

Ricerca di Sistema elettrico



Materiali e componenti avanzati per impianti CSP – Studio morfologico, strutturale e compositazionale di materiali e strutture multistrato per coating innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC a media temperatura e di impianti CSP ad alta temperatura (LA1.3)

C. Prestigiacomo, R. Inguanta, F. Proietto, C. Diletto, A. Galia



**Università
degli Studi
di Palermo**

Materiali e componenti avanzati per impianti CSP - Studio morfologico, strutturale e compositivo di materiali e strutture multistrato per coating innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC a media temperatura e di impianti CSP ad alta temperatura(LA1.3)

C. Prestigiacomo¹, R. Inguanta¹, F. Proietto¹, C. Diletto², A. Galia¹

¹Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Palermo, viale delle Scienze, 90128, PA.

²ENEA – Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica – ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.9 "Solare termodinamico"

Linea di attività: LA1.3

Responsabile del Progetto: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile del Work Package: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Prof. Alessandro Galia, Università degli Studi di Palermo (UniPA)

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di Collaborazione, tra ENEA e Università degli Studi di Palermo - Dipartimento di Ingegneria, dal titolo: "Materiali e componenti avanzati per impianti CSP - Studio morfologico, strutturale e compositivo di materiali e strutture multistrato per coating innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC a media temperatura e di impianti CSP ad alta temperatura"

Responsabile scientifico ENEA: Claudia Diletto

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Prof. Alessandro Galia

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti.....	6
3	Prodotti attesi	7
4	Prodotti sviluppati	8
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	9
6	Sintesi delle attività svolte	10
7	Dettaglio delle attività svolte.....	11
7.1	Analisi morfologica e strutturale di coating per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC operanti a media temperatura (fino a 350 °C)	11
7.2	Analisi morfologica di coating per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP operanti ad alta temperatura (550 °C).....	18
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	34
9	Pubblicazioni scientifiche	35
10	Eventi di disseminazione	36

Indice delle figure

Figura 1: Caratterizzazione SEM della superficie del campione as-grown OAg_SAT_MicroPTC_06.....	12
Figura 2: Analisi EDS della superficie del campione OAg_SAT_MicroPTC_06.	13
Figura 3: Caratterizzazione SEM ed EDS line di tre sezioni, a), b), c) del campione OAg_SAT_MicroPTC_06.....	14
Figura 4: a) Caratterizzazione SEM della superficie, b) e c) della sezione e d) EDS line della sezione del campione OAg_SAT_MicroPTC_04_Ann1, sottoposto ad annealing termico in vuoto a 350 °C per 168 h.	15
Figura 5 : a) Caratterizzazione SEM della superficie, b) della sezione e c) EDS line della sezione del campione OAg_SAT_MicroPTC_06_Ann2, sottoposto ad annealing termico in vuoto a 350 °C per 336 h.....	15
Figura 6: Analisi EDS della superficie del campione OAg_SAT_MicroPTC_04_Ann1, sottoposto ad annealing termico in vuoto a 350 °C per 168 h.	16
Figura 7: Analisi EDS della superficie del campione OAg_SAT_MicroPTC_06_Ann2, sottoposto ad annealing termico in vuoto a 350 °C per 336 h.....	16
Figura 8 : Misura grani dei campioni a) OAg_SAT_MicroPTC_06, b) OAg_SAT_MicroPTC_04_Ann1, c) OAg_SAT_MicroPTC_06_Ann2.....	17
Figura 9 : Caratterizzazione SEM della superficie dei campioni: a) n. 1_W/Ag/AlN, b) n. 6_W/Ag/Al ₂ O ₃ /Ag/Al ₂ O ₃ , c) n. 7_W/Ag/Al ₂ O ₃ /Ag/Al ₂ O ₃ , d) n. 9_W/Ag/Al ₂ O ₃	19
Figura 10: Analisi EDS delle superfici dei campioni: a) n. 1_W/Ag/AlN, b) n. 6_W/Ag/Al ₂ O ₃ /Ag/Al ₂ O ₃ , c) n. 7_W/Ag/Al ₂ O ₃ /Ag/Al ₂ O ₃ , d) n. 9_W/Ag/Al ₂ O ₃	20
Figura 11 : Caratterizzazione SEM di tre differenti sezioni, a), b), c), del campione n. 6_W/Ag/Al ₂ O ₃ /Ag/Al ₂ O ₃ con misure relative agli strati rilevati.	21
Figura 12: caratterizzazione SEM e EDS line nelle sezioni a), b) e c) del campione n. 6_W/Ag/Al ₂ O ₃ /Ag/Al ₂ O ₃	21
Figura 13: caratterizzazione SEM di quattro differenti sezioni, a), b), c) e d), del campione n. 7_W/Ag/Al ₂ O ₃ /Ag/Al ₂ O ₃ con misure relative agli strati rilevati.	22
Figura 14: caratterizzazione SEM e EDS line delle sezioni a), b), c) e d) del campione n.7_W/Ag/Al ₂ O ₃ /Ag/Al ₂ O ₃	23
Figura 15 :caratterizzazione SEM della sezione del campione n.10_W/Ag/Al ₂ O ₃ con misure relative agli strati rilevati.....	24
Figura 16: caratterizzazione SEM e EDS line delle sezioni a), b) e c) del campione n. 10_W/Ag/Al ₂ O ₃	24
Figura 17 :caratterizzazione SEM della sezione del campione n.9_W/Ag/Al ₂ O ₃	25
Figura 18: Caratterizzazione SEM e EDS line delle sezioni a) e b) del campione n.9_W/Ag/Al ₂ O ₃	25
Figura 19: Misura dei grani del campione n. 1_W/Ag/AlN.	26
Figura 20: Misura dei grani del campione n. 6_W/Ag/Al ₂ O ₃ /Ag/Al ₂ O ₃	26

Figura 21: Misura dei grani del campione n. 7_W/Ag/Al ₂ O ₃ /Ag/Al ₂ O ₃	27
Figura 22: Misura grani campione n. 9_W/Ag/Al ₂ O ₃	27
Figura 23 :caratterizzazione SEM della superficie del campione n. 9_as-grown.	29
Figura 24: caratterizzazione SEM della superficie del campione n. 10_Ann1.	30
Figura 25: caratterizzazione SEM della superficie del campione n. 11_Ann2.	30
Figura 26: caratterizzazione SEM della superficie del campione n. 12_Ann3.	30
Figura 27: caratterizzazione SEM della superficie del campione n. 13_Ann4.	31
Figura 28: misura della dimensione dei grani del campione n. 9_as-grown.	31
Figura 29: misura della dimensione dei grani del campione n. 10_Ann1.	32
Figura 30: misura della dimensione dei grani del campione n. 12_Ann3.	32
Figura 31: dimensione grani campione n. 13_Ann4.	33

Indice delle tabelle

Tabella 1: Dimensione dei grani valutati per i campioni as-grown e sottoposti ad annealing termico in vuoto.....	17
Tabella 2: Tabella sinottica degli esiti delle analisi EDS in piano.	28

1 Risultati attesi

Nell'ambito della LA 1.3 è prevista la caratterizzazione di materiali e strutture multistrato tramite analisi morfologiche, strutturali e composizionali atte a supportare la realizzazione di un coating innovativo per le applicazioni a media temperatura e di un coating innovativo per applicazioni ad alta temperatura, le cui fabbricazioni sono previste nell'ambito della linea di attività LA1.2 in carico a ENEA.

Sarà verificato che:

- (i) il coating completo, oltre a possedere elevate prestazioni fototermiche, abbia un'alta stabilità strutturale per una vita utile di almeno 25 anni alla temperatura operativa di 350 °C.
- (ii) il coating completo, oltre a possedere prestazioni fototermiche incrementate, abbia un'alta stabilità strutturale per una vita utile di almeno 25 anni alla temperatura operativa di 550 °C.

Da capitolato di Progetto erano previste le seguenti attività sperimentali volte a verificare la stabilità strutturale dei materiali/coating realizzati:

- Studio dei meccanismi ossidativi e variazione nella stechiometria dei singoli materiali, ovvero dei coating, tramite analisi EDS, XPS, IR, Raman, opportunamente selezionate;
- Studio delle modifiche morfo-strutturali dei singoli materiali, ovvero dei coating, tramite SEM (in piano e in sezione), EDS, AFM, XRD, Raman, opportunamente selezionate.

2 Risultati ottenuti

Il Dipartimento di Ingegneria dell'Università degli Studi di Palermo ha condotto uno studio che ha riguardato l'analisi di parametri tecnici mediante misure di tipo SEM ed EDS, sia in piano che in sezione, per la caratterizzazione di campioni sviluppati dal C.R. ENEA di Portici nelle linee di attività LA1.1 e LA1.2, nell'ambito delle quali singoli materiali (di tipo metallico, ceramico e metallo-ceramico), strutture multistrato e coating completi (da questi materiali costituiti) sono stati depositati mediante tecnica di sputtering.

I risultati della linea LA1.3 sono funzionali ed intimamente connessi con quelli delle linee LA 1.1 e LA1.2, quindi non permettono da soli di identificare benefici per il sistema elettrico nazionale. Le attività condotte hanno consentito di selezionare quei materiali che, tra quelli sviluppati, hanno manifestato caratteristiche morfo-strutturali stabili nel tempo, tali per cui è possibile impiegarli per realizzare coating per tubi ricevitori solari evacuati di impianti CSP con proprietà fototermiche interessanti.

3 Prodotti attesi

Per linea di attività LA1.3, il prodotto atteso è un report tecnico che riporta gli esiti derivanti dalle analisi morfologiche, strutturali e composizionali eseguite su materiali e strutture multistrato atti a supportare la realizzazione di coating innovativi per le applicazioni a media (350 °C) e ad alta temperatura (550 °C), previsti nell'ambito della linea di attività LA1.2. In tale report è verificato che i coating completi, oltre che a possedere elevate prestazioni fototermiche, abbiano un'alta stabilità strutturale per una vita utile di almeno 25 anni alla temperatura operativa di 350 °C e 550 °C.

4 Prodotti sviluppati

Il prodotto sviluppato e reso disponibile nell'ambito della linea di attività LA1.3 del Progetto 1.9 "Solare termodinamico" è costituito dal presente report:

- C. Prestigiacomo , R. Inguanta, F. Proietto, C. Diletto, A. Galia, "Materiali e componenti avanzati per impianti CSP - Studio morfologico, strutturale e composizionale di materiali e strutture multistrato per coating innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC a media temperatura e di impianti CSP ad alta temperatura", Report RdS_PTR 22-24_PR1.9_LA1.3_298.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le attività della linea LA1.3 sono state svolte senza scostamenti tecnici e con limitati scostamenti economici rispetto a quanto previsto nel capitolato vigente di Progetto.

Sono state eseguite misure SEM/EDS preliminari di sezioni di campioni multistrato depositati su vetro e acciaio. Questa fase di studio iniziale ha consentito di superare alcune criticità importanti in merito alla metodologia con la quale studiare la variazione nella stechiometria e/o le modifiche morfo-strutturali dei singoli materiali, ovvero dei coating.

In particolare, la criticità tecnica costituita dalle metodologie di taglio del campione è stata efficacemente superata nel corso dei primi semestri di lavoro poiché, grazie alle analisi preliminari condotte, sono state individuate delle condizioni di preparazione ottimali dei campioni in termini di dimensione e scelta del materiale utilizzato come substrato per la fabbricazione del rivestimento oggetto delle analisi.

Le analisi hanno consentito di osservare che per i campioni supportati su vetro il taglio realizzato per frattura fragile non si presentava uniforme ma randomico; inoltre, la casualità con cui veniva effettuato il taglio comportava un prolungamento del tempo di analisi senza garanzie di trovare una zona rappresentativa. Quando è stato utilizzato l'acciaio come materiale di supporto, le analisi morfologiche hanno evidenziato una sezione distrutta, ovvero non osservabile, quando il taglio veniva effettuato per tranciatura.

Durante le caratterizzazioni dei campioni supportati su c-Si è stato visto che il taglio effettuato per frattura fragile consentiva di studiare la morfologia delle sezioni in maniera efficace ed in più punti.

In tutti i casi, sia con vetro che con acciaio che con c-Si, è inoltre emersa la necessità di effettuare una schermatura delle sezioni dei substrati onde evitare la deposizione per sputtering dei materiali lungo le stesse, in particolare nel caso in cui veniva caratterizzata la sezione con taglio industriale.

In merito agli scostamenti economici, valgono le seguenti considerazioni. Nel capitolato di Progetto è preventivato un costo totale della LA1.3 (escluse spese generali) pari a 40.270,00 €, ripartito tra costi di personale (categoria A) per 16.220,00 € e costi di esercizio (categoria C) per 24.050,00 €. Il costo totale (escluse spese generali) effettivamente sostenuto per l'esecuzione della LA1.3 è di 38.454,07 € ripartito tra costi di personale per 22.875,00 € e costi di esercizio per 15.579,07 €.

Per quanto attiene ai costi di personale, l'importo superiore di circa 6.650,00€ a consuntivo deriva dal maggior numero di ore di personale che sono state necessarie per superare le criticità tecnica sopra evidenziate.

6 Sintesi delle attività svolte

La linea di attività LA1.3, che si integra funzionalmente con le linee LA1.1 e LA1.2, fa parte della linea di ricerca sui "coating innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP a collettori lineari" e ha come finalità lo studio morfologico, strutturale e composizionale dei materiali e delle strutture multistrato, sviluppate da C.R. ENEA di Portici, costituenti coating solari per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC operanti a media temperatura (350 °C) e tubi ricevitori evacuati di impianti CSP operanti ad alta temperatura (550 °C).

Il metodo di indagine è stato basato sullo specifico svolgimento di analisi SEM ed EDS, in piano e in sezione, che hanno permesso di studiare e analizzare i fenomeni di degrado che possono coinvolgere i singoli materiali, le strutture multistrato e i coating sviluppati da ENEA nell'ambito delle linee di attività LA1.1 e LA1.2.

Sono stati studiati, in particolare, materiali, strutture multistrato e coating completi as-grown, al fine di analizzare l'impatto dei processi di deposizione sulle loro proprietà morfologiche e strutturali, e materiali, strutture multistrato e coating completi sottoposti a test di annealing termico in vuoto, al fine di studiarne la relativa stabilità strutturale.

