



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

DOTTORATO DI RICERCA IN
INGEGNERIA INDUSTRIALE

CICLO XXVII

**Sviluppo di un coating per assorbitore
solare con tecnologie low cost**

Settore Scientifico Disciplinare ING-IND/09

Candidato

Dott. Stefano Pratesi

Tutor

Prof. Maurizio De Lucia

Co-Tutor

Dr.ssa Elisa Sani

Coordinatore del Dottorato

Prof. Maurizio De Lucia

Anni 2012/2014

Alla mia famiglia.

Indice

1	Introduzione: i collettori solari parabolici	1
2	Il cromo nero	7
3	Trattazione delle proprietà ottiche	11
I	Substrato	15
4	Nichelatura	17
4.1	Processo di nichelatura	18
4.1.1	Sgrassatura elettrolitica	18
4.1.2	Attivazione dell'acciaio o mordenzatura	18
4.1.3	Nichelatura di Wood	19
4.1.4	Nichelatura lucida	20
4.1.5	Dimensioni esperimento	22
4.2	Determinazione dello spessore dello strato di Nichel	22
4.2.1	Microtomografia di raggi-X	22
4.2.2	Fluorescenza di raggi-X XRF	23
4.2.3	Microscopia ottica	23
4.2.4	Calotest	23
4.2.5	Microscopio a scansione elettronica SEM	25
4.2.6	Conclusioni	28
4.3	Misure sui campioni	29
4.4	Caratterizzazione ottica	35
4.5	Caratterizzazione della superficie	41
5	Ramatura	45
5.1	Determinazione dello spessore dello strato di Rame	45
5.2	Caratterizzazione ottica	50
5.3	Caratterizzazione della superficie	51

II Cromatura nera	57
6 Cromatura: prove preliminari	59
6.1 Analisi ottica dei campioni	60
6.2 Criticità rilevate	65
6.2.1 Anodo in grafite	65
6.2.2 Problemi di stabilità dello ione Cr^{3+} in soluzione . . .	68
7 Analisi ottica in funzione dei parametri operativi	71
7.1 Composizione 1, prima serie di deposizione	71
7.1.1 Densità di corrente e temperatura	72
7.1.2 Agitazione	82
7.1.3 Tempo di deposizione	88
7.1.4 Substrato	92
7.2 Composizione 1, seconda serie di deposizione	102
7.2.1 Densità di corrente e temperatura	102
7.2.2 Riproducibilità delle deposizioni	109
7.3 Composizione 2	115
7.3.1 Densità di corrente e temperatura	115
7.3.2 Substrato	122
7.4 Composizione 3	129
7.4.1 Densità di corrente e temperatura	129
7.4.2 Tempo di deposizione	136
7.4.3 Substrato	140
8 Caratterizzazione della superficie	147
8.1 Misure di spessore	147
8.2 Morfologia superficiale	153
8.3 Analisi elementare	156
9 Invecchiamento ad opera della temperatura	159
9.1 Variazione delle proprietà ottiche	160
9.2 Variazione della morfologia superficiale	167
10 Conclusioni	171
Bibliografia	174

Capitolo 1

Introduzione: i collettori solari parabolici

Il mercato del solare termodinamico offre varie soluzioni tecnologiche e impiantistiche in funzione dei livelli di temperatura che si vogliono ottenere. Esistono già molte soluzioni commerciali che offrono buoni valori di efficienza energetica per temperature fino a un massimo di 80 °C. Le esigenze energetiche nei vari settori industriale, residenziale e commerciale, però, spingono il mercato verso i collettori solari capaci di operare con rendimenti maggiori del 50% a temperature superiori a 100 °C, fino anche a 250 °C (nel range cosiddetto “a media temperatura”). In questo ambito, la tecnologia che dimostra di essere più matura per la penetrazione del mercato risulta essere quella dei collettori parabolici lineari (PTC), e in particolar modo quelli di piccola taglia.

