, evidenziata da curve di riflettanza e trasmittanza con variazioni praticamente trascurabili. In conclusione, si può affermare che i CERMET a base di WCrTi e Al₂O₃ sono degli ottimi candidati per realizzare gli assorbitori multistrato CERMET di rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500 °C. Inoltre, come precedentemente evidenziato e alla luce dell'esito positivo delle prove di stabilità termica condotte a 500 °C, risulta evidente che questi materiali potranno essere efficacemente impiegati anche come assorbitori multistrato CERMET a elevate prestazioni fototermiche per rivestimenti solari operanti in aria anche a temperature più basse, nel range di temperatura 300-500 °C, in quanto ne è garantita la stabilità ottico-strutturale.

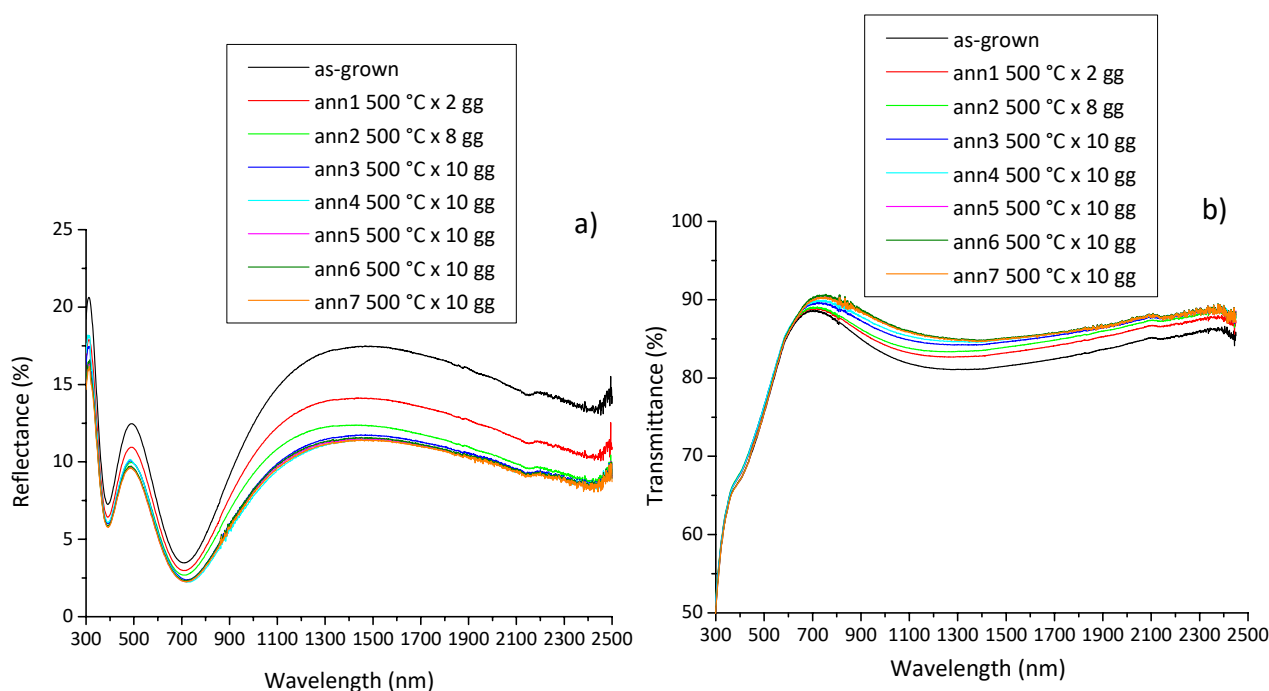


Figura 6. Curve di riflettanza (a) e trasmittanza (b) del campione WCrTi-Al₂O₃/Al₂O₃_01 as-grown e sottoposto a differenti cicli di annealing in aria alla temperatura di 500 °C