7 Dettaglio delle attività svolte

La presente La 1.3, che si integra funzionalmente con le linee di attività LA 1.1 e LA1.2, prevede due filoni di ricerca. Il primo è relativo all'analisi morfo-strutturale di materiali e coating per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC operanti a media temperatura (fino a 350 °C). Il secondo è relativo all'analisi morfo-strutturale di materiali e coating per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP operanti ad alta temperatura (550 °C).

Da capitolato di progetto erano previste le seguenti attività sperimentali volte a verificare la stabilità strutturale dei materiali/coating realizzati:

- Studio dei meccanismi ossidativi e variazione nella stechiometria dei singoli materiali, ovvero dei coating, tramite analisi EDS, XPS, IR, Raman, opportunamente selezionate;
- Studio delle modifiche morfo-strutturali dei singoli materiali, ovvero dei coating, tramite SEM (in piano e in sezione), EDS, AFM, XRD, Raman, opportunamente selezionate.

7.1 Analisi morfologica e strutturale di coating per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC operanti a media temperatura (fino a 350 °C)

Il C.R. ENEA di Portici ha fornito coating per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC operanti a media temperatura (fino a 350 °C) depositati su c-Si. Sono stati anzitutto esaminati campioni as-grown al fine di analizzare l'impatto dei processi di deposizione sulle relative proprietà morfo-strutturali. Nello specifico, sono stati esaminati due campioni di rivestimento as-grown catalogati come OAg_SAT_MicroPTC_05 e OAg_SAT_MicroPTC_06 caratterizzati dalla seguente struttura:

W/Ag/Cermet(WN-AIN)/AIN/Cermet(WN-AIN)/SiO₂

e con i seguenti spessori dei singoli strati:

150 nm/150 nm/100 nm/25 nm/25 nm/100 nm

I due campioni sono stati fabbricati in maniera analoga a meno di qualche leggera variazione nello spessore e gli esiti delle analisi morfo-strutturali eseguite su entrambi non hanno fornito differenze significative. Data la loro equivalenza, si riportano nel seguente report i risultati delle analisi condotte sul solo campione OAg_SAT_MicroPTC_06 che, in particolare, sono state le seguenti:

- SEM in piano e/o in sezione
- EDS in superficie
- EDS line in sezione

I risultati di tali analisi sono stati successivamente confrontati con quelli ottenuti su analoghi campioni sottoposti a processi di annealing termico in vuoto a 350 °C per 168 h (campione catalogato come OAg_SAT_MicroPTC_04_Ann1) e per 336 h (campione catalogato come OAg_SAT_MicroPTC_06_Ann2), al fine di verificarne la relativa stabilità strutturale.

La Figura 1 riporta le immagini SEM in piano relative al campione as-grown OAg_SAT_MicroPTC_06, mentre la Figura 2 riporta i risultati della caratterizzazione EDS in superficie eseguita sul medesimo campione, dalla quale si evidenzia la presenza qualitativa di tutti gli elementi costituenti il campione. Infine, nella Figure 3 sono riportate le immagini SEM di tre differenti sezioni del campione as-grown nelle quali vengono mostrati anche gli esiti delle

misure EDS line eseguite. A meno di qualche piccolo errore sia di tipo strumentale che imputabile al taglio eseguito, lo spessore totale determinato tramite SEM risulta in linea con quello stimato in funzione dei parametri di processo utilizzati in fase di deposizione.

Come precedentemente accennato, il campione as-grown è stato sottoposto a trattamenti di annealing termico in vuoto a 350 °C. La Figure 4 riporta, in particolare, le caratterizzazioni SEM in piano e in sezione e le misure EDS line in sezione eseguite sul campione trattato termicamente in vuoto a 350 °C per 168h; la figura 5 riporta le medesime caratterizzazioni eseguite sul campione sottoposto a trattamento termico in vuoto a 350 °C per 336 h. Nelle Figure 6 e 7 sono riportate, infine, le caratterizzazioni EDS eseguite sulla superficie dei due campioni trattati termicamente.

Dalle misure SEM è stato possibile stimare le dimensioni medie dei grani del campione as-grown messe successivamente a confronto con quelle dei campioni sottoposti ai processi di annealing termico. Tale valutazione ha permesso, nello specifico, di determinare gli effetti del trattamento termico su questa grandezza e sulla morfologia dei materiali. Si è visto, in particolar modo, che già a partire dal primo ciclo di annealing termico, pari a 168h, è stata registrata una riduzione sensibile nella dimensione dei grani la cui distribuzione di dimensione caratteristica è passata da circa 120 nm a circa 46 nm, per poi aumentare leggermente, fino a circa 70 nm, per il campione sottoposto al secondo ciclo termico di 336h. I risultati di tali valutazioni sono riportati nelle successive Tabella 1 e Figura 8. Ciononostante, è bene evidenziare che gli esiti delle misure EDS line in sezione hanno comunque mostrato la stabilità strutturale dei campioni in termini di composizione, poiché la struttura e la distribuzione dei vari elementi all'interno degli stessi non variano a seguito dei trattamenti termici cui i campioni sono stati sottoposti (cfr. Figura 3 con figure 4 e 5). Tali risultati dimostrano, quindi, che la diffusività dei vari elementi all'interno della struttura è trascurabile grazie alle buone proprietà chimico-strutturale dei vari strati depositati. Ciò conferisce ai coating realizzati proprietà strutturali idonee per applicazioni in vuoto alla temperatura operativa di 350 °C.

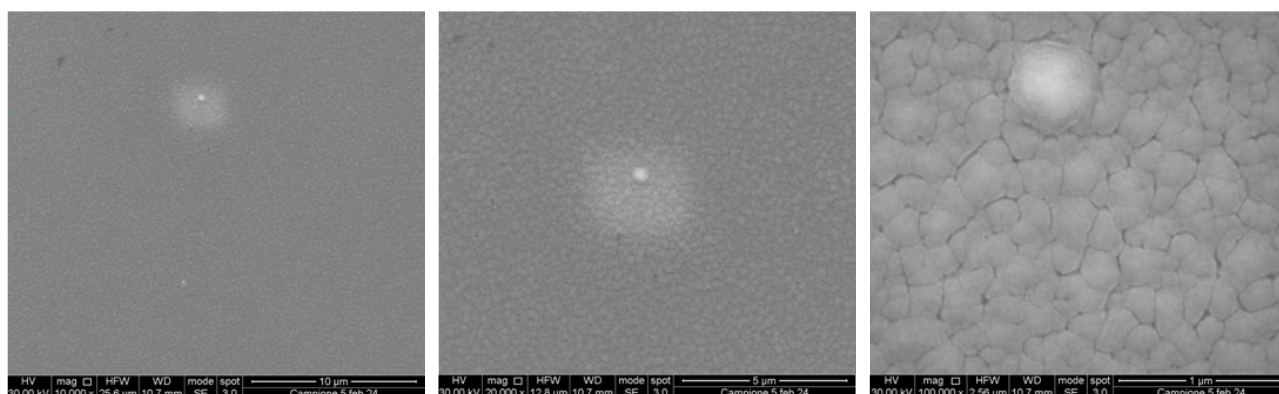


Figura 1: Caratterizzazione SEM della superficie del campione as-grown OAg_SAT_MicroPTC_06.

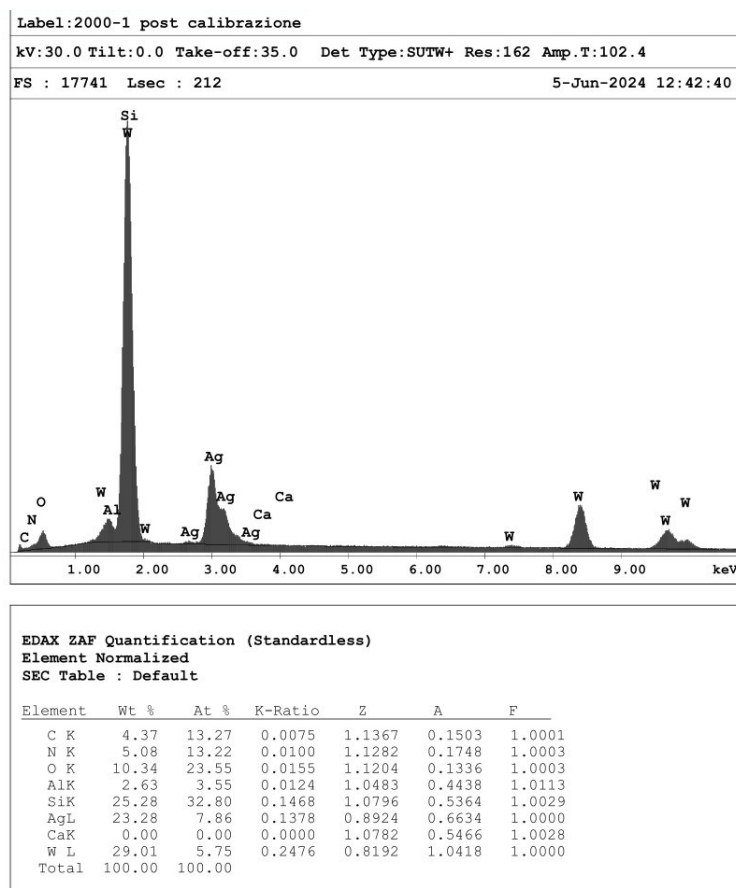
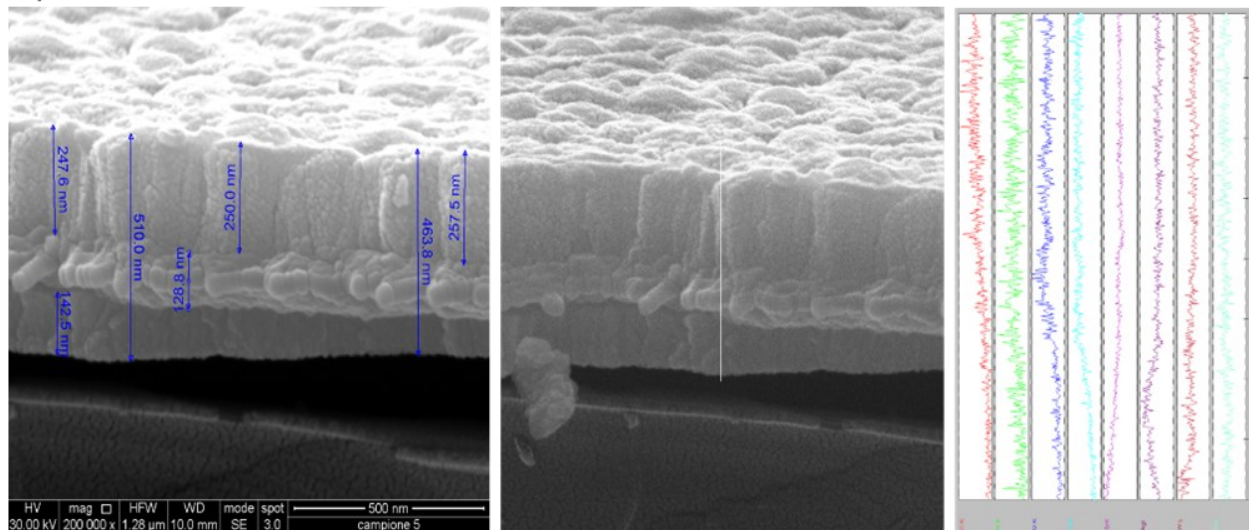
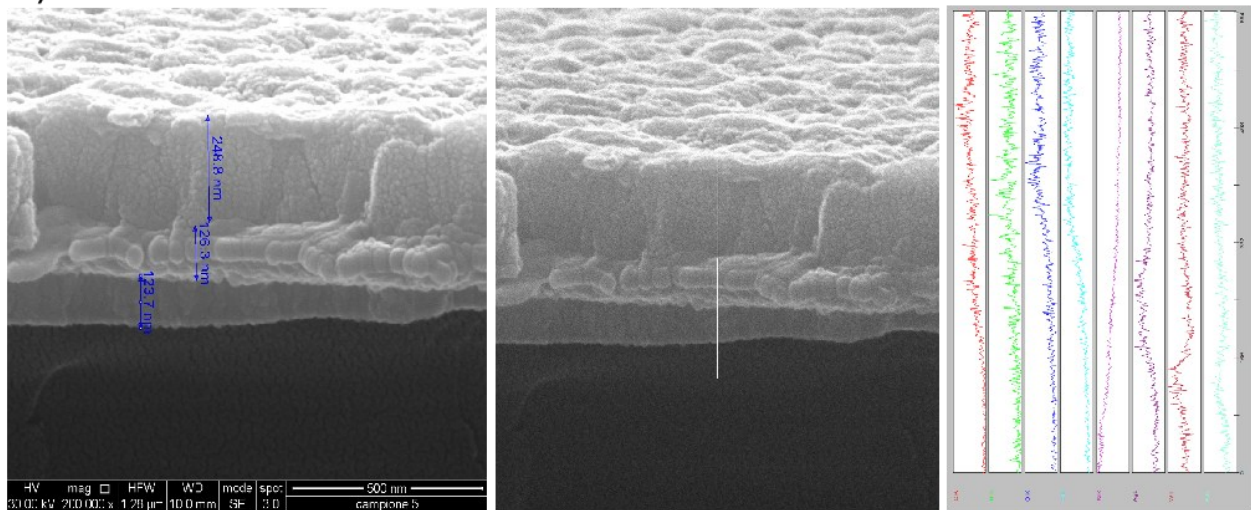


Figura 2: Analisi EDS della superficie del campione OAg_SAT_MicroPTC_06.

a)



b)



c)