Il principio di funzionamento dei collettori PTC risiede nelle proprietà geometriche intrinseche alla parabola di riflessione su un unico punto (detto “fuoco”) dei fasci di rette che incidono su di essa parallelamente all’asse che collega il vertice con il fuoco. In questo punto si trova il corpo ricevitore, costituito da un tubo metallico, rivestito con un coating selettivo alla radiazione solare. All’interno del corpo ricevitore scorre un fluido termovettore che estrae l’energia solare radiativa concentrata e la trasforma in calore attraverso il proprio incremento di temperatura. Il tubo metallico, inoltre, è incamiciato da un tubo concentrico evacuato di vetro ad alta trasparenza, che permette la riduzione delle perdite di calore convettivo ad elevate temperature. Infatti, le perdite di calore di un collettore solare, in prima approssimazione dipendono linearmente dall’area della superficie radiante e hanno una proporzionalità quadratica con la temperatura di esercizio. Nei collettori PTC, sebbene si operi a temperature più elevate rispetto ai sistemi piani standard, si ottengono rendimenti energetici dello stesso ordine grazie alla diminuzione delle perdite di calore legate a una minore superficie radiante. In aggiunta, è da tenere in considerazione la riduzione dei costi relativi al trattamento di deposizione superficiale dell’assorbitore altamente selettivo sulla superficie captante, poiché la superficie da trattare è molto minore.

Si capisce quindi che l’assorbitore solare riveste un ruolo di estrema im-

portanza per il buon funzionamento dell'intero PTC. In particolare la scelta del coating superficiale per il tubo rappresenta un punto focale per lo sviluppo e l'ottimizzazione del sistema in termini tecnici ed economici. Per il raggiungimento degli obiettivi è necessario orientarsi verso soluzioni tecnologiche che abbiano proprietà chimiche, fisiche e ottiche tali da garantire elevate prestazioni in termini di efficienza energetica e stabilità nel tempo alle temperature di esercizio desiderate. Dal punto di vista puramente ottico, il coating superficiale deve presentare un elevato coefficiente di assorbimento (Assorbanza - α) e un basso valore di emissività (Emissanza - ε_T) alle temperature di funzionamento. Le superfici spettralmente selettive sono caratterizzate da bassi valori di riflettanza ($\rho \approx 0$) a lunghezze d'onda della radiazione inferiori a $3 \mu\text{m}$ e alti valori di riflettanza ($\rho \approx 1$) per lunghezze d'onda superiori a $3 \mu\text{m}$. La Figura 1.1 illustra l'andamento ideale (in verde) delle proprietà spettrali per il rivestimento superficiale del tubo ricevitore [1].

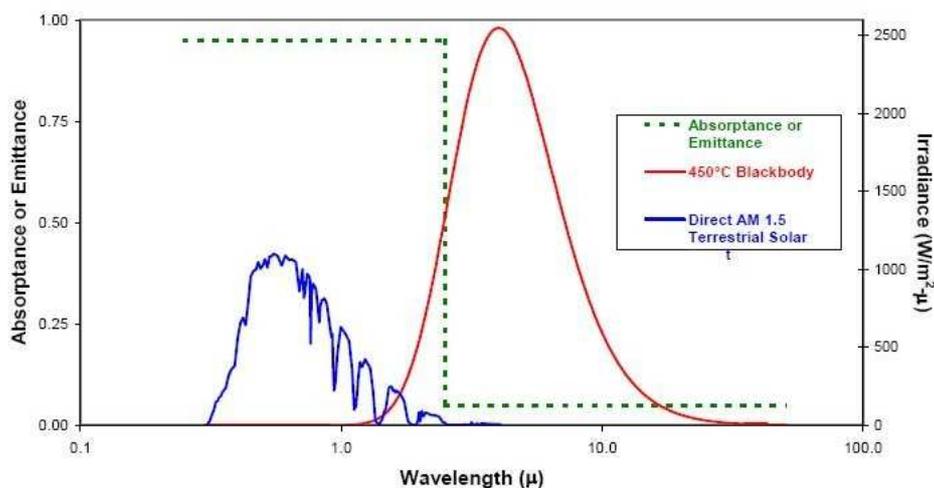


Figura 1.1: Proprietà ottiche di una superficie spettralmente selettiva ideale.