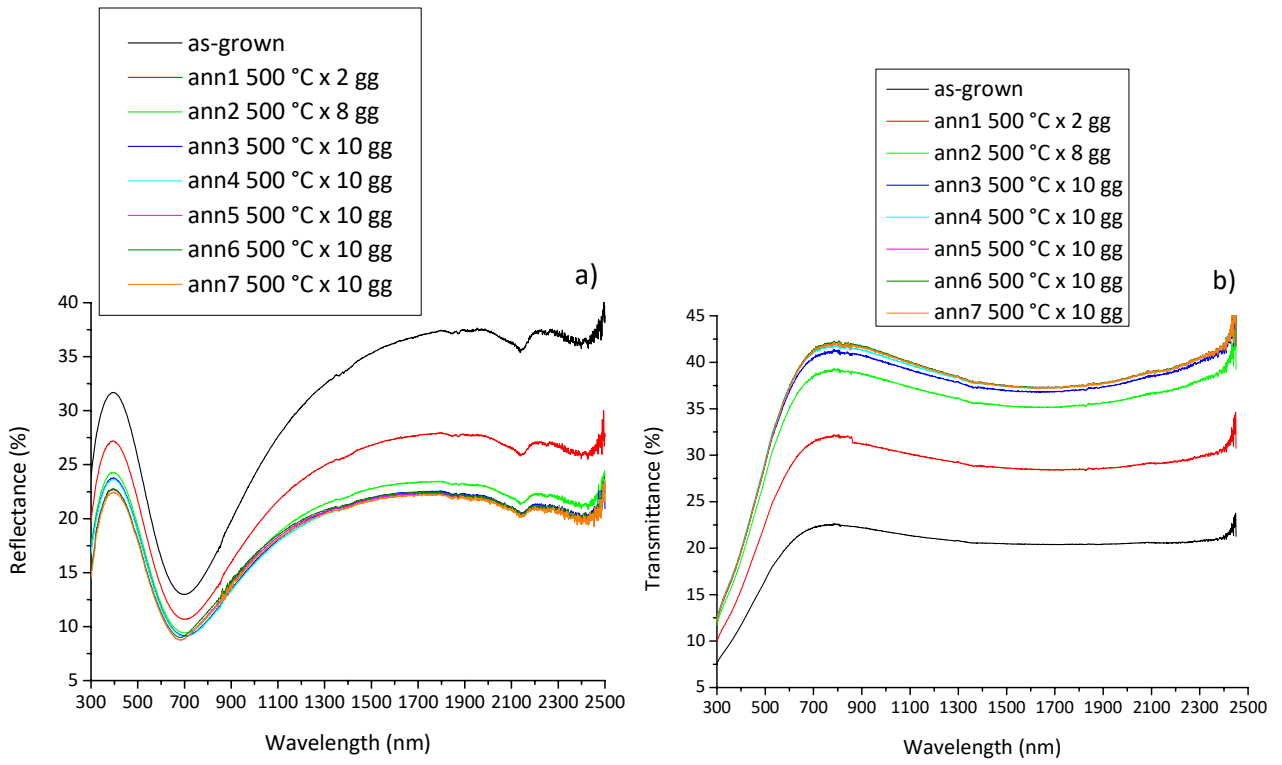


Figura 7. Curve di riflettanza (a) e trasmittanza (b) del campione WCrTi-Al₂O₃/Al₂O₃_02 as-grown e sottoposto a differenti cicli di annealing in aria alla temperatura di 500 °C

Conclusioni

L'attività di ricerca descritta nel presente rapporto tecnico è inerente allo sviluppo e messa a punto di processi di fabbricazione, ad alta velocità di deposizione, per la realizzazione di materiali CERMET in qualità di assorbitori solari di rivestimenti per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500 °C. I materiali individuati per realizzare l'assorbitore multistrato CERMET sono l' Al_2O_3 come componente ceramica e la lega WCrTi come componente metallica. Nella fattispecie, la lega metallica di WCrTi è stata scelta per la sua caratteristica di elevata resistenza all'ossidazione grazie alla capacità di creare uno strato di ossido protettivo sulla sua superficie, detto strato passivante, in grado di ridurre significativamente l'ossidazione dei metalli costituenti la lega stessa. I CERMET a base di WCrTi e Al_2O_3 sono stati realizzati mediante lo sviluppo e la messa a punto del processo di deposizione di tipo co-sputtering reattivo in regime di transizione.

La campagna sperimentale è partita con la messa a punto del processo di deposizione per la realizzazione del materiale ceramico. La tecnica messa a punto per la deposizione di questi materiali è lo sputtering reattivo a media frequenza in zona di transizione con controllo del processo effettuato mediante sistema PEM. L'ottimizzazione del processo ha previsto, innanzitutto, l'acquisizione della curva di isteresi del target di alluminio, una volta fissate la potenza di alimentazione di catodo e la pressione in camera di processo. L'analisi successiva di tale curva ha permesso di individuare e selezionare i punti di lavoro in cui effettuare le deposizioni. Prima di procedere con la deposizione dei campioni, è stato necessario eseguire delle simulazioni di processo facendo oscillare il carrello del tubo porta-substrati davanti ai target di Al, allo scopo di valutare l'effetto delle perturbazioni introdotte dal movimento del carrello sull'intensità della riga spettrale dell'alluminio controllata dal PEM. La stabilità di processo è stata ottenuta attraverso l'ottimizzazione dei parametri PID del sistema PEM.

Successivamente, una volta ottimizzate le condizioni di deposizione, sono stati depositati due campioni di allumina in transizione in modo da individuare la quantità ottimale di flusso di O_2 che garantisca la realizzazione di un materiale con le proprietà ottiche desiderate.