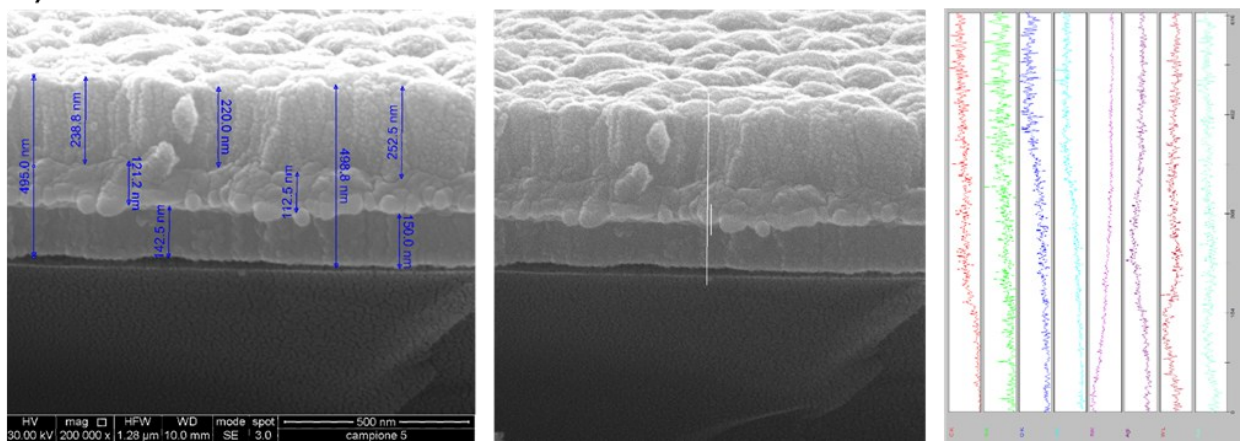
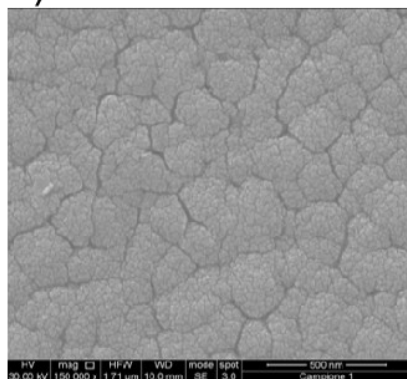
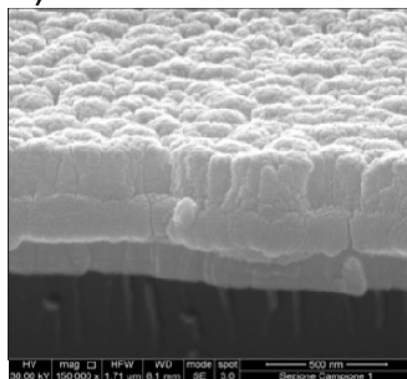


Figura 3: Caratterizzazione SEM ed EDS line di tre sezioni, a), b), c) del campione OAg₂SAT_MicroPTC_06.

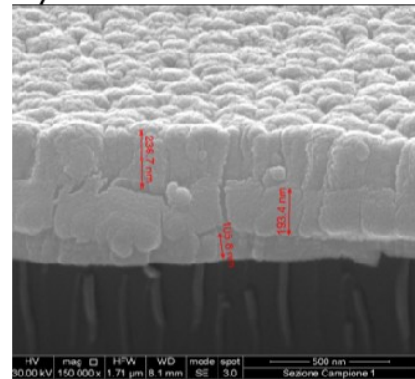
a)



b)



c)



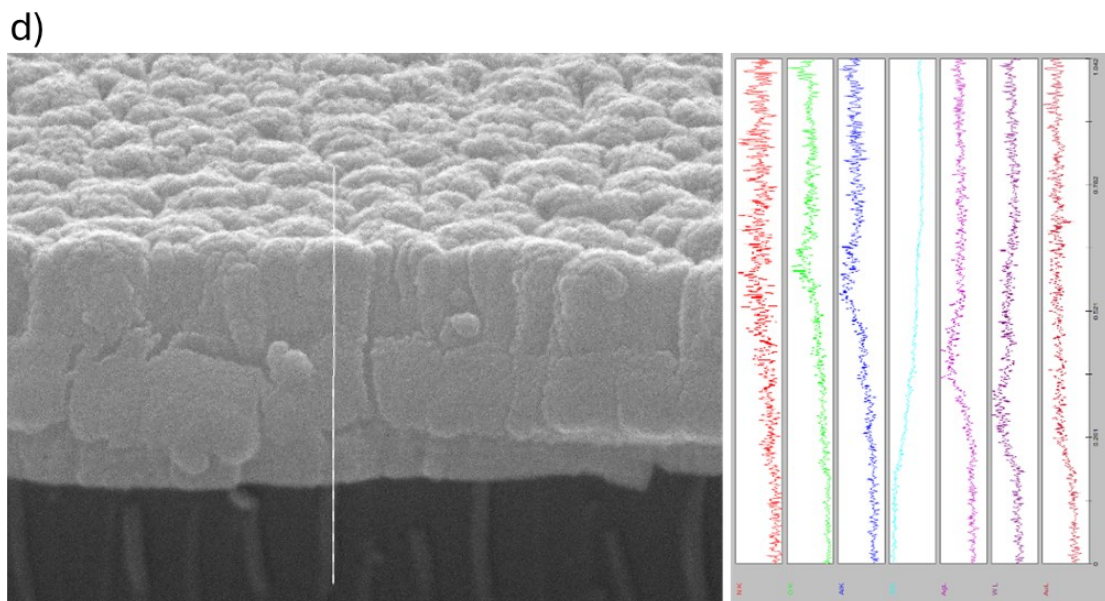


Figura 4: a) Caratterizzazione SEM della superficie, b) e c) della sezione e d) EDS line della sezione del campione OAg_SAT_MicroPTC_04_Ann1, sottoposto ad annealing termico in vuoto a 350 °C per 168 h.

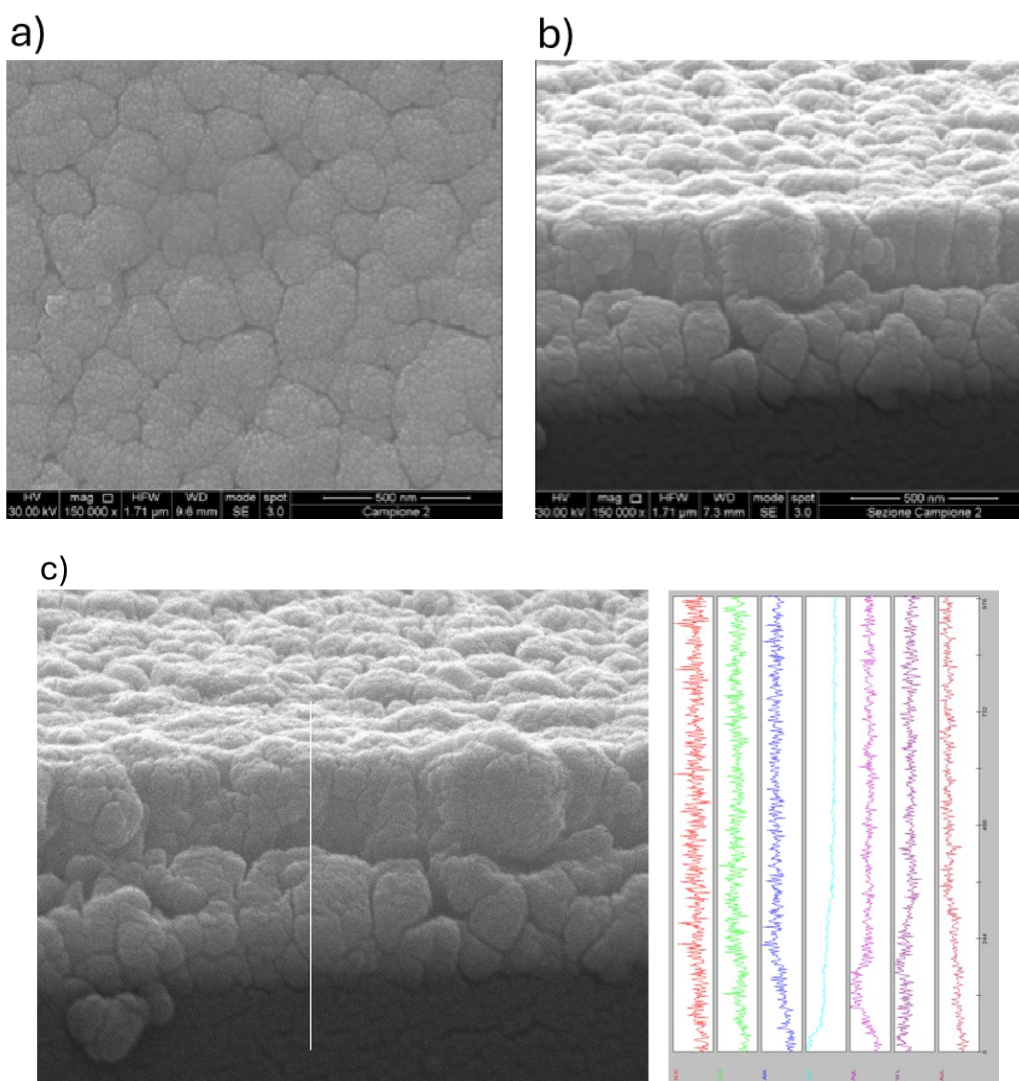


Figura 5 : a) Caratterizzazione SEM della superficie, b) della sezione e c) EDS line della sezione del campione OAg_SAT_MicroPTC_06_Ann2, sottoposto ad annealing termico in vuoto a 350 °C per 336 h.

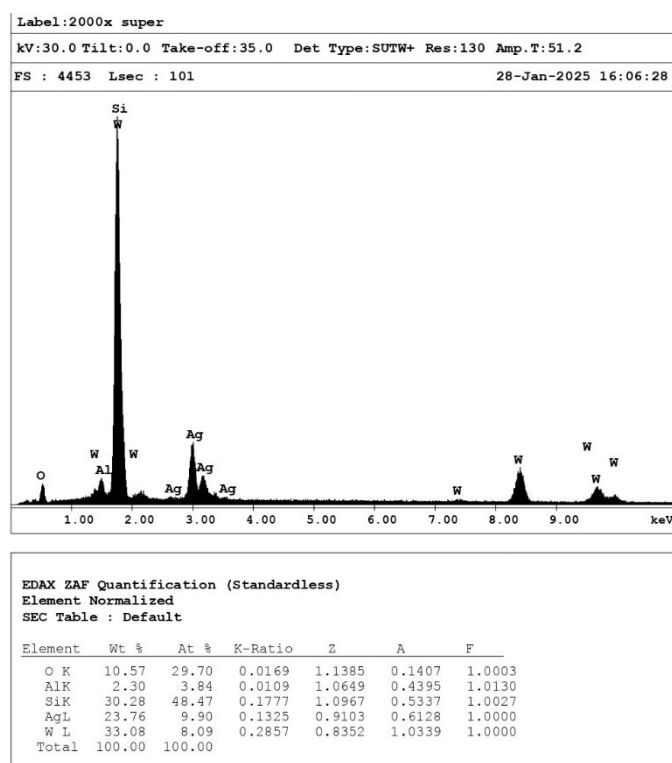


Figura 6: Analisi EDS della superficie del campione OAg_SAT_MicroPTC_04_Ann1, sottoposto ad annealing termico in vuoto a 350 °C per 168 h.

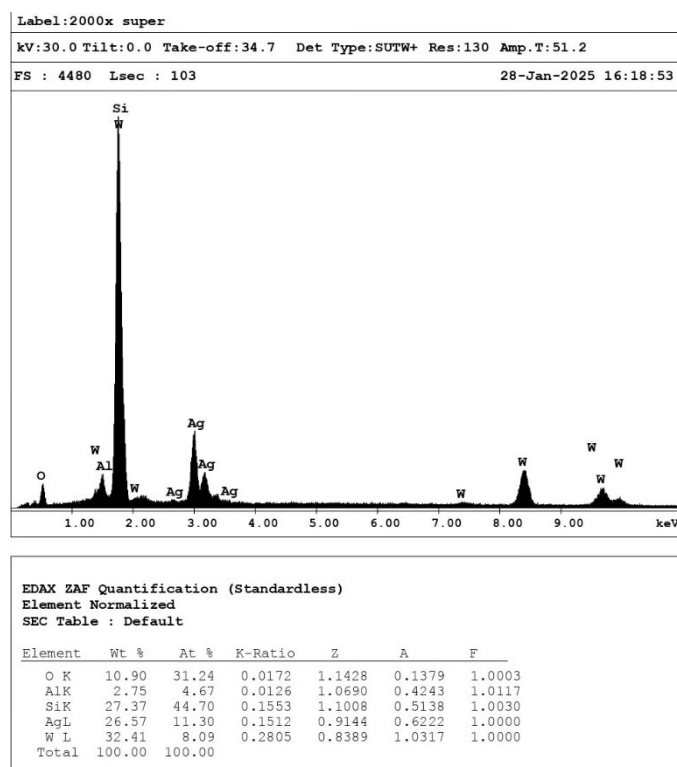


Figura 7: Analisi EDS della superficie del campione OAg_SAT_MicroPTC_06_Ann2, sottoposto ad annealing termico in vuoto a 350 °C per 336 h.

Tabella 1: Dimensione dei grani valutati per i campioni as-grown e sottoposti ad annealing termico in vuoto.