Nel progetto del coating va tenuta dunque in considerazione la temperatura di esercizio del sistema, poiché questa incide pesantemente sull'andamento della curva di emissione di corpo nero (in rosso - Figura 1.1): il picco della curva di irradianza spettrale infrarossa si muove verso lunghezze d'onda maggiori e si abbassa tanto più la temperatura operativa diminuisce, viceversa, se la temperatura di funzionamento aumenta, il picco della curva si sposta verso lunghezze d'onda inferiori e l'intensità aumenta in valore assoluto. I collettori PTC a media temperatura generalmente operano attorno ai $200 \div 300 \text{ }^\circ\text{C}$, pertanto curve di assorbanza/emittanza più graduali sono comunque accettabili in termini tecnico-economici. Per questi livelli di

temperatura il coating ideale dovrebbe avere le seguenti proprietà spettrali [1]:

- Assorbanza solare $\alpha > 0.95$
- Emissività infrarossa $\varepsilon_T < 0.1$
- Stabilità chimico-fisica a temperature più elevate di quella di funzionamento (fino a 300 °C)
- Resistenza alla corrosione e abrasione
- Affidabilità a lungo termine e durata superiore a 10 anni
- Basso costo di produzione e alto grado di ripetibilità in serie

È molto difficile trovare un coating che presenti tutte le proprietà elencate, pertanto è opportuno sviluppare un coating che rappresenti un buon compromesso tecnico-economico per il collettore [2]. Una tra le tecniche per la produzione di coatings spettralmente selettivi più promettenti è sicuramente la deposizione galvanica. Rivestimenti ottenuti per via galvanica sono molto utilizzati nei settori industriali come quello dei trasporti e della produzione di strumenti ad uso sanitario. L'utilizzo di tecniche di trattamento galvanico sta avendo negli ultimi anni un trend sempre più positivo, in particolar modo grazie all'utilizzo non solo di materiali a base di ferro e/o zinco ma anche di materiali plastici. Di particolare interesse per l'applicazione solare sono i cicli di trattamento galvanico per la colorazione dei substrati metallici [3]. Il ciclo generalmente prevede una prima deposizione a base nichel o zinco (nichelatura o zincatura), che conferisce al substrato metallico un aspetto lucente e liscio, seguita da una deposizione superficiale di cromo o nichel nero. In questo modo si ottiene il duplice effetto di creare un substrato fortemente riflettente ai raggi infrarossi e uno strato superficiale altamente assorbente ai raggi solari nello spettro visibile [4]. La possibilità di utilizzare tecniche ampiamente sviluppate nel corso degli anni e relativamente a basso costo rappresenta una interessante soluzione per l'utilizzo di questa tipologia di coating in applicazioni solari a differenti livelli di temperatura. I rivestimenti a base nichel nero presentano ottime proprietà ottiche ($\alpha \approx 0.88-0.96$; $\varepsilon_T \approx 0.10-0.15$) ma non sono molto stabili fisicamente a temperature attorno ai 200 °C [4, 5], mentre i coatings a base di cromo nero presentano peggiori caratteristiche ottiche ($\alpha \approx 0.90-0.92$; $\varepsilon_T \approx 0.10-0.15$) ma risultano essere più stabili anche fino a 300 °C [6]. Il più grande problema legato alla realizzazione di rivestimenti cromati è legato all'inquinamento conseguente all'utilizzo nel bagno elettrolitico di ossidi di cromo esavalente [7, 8]. A causa di tali problematiche lo sviluppo di questa tecnologia ha avuto a partire dagli anni '90 un brusco rallentamento [9, 10, 11] e da quel momento la cromatura è stata utilizzata principalmente a scopi decorativi di piccoli pezzi nel settore