L'attività di sviluppo e messa a punto del processo di deposizione dell'allumina è risultata propedeutica per la successiva attività finalizzata alla realizzazione di materiali CERMET a base di WCrTi e Al_2O_3 . Tali materiali sono stati realizzati mediante l'ottimizzazione di un processo di fabbricazione ad alta velocità di deposizione, nella fattispecie il co-sputtering reattivo in regime di transizione, per depositare simultaneamente la componente ceramica e quella metallica del CERMET. È stata impiegata la tecnica dello sputtering MF reattivo in regime di transizione per depositare la componente ceramica, e la tecnica dello sputtering DC impulsivo per depositare la componente metallica. Anche nella realizzazione dei CERMET è stato necessario l'impiego del sistema PEM per controllare e gestire lo stato del plasma all'interno della camera di processo al fine di mantenere invariate le condizioni operative durante la realizzazione dei CERMET. La messa a punto del processo è avvenuta seguendo i criteri già adottati per la realizzazione del materiale ceramico: acquisizione della curva di isteresi per le diverse potenze di alimentazione del target di WCrTi, scelta del punto di lavoro in corrispondenza del quale effettuare le deposizioni, simulazione di processo per ottenere la stabilità delle condizioni operative. Una particolare attenzione è stata dedicata alla scelta del punto di lavoro: l'intensità di emissione della riga spettrale dell'alluminio, che il PEM deve mantenere invariata durante la deposizione dei CERMET, è stata scelta in modo che la tensione al catodo su cui sono montati i target di alluminio risultasse uguale a quella presente allo stesso catodo in fase di deposizione della sola allumina. In pratica, si è scelto di avere sempre le stesse le condizioni di processo ai target di alluminio indipendentemente che si realizzassero CERMET o la sola componente ceramica.

Una volta messo a punto il processo, sono stati depositati quattro campioni CERMET a 1000 W di potenza di alimentazione dei target di Al, e a quattro diverse potenze di alimentazione del target di WCrTi, 300 W, 800 W, 1200 W e 1800 W. Questo lavoro risulta molto utile per la fase di fabbricazione dello strato assorbitore del rivestimento solare, poiché quest'ultimo deve avere un contenuto metallico decrescente spostandosi dal riflettore ad infrarosso al filtro antiriflesso, in modo da assorbire al meglio la radiazione solare incidente.

Infine, è stata valutata la stabilità ottica e chimico-strutturale in aria alla temperatura di 500 °C dei CERMET di WCrTi-Al₂O₃. Questo studio è stato condotto sottoponendo i campioni a una serie di trattamenti termici in aria alla temperatura di 500 °C mediante l'impiego del forno LENTON mod. LTF 12/100/940. Per simulare condizioni operative prossime a quelle reali di lavoro di un CERMET all'interno di un rivestimento solare, sono stati realizzati due bi-layer composti da un primo strato CERMET, a contenuto metallico diverso nelle due strutture, con sopra uno stesso film di allumina. I due CERMET a diverso contenuto metallico sono stati scelti in modo che fossero rappresentativi delle condizioni estreme di realizzazione di un CERMET all'interno di un assorbitore solare di un rivestimento spettralmente selettivo per tubi ricevitori. Le strutture realizzate sono state sottoposte a sette trattamenti termici in aria alla temperatura di 500 °C per un totale di 60 giorni, con primo trattamento termico della durata di 2 giorni, un secondo di 8 giorni e, successivi trattamenti (dal terzo al settimo) di durata costante e pari a 10 giorni. I risultati della sperimentazione hanno evidenziato che, dopo un periodo di assestamento anche piuttosto lungo (circa 20 giorni) durante il quale variano significativamente le proprietà ottiche dei CERMET a base di WCrTi e Al₂O₃, questi materiali si stabilizzano mostrando, nel tempo, variazioni trascurabili delle loro proprietà ottiche. In conclusione, si può affermare che i CERMET a base di WCrTi e Al₂O₃ costituiscono degli ottimi candidati per realizzare assorbitori multistrato CERMET di rivestimenti solari per tubi ricevitori operanti in aria alla temperatura di 500 °C. Inoltre, essi potranno essere efficacemente impiegati in qualità di assorbitori multistrato CERMET a elevate prestazioni fototermiche per rivestimenti solari operanti in aria anche a temperature più basse, nel range 300-500 °C, in quanto ne è garantita la stabilità ottico-strutturale.

Riferimenti bibliografici

- [1] F Koch, J Brinkmann, S Lindig, T P Mishra and Ch Linsmeier, "Oxidation behaviour of silicon-free tungsten alloys for use as the first wall material", *Phys. Scr.* T145 (2011) 014019.
- [2] Tobias Wegener, Felix Klein, Andrey Litnovsky, Marcin Rasinski, Jens Brinkmann, Freimut Koch, Christian Linsmeier, "Development and analyses of self-passivating tungsten alloys for DEMO accidental condition", *Fusion Engineering and Design* 124 (2017), 183-186.
- [3] A. Calvo, C. Garcia-Rosales, F. Koch, N. Ordàs, I. Iturriza, H. Greuner, G. Pintsuk, "Manufacturing and testing of self-passivating tungsten alloys of different composition", *Nuclear Materials and Energy* 9 (2016), 422-429.
- [4] C. Garcia-Rosales, P. Lòpez-Ruiz, S. Alvarez-Matin, A. Calvo, N. Ordàs, F. Koch, J. Brinkmann, "Oxidation behaviour of bulk W-Cr-Ti alloys prepared by mechanical alloying and HIPing", *Fusion Engineering and Design* 89 (2014), 1611-1616.
- [5] 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*
- [6] 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.
- [7] I. Safi, "Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review", *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000), 203-219.
- [8] 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.