Oag_SAT_Micro PTC_06 As-grown	Diametro grani (nm)	Oag_SAT_Micr oPTC_04 Ann1(168h)	Diametro grani (nm)	Oag_SAT_Micr oPTC_06 Ann2(336h)	Diametro grani (nm)
1	139.3	1	45.2	1	64.7
2	124.4	2	54.7	2	70.9
3	114.4	3	45.6	3	80.4
4	125.6	4	40.5	4	65.7

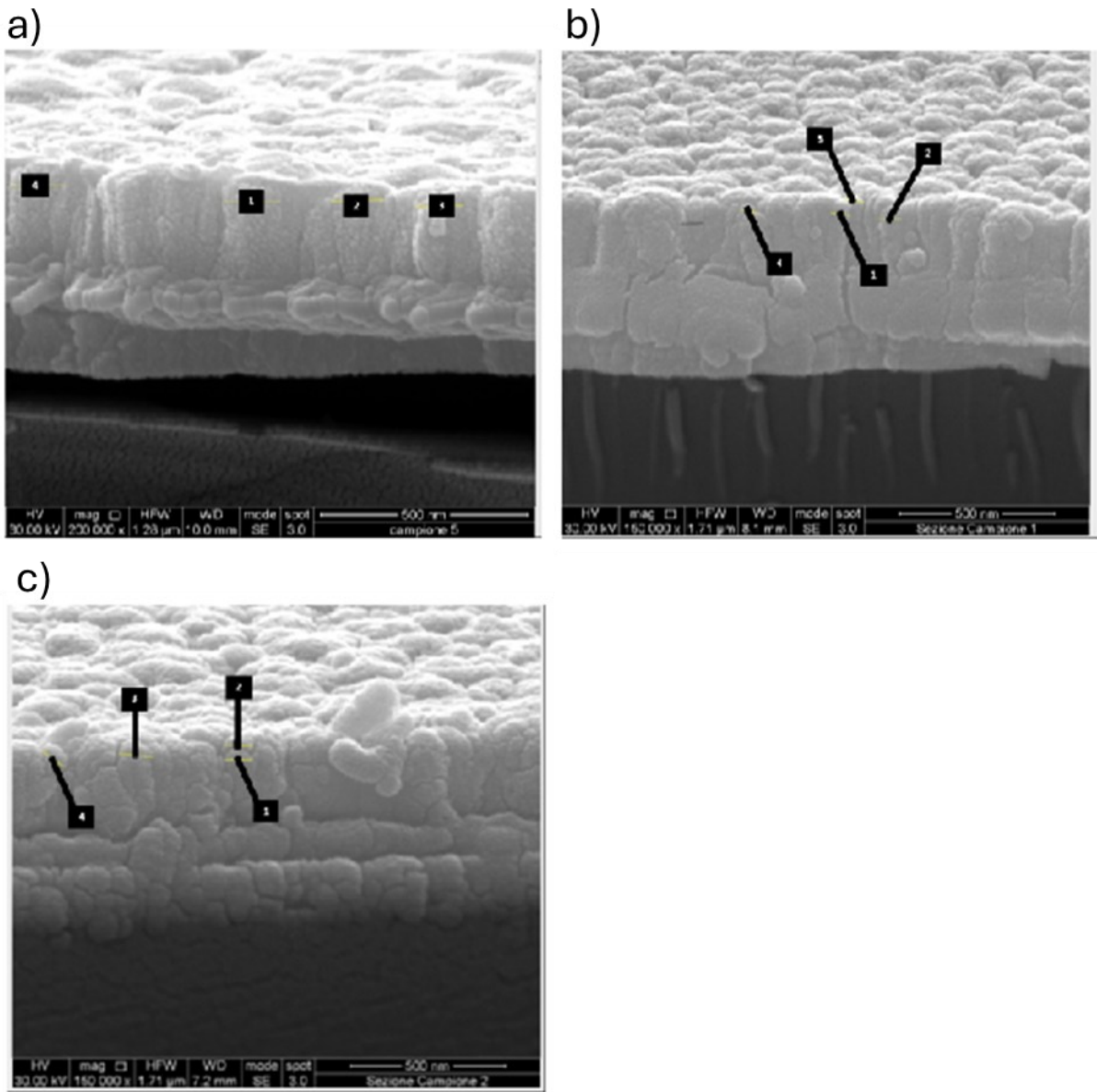


Figura 8 : Misura grani dei campioni a) OAg_SAT_MicroPTC_06, b) OAg_SAT_MicroPTC_04_Ann1, c) OAg_SAT_MicroPTC_06_Ann2.

7.2 Analisi morfologica di coating per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP operanti ad alta temperatura (550 °C)

Il C.R. ENEA di Portici ha fornito strutture multistrato e coating completi per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP operanti ad alta temperatura (550 °C), depositati sia su c-Si che su acciaio AISI 321 BA (Bright Annealed). In particolare, il secondo filone di ricerca della linea di attività LA1.3 prevedeva lo studio della stabilità del riflettore infrarosso di Ag quando inserito all'interno di strutture barriera atte a limitarne la cinetica di diffusione ad alta temperatura.

È stata condotta una prima campagna di analisi al fine di studiare le varie tipologie di strutture multistrato as-grown sotto riportate, caratterizzate dall'avere lo strato metallico di Ag inserito tra uno strato barriera sottostante di W e strati barriera sovrastanti di diversa tipologia. I materiali in questione sono stati tutti depositati su c-Si:

- Campione n. 1_W/Ag/AlN con i seguenti spessori 100 nm/120 nm/20 nm. Il campione è stato caratterizzato mediante SEM ed EDS in piano.
- Campione n. 10_W/Ag/Al₂O₃ avente i seguenti spessori: 120 nm/120 nm/16 nm. Il campione è stato caratterizzato mediante SEM in sezione ed EDS line in sezione.
- Campione n. 9_W/Ag/Al₂O₃ avente i seguenti spessori: 120nm/20 nm/16 nm. Il campione è stato caratterizzato mediante SEM in piano e in sezione, EDX ed EDS line in sezione.

Inoltre, sono stati caratterizzati campioni con strutture multiple strato metallico/strato barriera, come di seguito riportato:

- Campione n. 6_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃ con i seguenti spessori: 120nm/120nm/16nm/20nm/16nm. Il campione è stato caratterizzato mediante SEM in piano e in sezione, EDX e EDS line in sezione.
- Campione n. 7_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃ avente i seguenti spessori: 120nm/20nm/16nm/20nm/16 nm. Il campione è stato caratterizzato mediante SEM in piano e in sezione, EDX ed EDS line in sezione.

La Figura 9 riporta le caratterizzazioni SEM della superficie dei campioni su riportati eccetto che per il campione n. 10_W/Ag/Al₂O₃, per il quale non è stato possibile condurre l'analisi a causa della massiccia ablazione della superficie ad opera del fascio elettronico. La Figura 10 riporta, invece, le corrispondenti caratterizzazioni EDS.

Le figure successive sono, invece, relative alle caratterizzazioni effettuate lungo differenti sezioni dei campioni sotto esame. In particolare, la Figura 11 riporta le caratterizzazioni SEM di tre diverse sezioni del campione n. 6_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃ a partire dalle quali è stato possibile determinare lo spessore dei differenti strati depositati e rilevati durante l'analisi. A meno di qualche piccolo errore, sia di tipo strumentale che imputabile al taglio eseguito, lo spessore totale determinato tramite SEM risulta in linea con quello stimato in funzione dei parametri di processo utilizzati in fase di deposizione. In Figura 12 sono invece mostrate le caratterizzazioni EDS line eseguite lungo le tre sezioni del medesimo campione. Caratterizzazioni analoghe sono state quindi effettuate su tutti i restanti campioni, come riportato nelle successive Figure 13-18. Le analisi in sezione effettuate in più zone dei campioni hanno consentito di verificare l'uniformità e la similarità morfologica degli stessi.

Le caratterizzazioni condotte hanno consentito di valutare le dimensioni dei grani dei diversi campioni; a tal proposito occorre sottolineare che, durante le analisi SEM, alcuni di essi hanno esibito un rilevante degrado per effetto del fascio elettronico, il che ha reso difficile una messa a fuoco accurata. In particolare, per i campioni n. 1_W/Ag/AlN e n. 6_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃ è stato possibile stimare i grani dall'analisi SEM delle superfici (Figure 19 e 20) mentre, per i campioni

n. 7_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃, n. 9_W/Ag/Al₂O₃ e n. 10_W/Ag/Al₂O₃, ciò è stato possibile a partire dalle analisi SEM delle sezioni, come mostrato nelle successive Figure 21 e 22.

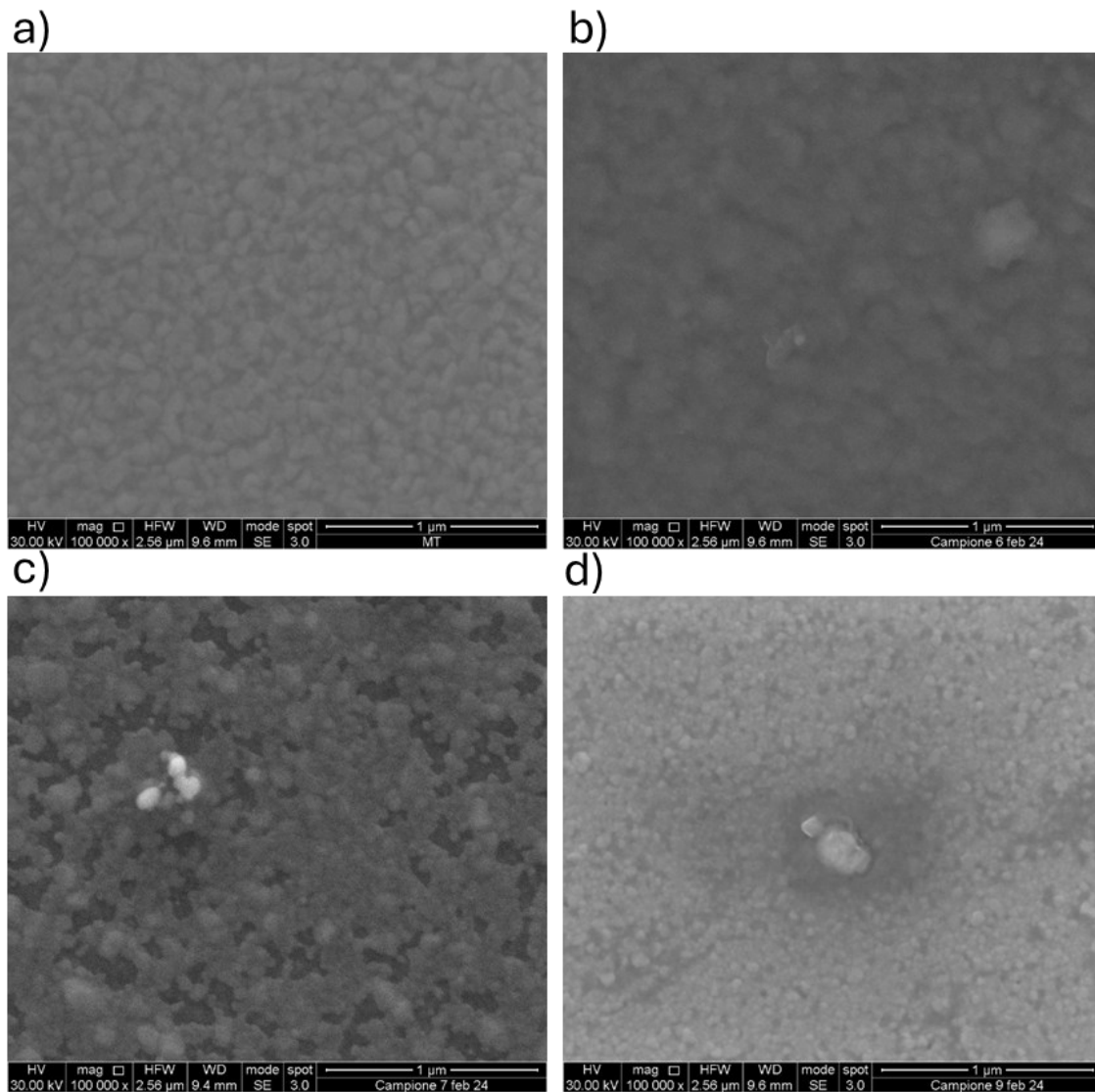


Figura 9 : Caratterizzazione SEM della superficie dei campioni: a) n. 1_W/Ag/AlN, b) n. 6_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃, c) n. 7_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃, d) n. 9_W/Ag/Al₂O₃.

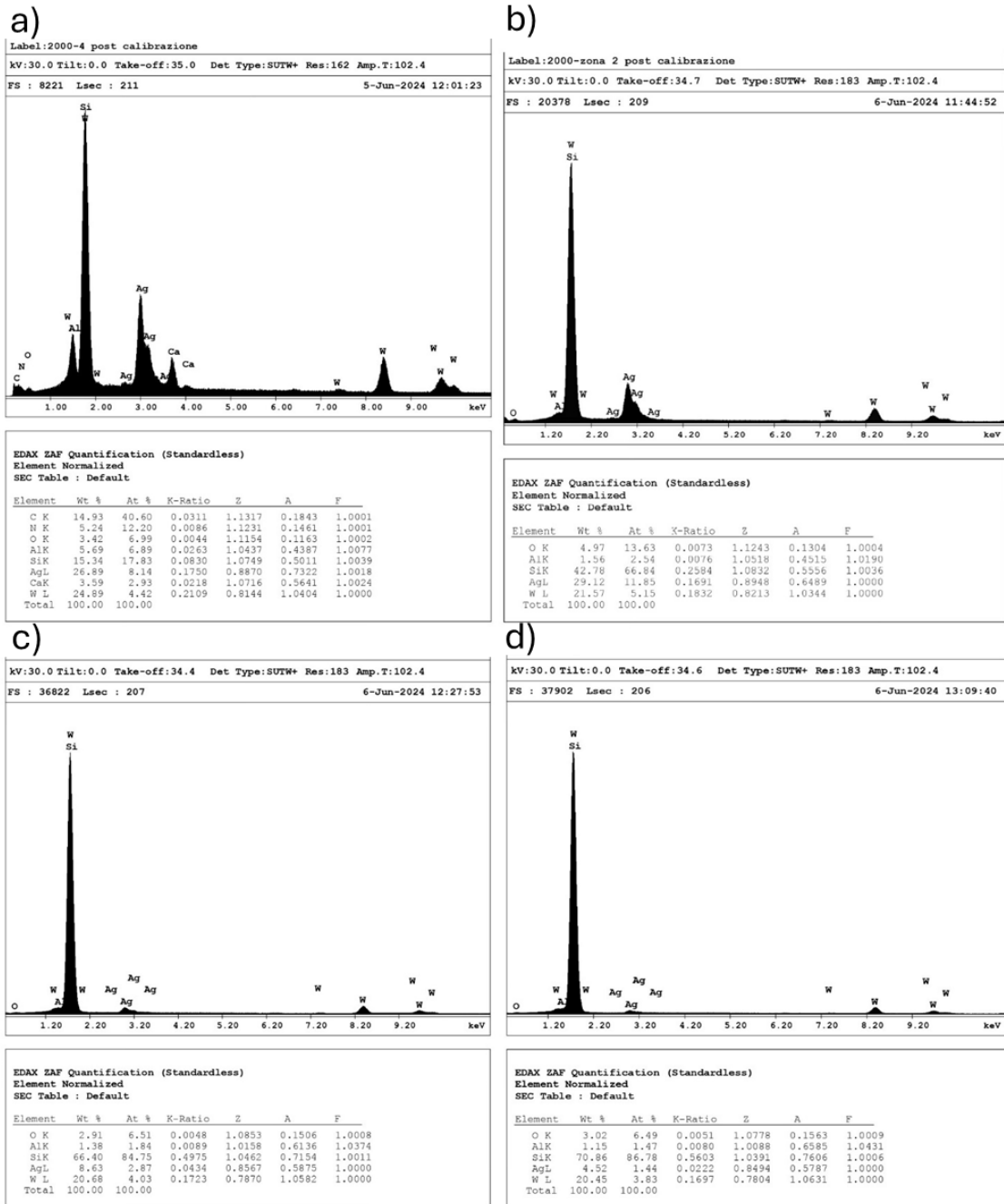


Figura 10: Analisi EDS delle superfici dei campioni: a) n. 1_W/Ag/AlN, b) n. 6_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃, c) n. 7_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃, d) n. 9_W/Ag/Al₂O₃.