automobilistico. Agli inizi del nuovo secolo, con l'avvento di nuove soluzioni chimiche meno inquinanti per la produzione di oggetti cromati e con il crescente interesse verso i collettori solari piani, le tecniche galvaniche hanno trovato largo uso nella produzione di impianti solari termodinamici. L'elevato grado di ripetibilità di un processo galvanico e la possibilità di produrre assorbitori di acciaio/rame cromato in serie hanno dato la spinta necessaria ai processi galvanici per diventare in pochi anni lo standard produttivo nel settore. La cromatura di tubi metallici si presenta come una ricaduta tecnologica di quanto già sviluppato per la produzione di assorbitori piani, e tale passaggio è già stato realizzato in Energie-Solaire [12], un'azienda svizzera specializzata nella produzione di collettori piani termici che ha realizzato una linea produttiva per tubi di acciaio AISI 304 di varia dimensione, con un rivestimento cromato ad alta selettività ($\alpha \approx 0.95$; $\varepsilon_T \approx 0.17$ [2]).

Struttura della tesi

Al fine di rendere più semplice la lettura di questo lavoro si intende anticipare brevemente quanto sarà trattato nei seguenti capitoli. Prima di tutto verrà esposta una breve panoramica sul cromo nero e sul suo impiego come assorbitore solare selettivo (Capitolo 2), dopodiché verranno definite le proprietà ottiche attraverso le quali è stato possibile caratterizzare i materiali prodotti (Capitolo 3). Poiché, come si vedrà in seguito, gli assorbitori solari a base di cromo nero si compongono di due parti distinte, il substrato e l'assorbitore vero e proprio, queste verranno esposte in due parti separate. Come prima cosa si parlerà del substrato (Parte I): nichel (Capitolo 4) e rame (Capitolo 5) sono i materiali che verranno analizzati. Verranno presi in considerazione i processi di deposizione, le caratteristiche ottiche e morfologiche risultanti, trattando anche le tecniche di misura adottate. Si procederà quindi all'analisi dell'assorbitore a base di cromo nero (Parte II), dove in maniera sistematica verranno presi in esame i parametri operativi della deposizione e il loro effetto sulle caratteristiche ottiche dell'assorbitore così prodotto (Capitolo 7). Verrà indagata la superficie dell'assorbitore per caratterizzarne la morfologia e per cercare di capire come questa possa essere influenzata dai parametri operativi utilizzati per la deposizione (Capitolo 8). Infine sarà valutato il comportamento del materiale alle alte temperature, studiando variazioni delle proprietà ottiche e morfologiche, in modo da mettere alla luce eventuali criticità o pregi dell'assorbitore nel suo campo di utilizzo (Capitolo 9).

Capitolo 2

Il cromo nero

Nel panorama degli assorbitori solari un ruolo importante è rivestito dagli assorbitori a base di cromo nero [13, 14]: questi nello specifico fanno parte della categoria dei “tandem-absorber” [15].

Il deposito di cromo nero, come la quasi totalità dei processi di cromatura, avveniva a partire da soluzioni di cromo esavalente. La diffusione industriale di questo processo era principalmente dovuta alla semplicità di conduzione del bagno e dalla sua “robustezza”, ovvero la sua bassa sensibilità alle impurezze e alle piccole variazioni delle condizioni di esercizio del bagno [16]. Mandich nel suo libro “Electrodeposition of Chromium” [16] fa una classificazione funzionale in base allo spessore dello strato di Cr depositato: sotto gli $0.8 \mu\text{m}$ si definisce deposito decorativo (nell’ambito della cromatura brillante) mentre sopra tale spessore si parla di cromatura dura. Solitamente la cromatura non viene effettuata direttamente sul metallo base ma su uno strato intermedio di Ni che serve a migliorare le proprietà di adesione del Cr. Storicamente i prodotti commerciali di maggiore impiego per la cromatura sono stati quelli a base di cromo esavalente (Cr^{6+}) che per ottenere delle buone elettrodeposizioni si avvalevano anche di uno o più “catalizzatori”. Un netto miglioramento nelle elettrodeposizioni di Cr^{6+} è stato introdotto nel 1949 con l’utilizzo di doppi catalizzatori (solfato e acido fluorosilicico): questo sistema ha aumentato la velocità di elettrodeposizione e migliorato le proprietà fisiche del deposito.