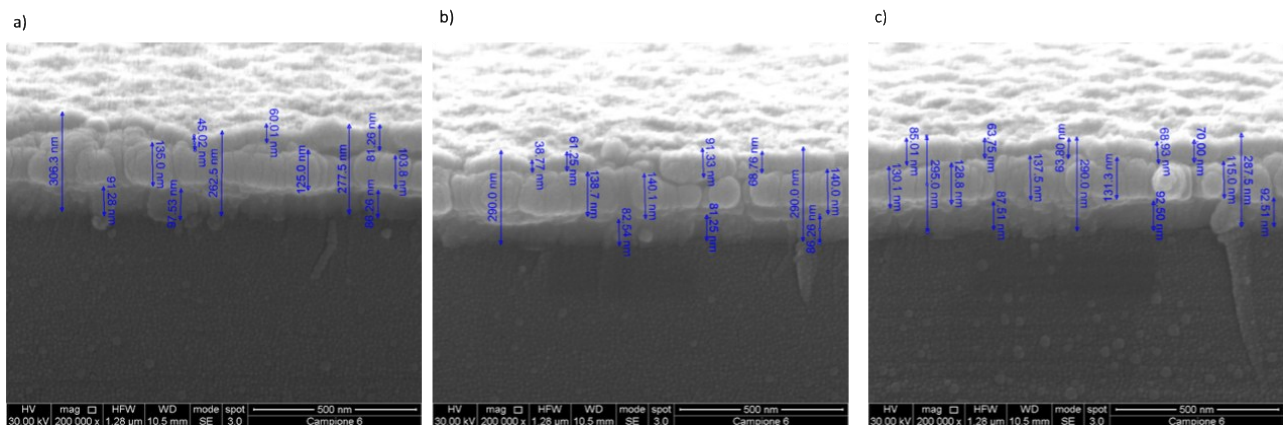


Figura 11 : Caratterizzazione SEM di tre differenti sezioni, a), b), c), del campione n. 6_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃ con misure relative agli strati rilevati.

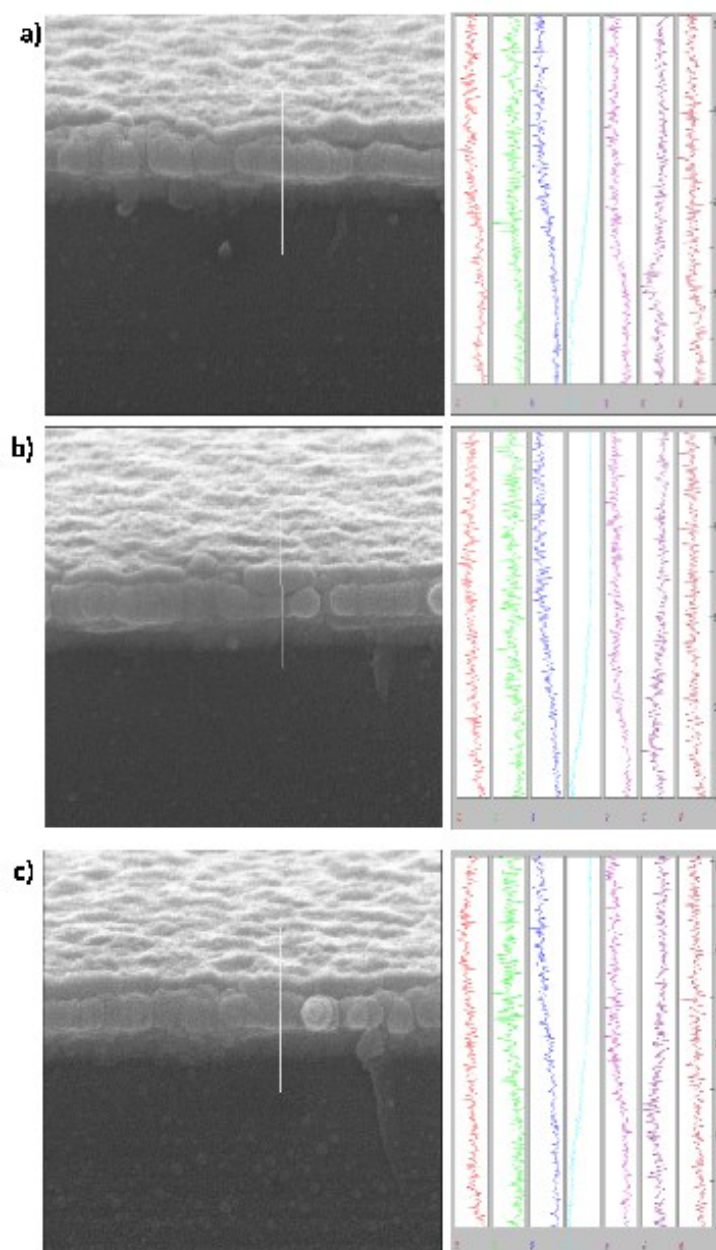


Figura 12: caratterizzazione SEM e EDS line nelle sezioni a), b) e c) del campione n. 6_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃.

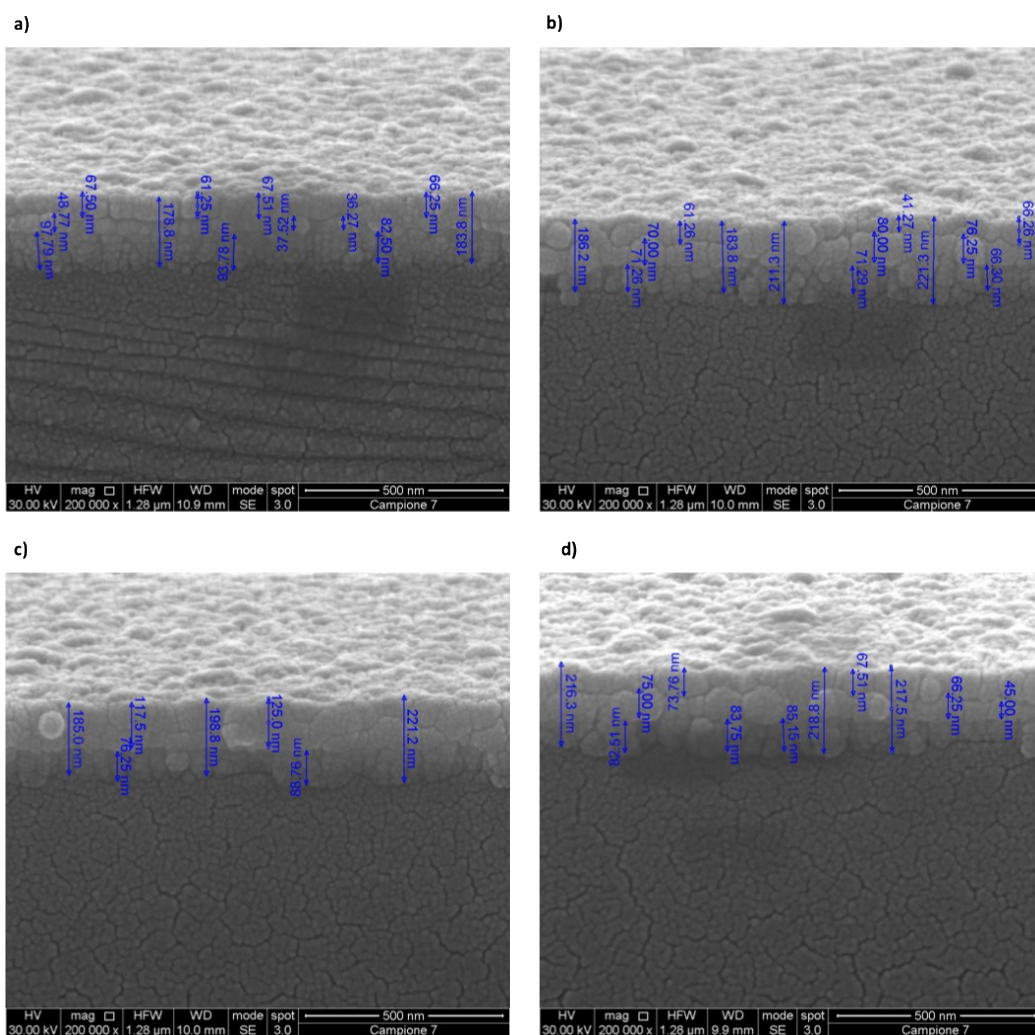


Figura 13: caratterizzazione SEM di quattro differenti sezioni, a), b), c) e d), del campione n. 7-W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃ con misure relative agli strati rilevati.

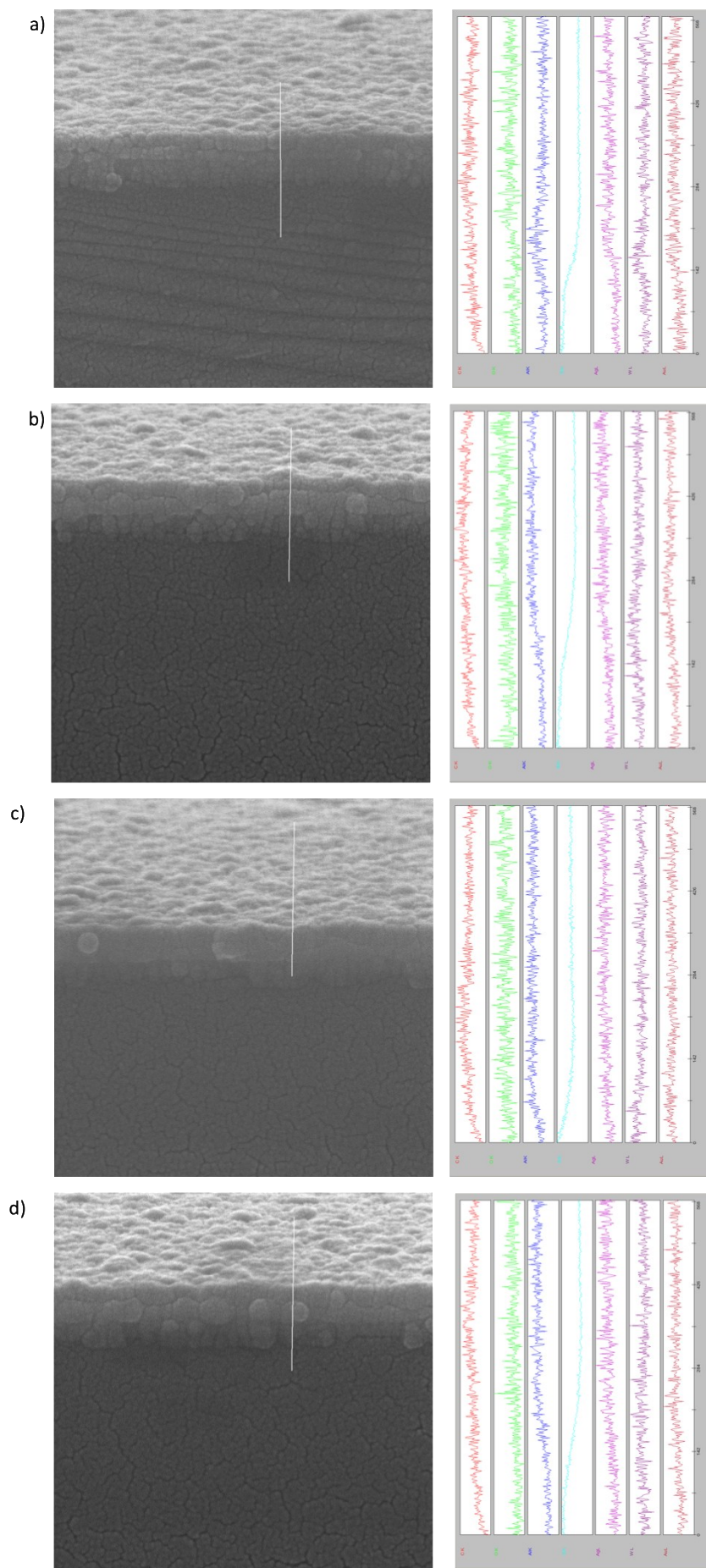


Figura 14: caratterizzazione SEM e EDS line delle sezioni a), b), c) e d) del campione n.7-W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃.

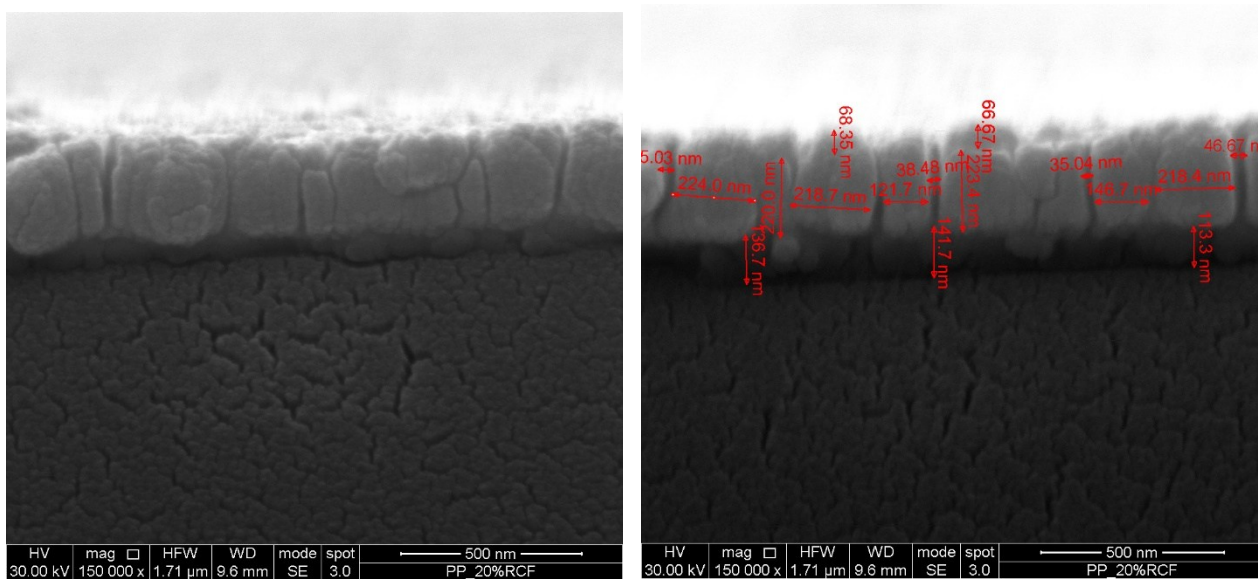


Figura 15 :caratterizzazione SEM della sezione del campione n.10_W/Ag/Al₂O₃ con misure relative agli strati rilevati.

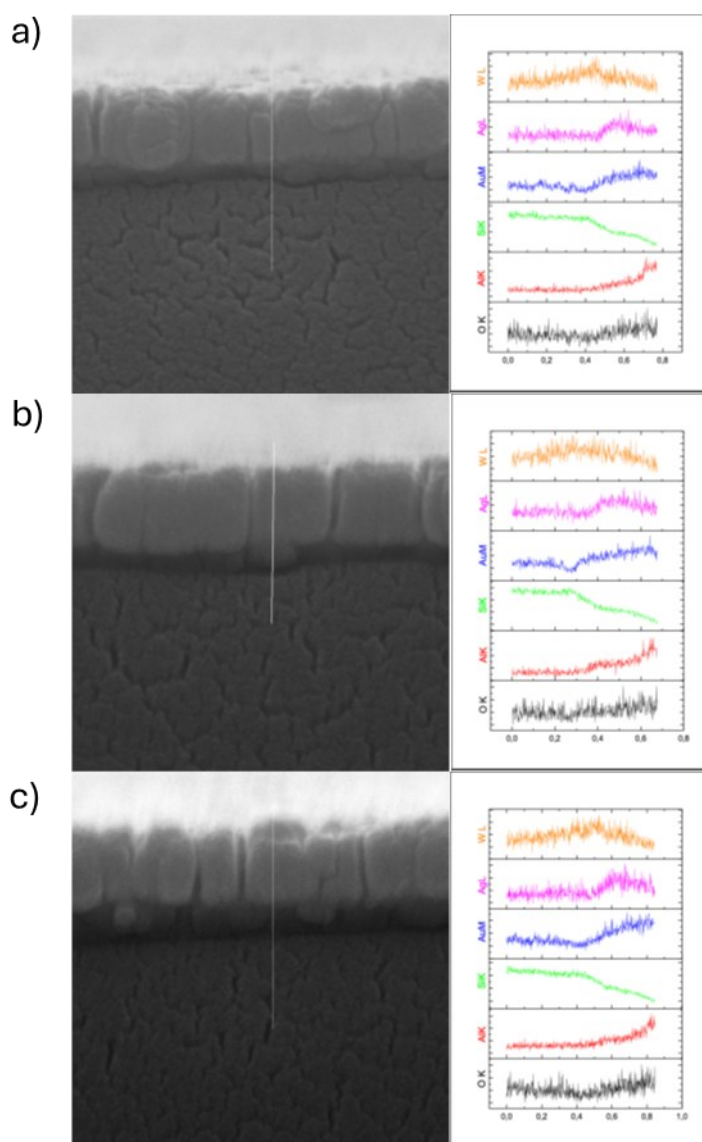


Figura 16: caratterizzazione SEM e EDS line delle sezioni a), b) e c) del campione n. 10_W/Ag/Al₂O₃.

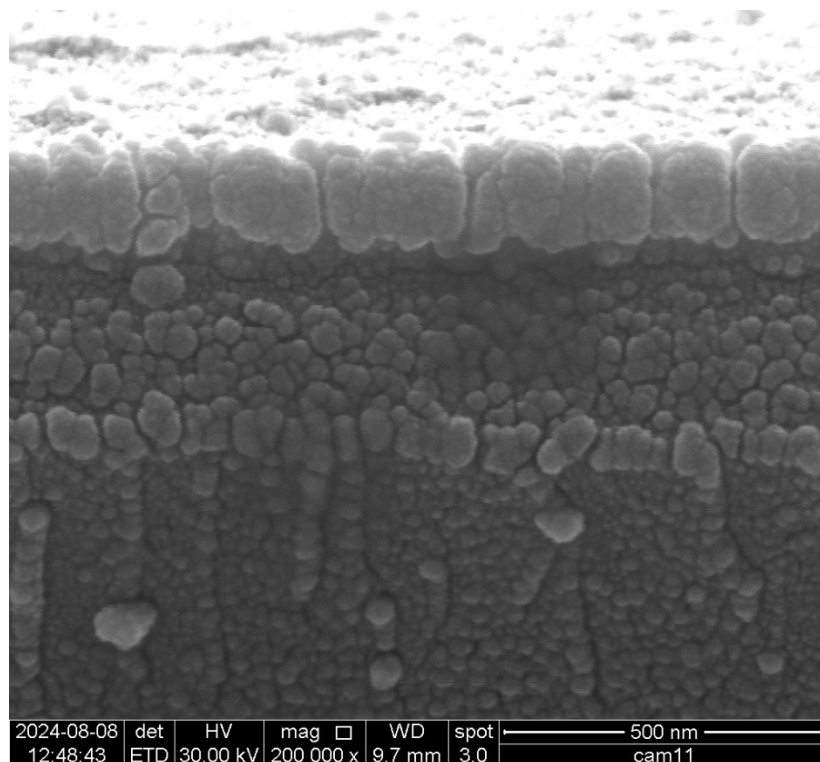


Figura 17 :caratterizzazione SEM della sezione del campione n.9_W/Ag/Al₂O₃.

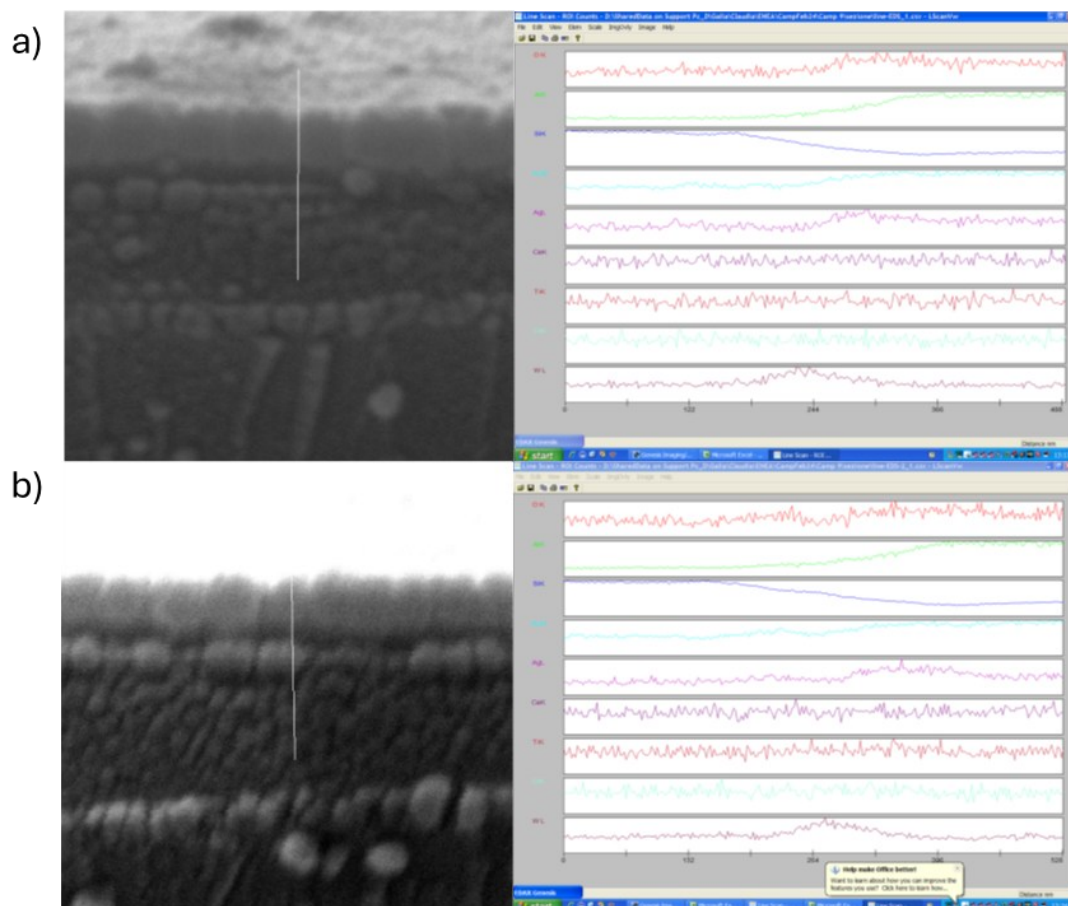
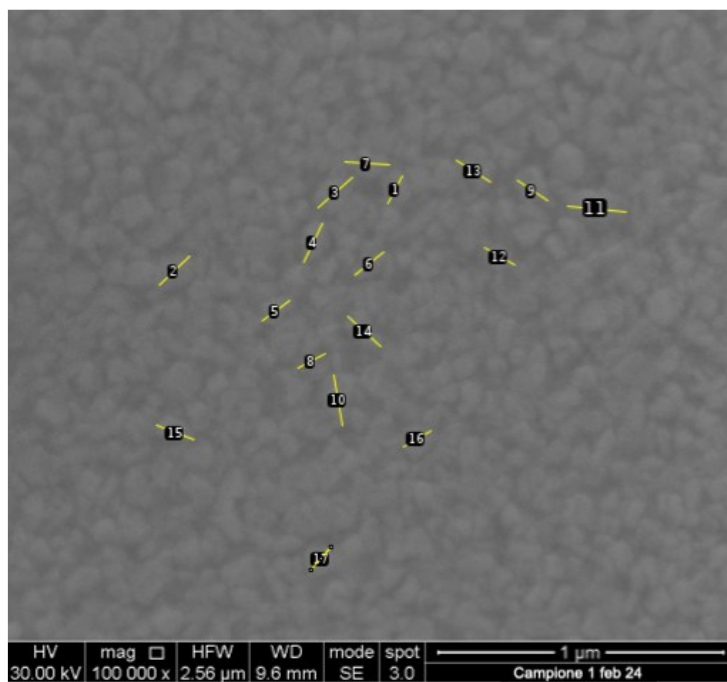
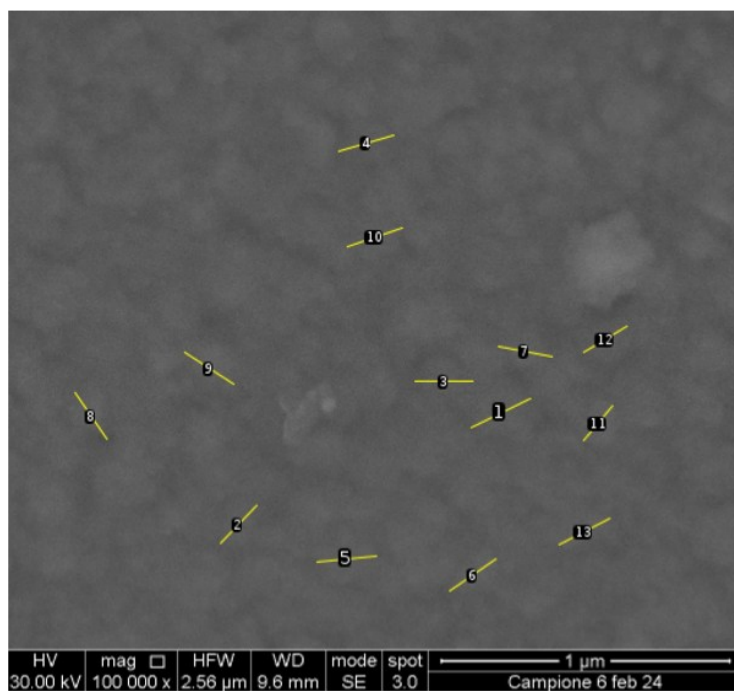


Figura 18: Caratterizzazione SEM e EDS line delle sezioni a) e b) del campione n.9_W/Ag/Al₂O₃.



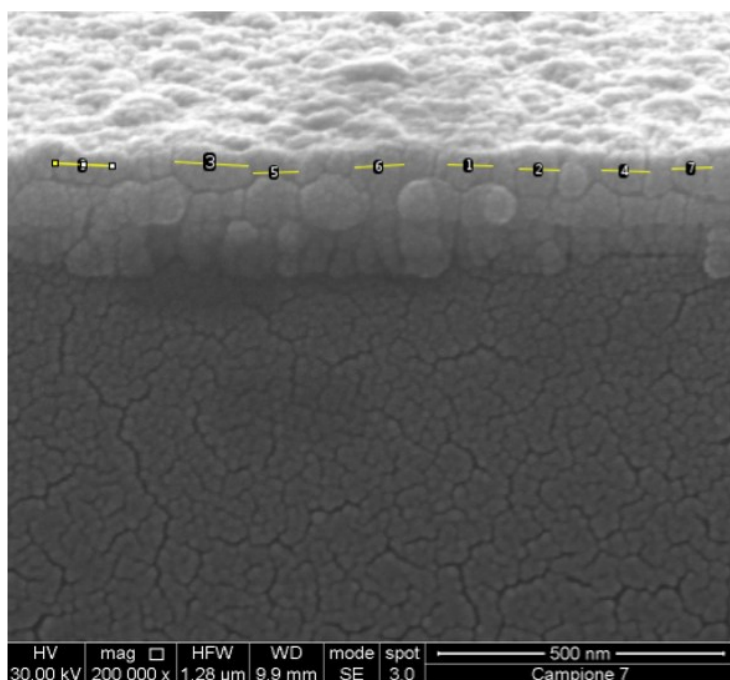
Punto	Campione 1 (nm)
1	108
2	146
3	160
4	151
5	119
6	129
7	156
8	108
9	127
10	178
11	207
12	122
13	142
14	157
15	140
16	110
17	107

Figura 19: Misura dei grani del campione n. 1_W/Ag/AlN.