Negli anni ’70, studi tossicologici hanno mostrato le proprietà tossiche e cancerogene del Cr^{6+} , quindi si è cominciato a commercializzare soluzioni per le cromature decorative a base di cromo trivalente (Cr^{3+}) anche se i primi esperimenti erano caratterizzati da una perdita di proprietà meccaniche rispetto alle deposizioni effettuate a partire dal cromo esavalente.

Come le cromature decorative e dure, anche le cromature nere avvenivano a partire da cromo esavalente con tutte le conseguenti problematiche ambientali e per la salute [17]. Fino a metà degli anni ’90 infatti, la maggior parte degli studi sulle cromature nere ed in generale sulle cromature, si concentravano sul cromo esavalente proprio perché il più utilizzato industrialmente [18, 19]. Su questo argomento sono stati effettuati intensi studi:

numerosi lavori si devono a Lampert che ha indagato le condizioni ottimali per far avvenire la deposizione di cromo nero [20], gli effetti dello spessore sulle proprietà ottiche [21] nonché come queste cambiano a causa dell'invecchiamento del materiale operato dalla temperatura [22, 23, 24]. Studi sullo stesso argomento sono stati condotti da Holloway *et al.* [25] che fanno notare come con l'invecchiamento aumenti la composizione percentuale di Cr_2O_3 nel deposito, e con questa diminuisca linearmente l'emittanza ε , mentre α non vari significativamente fino a composizioni di ossido superiori al 70%. Aguilar *et al.* [26] mostrano come addirittura l'invecchiamento alle temperature di esercizio del materiale, produca un miglioramento delle caratteristiche ottiche: questa variazione può essere dovuta ad una parziale modificazione della composizione dello strato di cromo nero, come descritto da Anandan *et al.* [27].

Uno dei principali problemi che si incontrano durante la deposizione del cromo nero è la formazione di un precipitato costituito da forme polimeriche di ossidi e idrossidi di Cr [16]: infatti i potenziali utilizzati per la deposizione provocano la scarica dell'idrogeno al catodo [28] con conseguente innalzamento locale del pH. Questo fenomeno è stato arginato con l'introduzione dei catalizzatori organici: i catalizzatori sono specie chimiche come lo ione iposofito che agisce da debole complessante nei confronti dello ione Cr prevenendo così la sua precipitazione [29] e ioni fluoruro oppure acetato, ovvero specie chimiche che favoriscono la deposizione del Cr aiutando lo ione ad attraversare il film catodico [8, 30]. Una soluzione alternativa è stata proposta da Lee *et al.*: si utilizza infatti una tecnica di deposizione pulsata, in modo da ristabilire velocemente il pH della soluzione anche nei pressi del catodo.

Anche il meccanismo della deposizione è stato ampiamente studiato, anche se i meccanismi proposti dai diversi autori mostrano leggere differenze [8, 28, 31, 32, 33], ma la cosa interessante è che sicuramente questa deposizione avviene attraverso una serie di intermedi a numero di ossidazione inferiore. Un altro aspetto interessante che è stato indagato è la morfologia della superficie [34, 28]: questi studi mostrano come la superficie del deposito sia costituita da particelle di cromo metallico disperse in una matrice di ossidi di cromo. Tale particolare forma è stata sfruttata da Ignatiev *et al.* per uno studio teorico di previsione degli spettri di questo materiale: infatti ipotizzando un modello di sferette di dimensioni del campione analizzato, è possibile calcolare uno spettro di assorbimento che si accorda abbastanza bene al dato sperimentale.