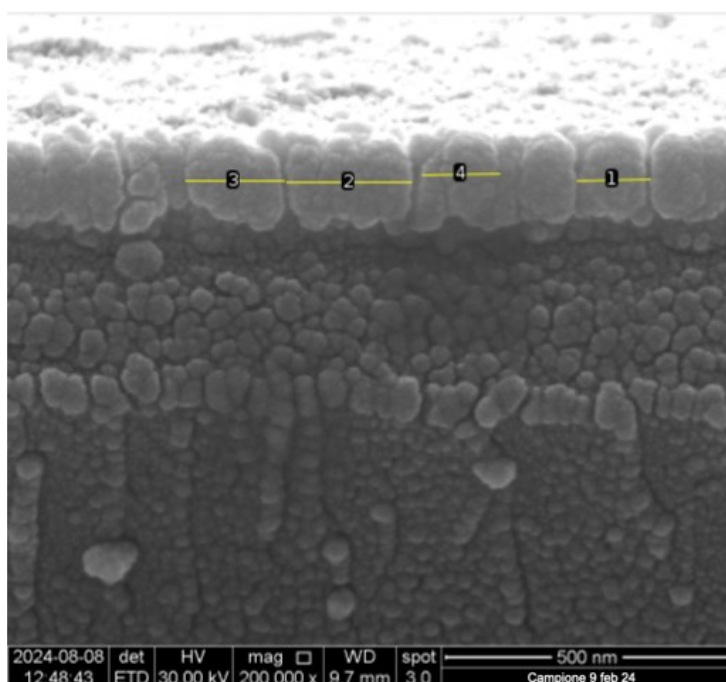
Punto	Campione 6 (nm)
1	226
2	179
3	198
4	196
5	204
6	192
7	186
8	192
9	200
10	199
11	155
12	173
13	195

Figura 20: Misura dei grani del campione n. 6_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃.



Campione 7	
Punto	(nm)
1	77.93
2	70.40
3	128.36
4	82.95
5	77.93
6	85.58
7	70.40
8	100.63

Figura 21: Misura dei grani del campione n. 7_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃.



Campione 9	
Punto	(nm)
1	126.262
2	217.822
3	170.792
4	133.686

Figura 22: Misura grani campione n. 9_W/Ag/Al₂O₃.

Tali valutazioni hanno permesso di capire se e quanto le dimensioni caratteristiche variano in funzione di come il campione è stato realizzato. In particolare, il campione n. 1_W/Ag/AlN, con strato barriera di AlN, presenta grani con diametro medio di 140 nm; i campioni n. 6_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃ e n. 7_W/Ag/Al₂O₃/Ag/Al₂O₃, differenti solo per lo spessore di Ag e con doppio "strato metallo/strato barriera", presentano grani leggermente differenti nella dimensione media, pari, rispettivamente a 160 nm e 100 nm. Infine, per i campioni n. 9_W/Ag/Al₂O₃ e n. 10_W/Ag/Al₂O₃, differenti anch'essi per lo spessore di Ag e con strato barriera di Al₂O₃, non sono state apprezzate differenze significative nelle dimensioni dei grani.

Per quanto riguarda la caratterizzazione SEM e EDS della superficie, è utile evidenziare che l'analisi della composizione stechiometrica elementare, eseguita su più zone di ciascun campione, ha mostrato spettri invariati, per cui i campioni risultano uniformi ed omogeneamente distribuiti.

Successivamente è stata condotta una seconda campagna di analisi al fine di studiare eventuali cambiamenti morfo-strutturali, ovvero studiare la stabilità termica, di coating realizzati con alcune delle strutture barriera precedentemente analizzate. In particolare, è stato analizzato un campione as-grown, nominato campione n. 9_as-grown, depositato su acciaio AISI 321 BA, avente lo strato barriera di AlN e composto dalla seguente struttura:



Tale coating è stato in seguito sottoposto a tre differenti processi di annealing termico in vuoto, caratterizzati dall'avere la stessa durata ma temperature via via crescenti, come di seguito indicato:

- Campione n. 10_Ann1 sottoposto ad annealing termico in vuoto a 550°C;
- Campione n. 11_Ann2 sottoposto ad annealing in vuoto a 620 °C;
- Campione n. 12_Ann3 sottoposto ad annealing termico in vuoto a 650 °C.
- Campione n. 13_Ann4 sottoposto ad annealing in vuoto a 690 °C.

Su tutti i campioni sono state effettuate analisi SEM ed EDS in piano. Per quanto riguarda le caratterizzazioni SEM (Figure 23-27), è bene evidenziare che le stesse sono state purtroppo inficiate da una eccessiva ablazione della superficie dei campioni provocata dal fascio elettronico, il che ha causato, durante l'esecuzione dell'analisi, la formazione di zolle maggiormente evidenti per il campione n.11_Ann2 (Figura 25).

Le analisi EDS della superficie dei campioni, i cui risultati sono riportati in tabella 2, hanno mostrato una struttura pressoché invariata tra il campione as-grown e quelli trattati termicamente; le lievissime differenze evidenziate sono tali da non compromettere la stabilità strutturale dei coating realizzati.

Tabella 2: Tabella sinottica degli esiti delle analisi EDS in piano.

	Campione n. 9_as-grown	Campione n. 10_Ann1	Campione n. 11_Ann2	Campione n. 12_Ann3	Campione n.13_Ann4
Elemento	wt %	wt %	wt %	wt %	
C K	–	–	3.32	2.65	3.38
N K	2.45	2.42	2.11	1.80	2.41
O K	7.15	6.81	7.98	6.82	7.72
Al K	4.42	4.06	3.58	3.99	3.6
Si K	–	–	2.82	3.35	2.96
Au M	–	–	3.75	4.52	2.92
Ag L	18.64	18.28	11.46	8.48	7.57
Cr K	8.79	9.04	8.50	9.53	10.16
Fe K	30.83	31.06	29.42	31.78	32.64
Ni K	3.46	3.36	2.94	3.10	2.87
W L	22.30	22.27	24.12	23.99	23.77
AuL	1.97	2.69	–	–	–

La valutazione delle dimensioni dei grani è stata effettuata sia sul campione as-grown che su quelli sottoposti ai trattamenti termici in vuoto, per studiare se e quanto la grandezza dei grani e la morfologia delle superfici variano a seguito degli annealing ad alta temperatura. Ciò ha permesso, quindi, di valutare la stabilità termica dei coating prodotti.

È stato notato un progressivo aumento della dimensione media dei grani all'aumentare della temperatura di annealing. In particolare, si passa da una dimensione caratteristica media pari a circa 120 nm, per il campione as-grown, a una dimensione caratteristica media pari a circa 140 nm per il campione sottoposto a trattamento termico a 550 °C, per arrivare, infine, a una dimensione caratteristica media pari a circa 190 nm per i campioni sottoposti agli annealing a 650 °C e 690°C (Figure 28-31). Non è stato invece possibile individuare i grani nel campione n. 11_Ann2, quello più intensamente soggetto al fenomeno di ablazione. La variazione nelle dimensioni dei grani, rispetto al primo annealing condotto a 550 °C, è tale da non indurre significative variazioni nella morfologia superficiale del campione, che può pertanto essere ritenuto strutturalmente stabile. Diversamente, leggermente più marcata è stata la variazione registrata a temperature di annealing più elevate, che difatti hanno condotto a una lieve perdita di stabilità morfo-strutturale dei coating.

I risultati ottenuti mostrano, quindi, che lo strato barriera di AlN riesce a limitare sensibilmente la cinetica di diffusione dell'Ag alla temperatura di 550 °C, garantendo elevate proprietà chimico-strutturali del coating in cui è inserito. Ciò conferisce al coating realizzato proprietà strutturali idonee per applicazioni in vuoto alla temperatura operativa di 550 °C.

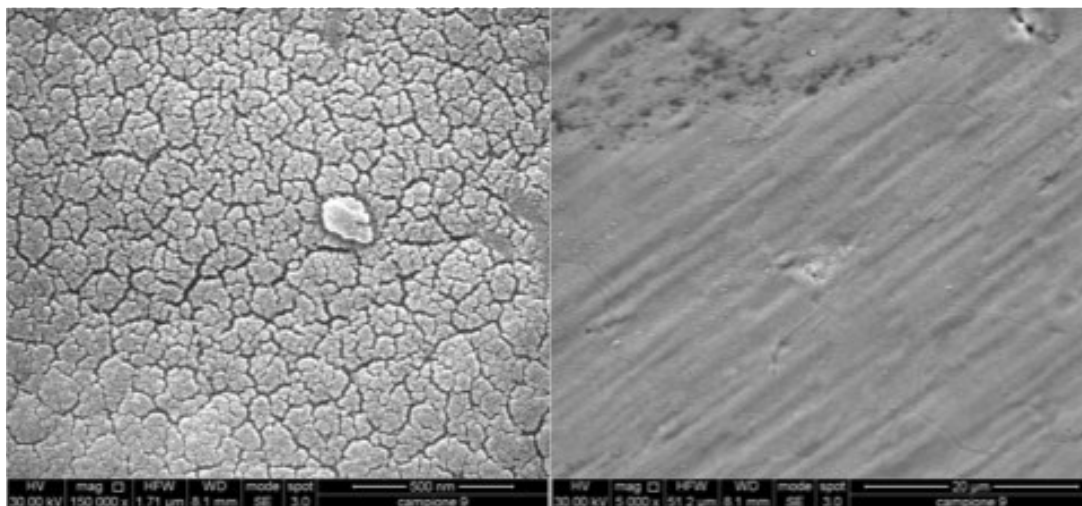


Figura 23 :caratterizzazione SEM della superficie del campione n. 9_as-grown.

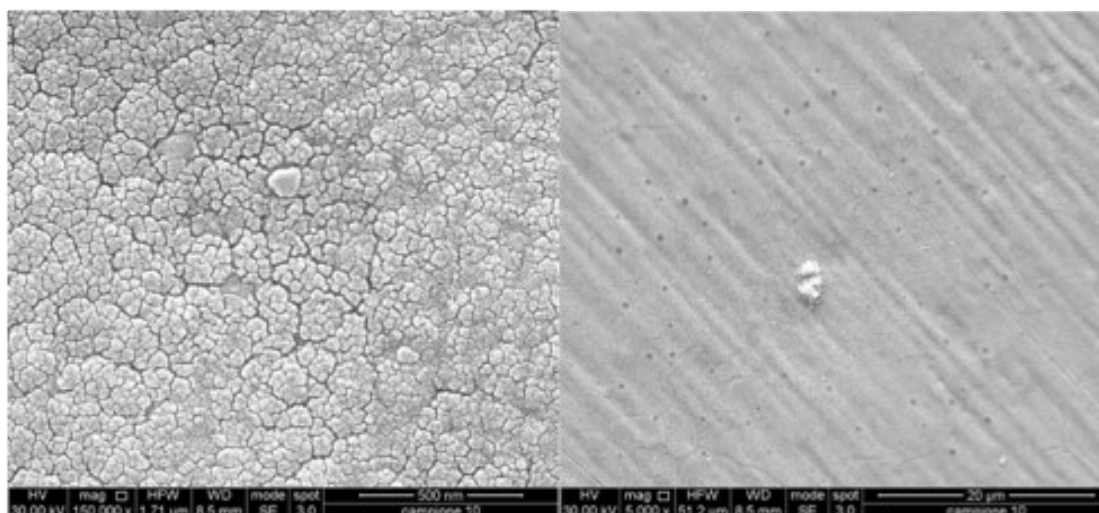


Figura 24: caratterizzazione SEM della superficie del campione n. 10_Ann1.

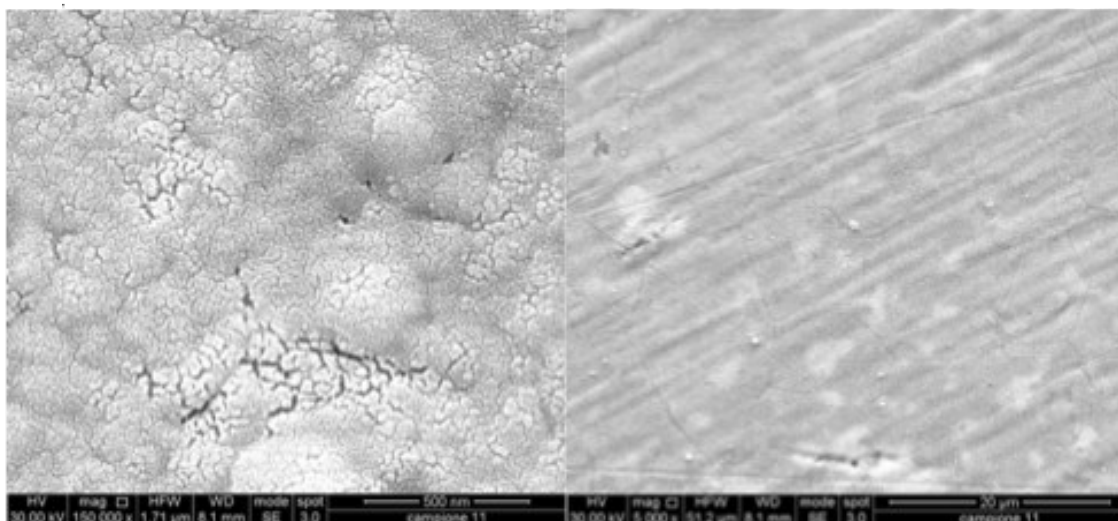


Figura 25: caratterizzazione SEM della superficie del campione n. 11_Ann2.

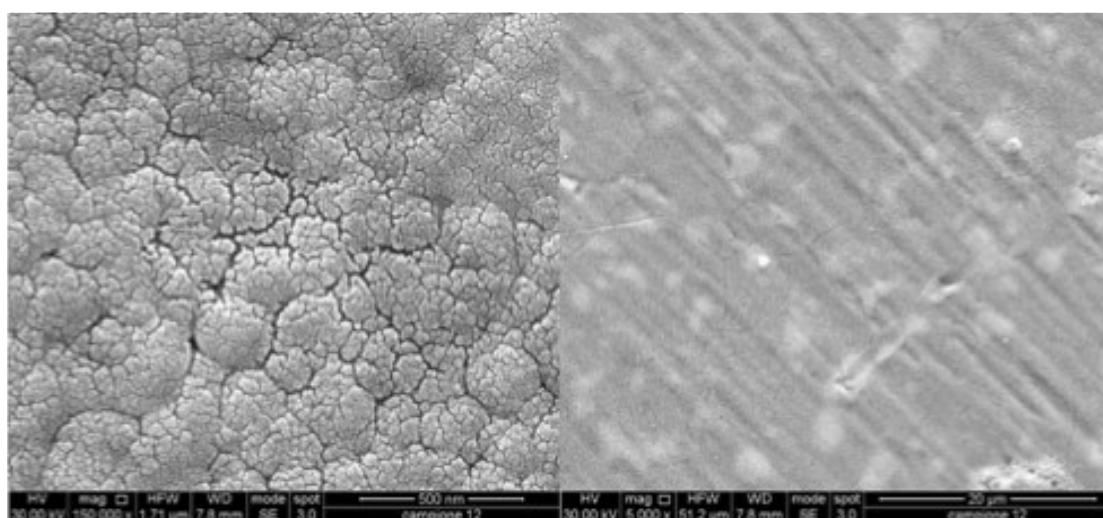


Figura 26: caratterizzazione SEM della superficie del campione n. 12_Ann3.

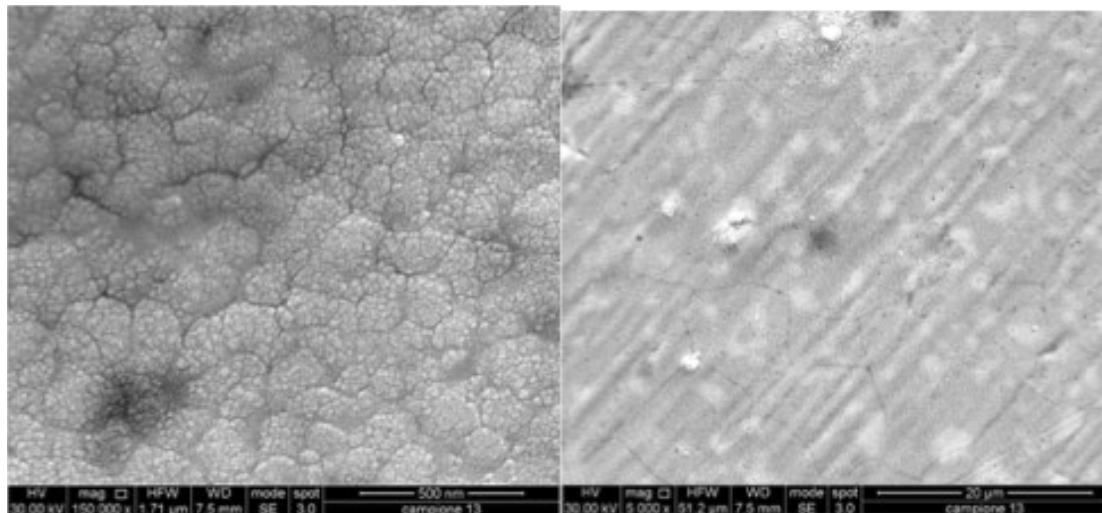
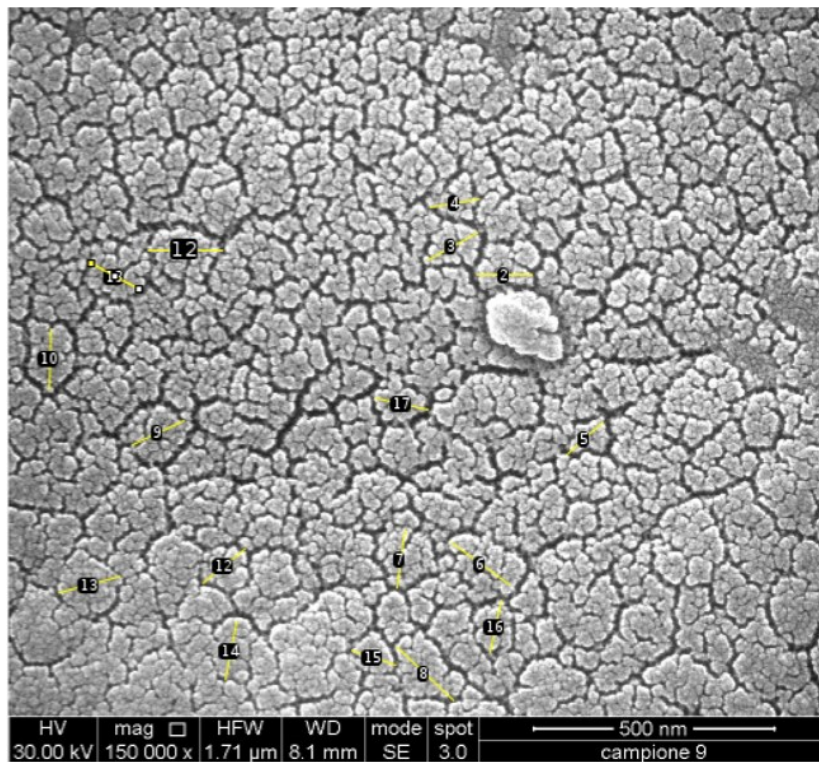
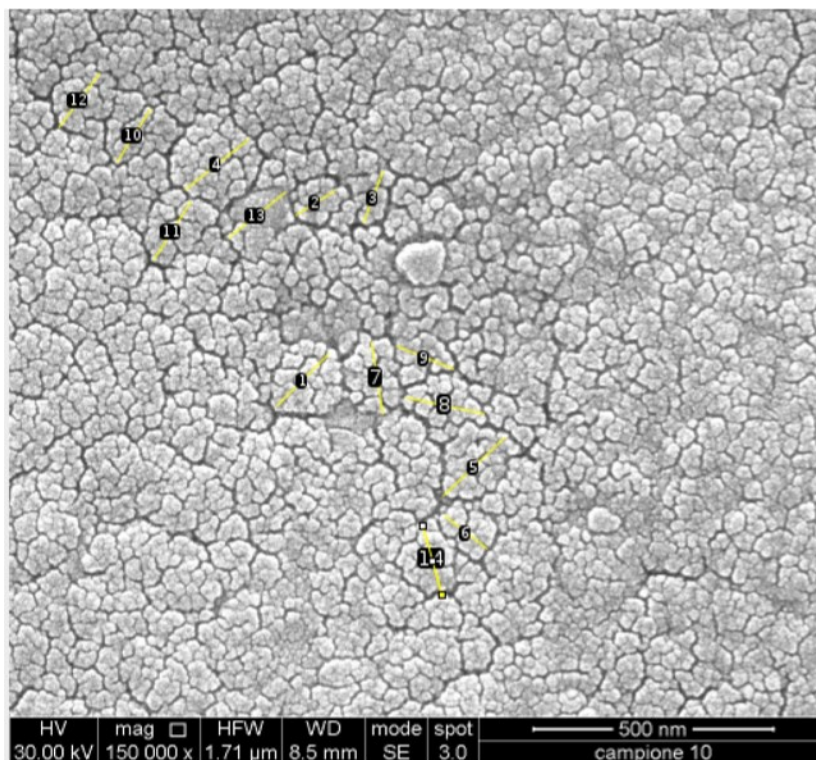


Figura 27: caratterizzazione SEM della superficie del campione n. 13_Ann4.



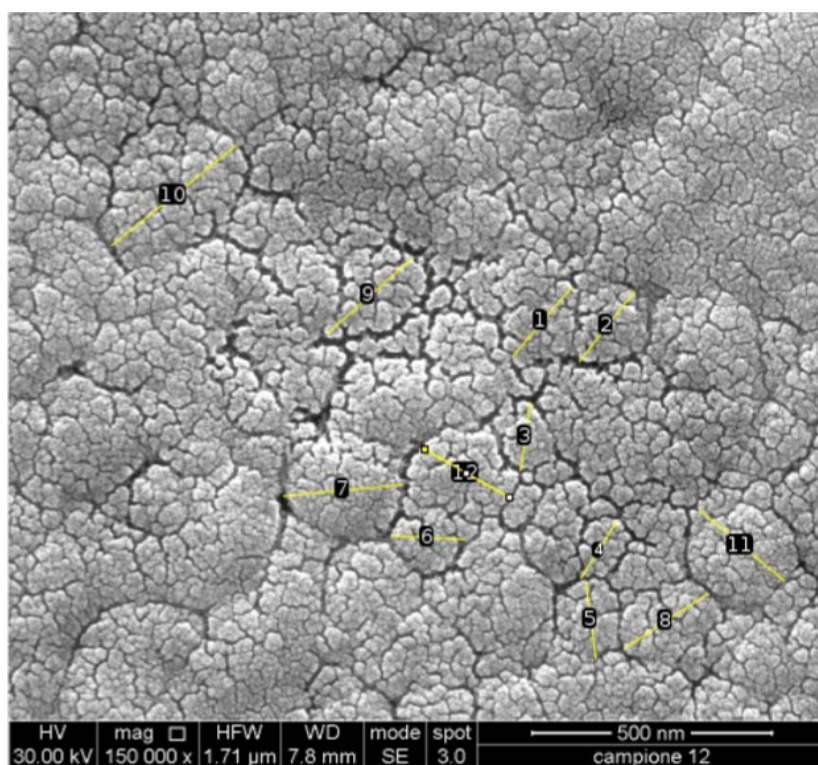
Punto	Campione 9 (nm)
1	101.088
2	112.583
3	117.071
4	100.708
5	98.451
6	147.044
7	120.35
8	159.285
9	117.024
10	122.561
11	152.318
12	110.667
13	130.112
14	121.438
15	94.240
16	108.466
17	108.466
18	112.583

Figura 28: misura della dimensione dei grani del campione n. 9_as-grown.



Punto	Campione 10 (nm)
1	151.026
2	95.123
3	113.166
4	163.673
5	173.328
6	108.617
7	147.528
8	162.353
9	124.822
10	129.521
11	141.457
12	137.088
13	148.417
14	147.825

Figura 29: misura della dimensione dei grani del campione n. 10_Ann1.



Punto	Campione 12 (nm)
1	185.384
2	179.143
3	138.648
4	135.098
5	154.841
6	143.939
7	242.91
8	203.036
9	231.496
10	325.619
11	225.111
12	199.025

Figura 30: misura della dimensione dei grani del campione n. 12_Ann3.

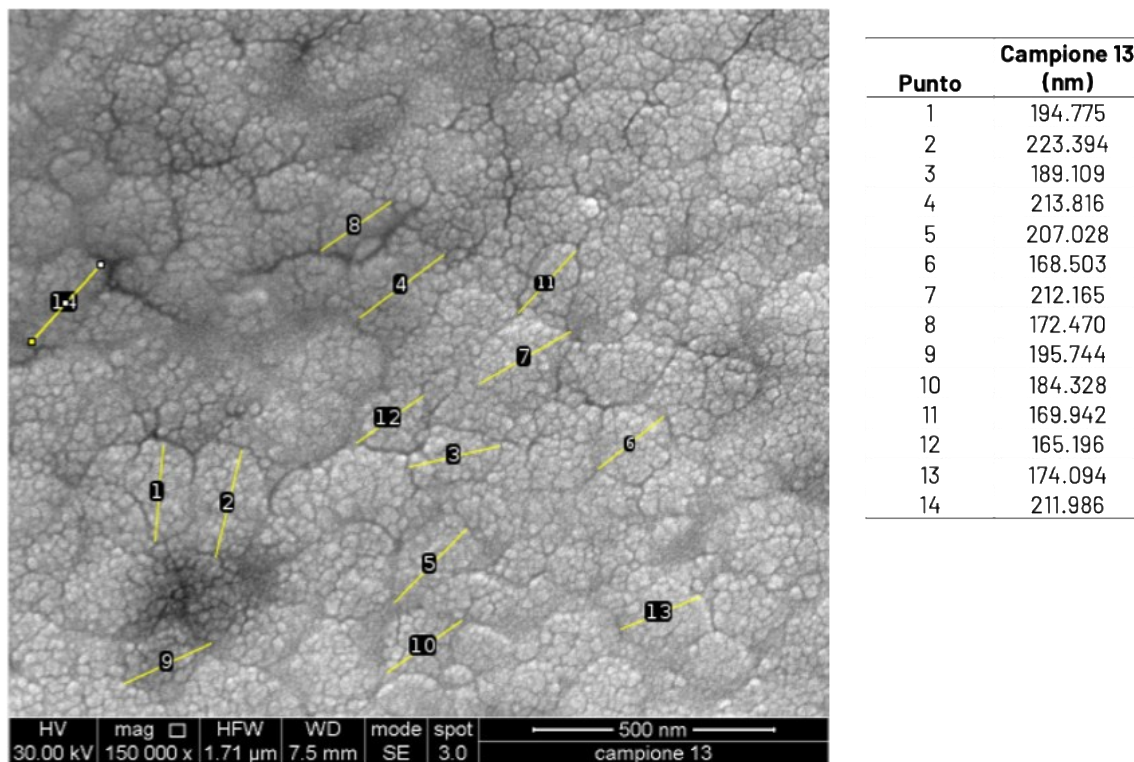


Figura 31: dimensione grani campione n. 13_Ann4.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

All'interno della presente linea di attività LA1.3 non è stato utilizzato nessun servizio di consulenza.

9 Pubblicazioni scientifiche

S. Esposito, A. D'Angelo, C. Diletto, G. Rossi, R. Volpe, A. Guglielmo, A. De Girolamo Del Mauro, C. Prestigiacomio, M. Lanchi, "Solar Selective Absorber Coating with Ag Infrared Reflector for Receiver Tubes Operating at 550 °C", submitted to Energies, under review.

10 Eventi di disseminazione

La presente LA 1.3 non è stata oggetto di eventi di disseminazione.