Dagli anni 2000 in poi invece, in un'ottica di maggiore attenzione ai problemi ambientali, gli studi si sono concentrati sull'ottenimento di un processo galvanico di cromatura a partire da soluzioni di cromo III che possano garantire un'efficienza comparabile al processo coinvolgente Cr (VI) [35, 36, 37, 38]. Allo stesso modo, anche se con minore frequenza, si trovano studi che propongono composizioni del bagno galvanico [6, 39], che affrontano le problematiche dell'olazione e propongono soluzioni per risol-

vere questo problema [35, 40, 29], che ipotizzano meccanismi di reazione relativi alla riduzione dello ione al catodo [28, 35, 29].

Il lavoro riportato in questa tesi riguarda dunque l'ottimizzazione di un processo galvanico per l'ottenimento di uno strato di cromo nero a partire da una soluzione di cromo trivalente.

Capitolo 3

Trattazione delle proprietà ottiche

Le proprietà ottiche di un materiale per applicazioni solari si ricavano a partire dagli spettri del materiale stesso, ovvero dal suo comportamento all'interazione con la radiazione elettromagnetica. Tutte le proprietà di questi materiali quindi sono dipendenti dalla lunghezza d'onda λ e dalla temperatura T .

Per la conservazione dell'energia si ha che

$$A_{\lambda,T} + T_{\lambda,T} + R_{\lambda,T} = 1 \quad (3.1)$$

dove $A_{\lambda,T}$, $T_{\lambda,T}$ e $R_{\lambda,T}$ sono rispettivamente l'assorbanza, la trasmittanza e la riflettanza spettrali alla temperatura T . Considerando la tipologia di materiali che saranno trattati, ovvero materiali in cui non si ha trasmittanza ($T=0$), la precedente equazione si riduce a

$$A_{\lambda,T} + R_{\lambda,T} = 1 \quad (3.2)$$

ma poiché la legge di Kirchhoff [41] ci dice che, a meno di un termine dipendente dalla temperatura, assorbanza ed emittanza si possono considerare uguali

$$A_{\lambda,T} \cong \varepsilon_{\lambda,T} \quad (3.3)$$

si giunge quindi alla forma

$$\varepsilon_{\lambda,T} = 1 - R_{\lambda,T} = 1 - R_{\lambda} \quad (3.4)$$

dove il pedice λ indica la dipendenza funzionale dalla lunghezza d'onda della grandezza considerata. Per semplicità di notazione verrà omessa nel seguito l'esplicita indicazione della dipendenza dalla temperatura T . Il parametro effettivamente misurato con lo spettrofotometro è la riflettanza emisferica R_{λ} . Benchè gli spettri generalmente presentino una dipendenza dalla temperatura, dato che le misure in temperatura richiedono apparati complessi, è consuetudine in letteratura utilizzare gli spettri acquisiti a temperatura ambiente per una prima approssimata valutazione delle proprietà

ottiche anche alle alte temperature. Anche in questo lavoro di tesi verrà seguito dunque questo approccio.

Tutta l'informazione sulle caratteristiche ottiche del materiale è quindi racchiusa nello *spettro* di riflettanza emisferica. Poiché queste informazioni possono essere però di non facile lettura si definiscono delle grandezze più utili ai fini della trattazione delle caratteristiche ottiche dei materiali di interesse solare. Queste grandezze sono l'assorbanza α e l'emittanza ε_T *integrate* in un dato intervallo spettrale.

L'assorbanza α , integrata nel range spettrale (λ_1, λ_2) è quindi legata all'assorbanza spettrale $A(\lambda)$ dall'equazione:

$$\alpha = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} A_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - R_\lambda) S_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda d\lambda} \quad (3.5)$$

dove S_λ è la radianza solare.

Allo stesso modo l'emittanza ε_T , integrata nel range spettrale (λ_1, λ_2) è legata all'emittanza spettrale ε_λ dall'equazione:

$$\varepsilon_T = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon_\lambda B_{\lambda,T,em} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda,T,em} d\lambda} \quad (3.6)$$

dove il pedice T in ε_T indica stavolta la temperatura a cui viene *calcolata*, e non misurata, l'emittanza. Infatti $B_{\lambda,T,em}$ è la radianza spettrale emisferica del corpo nero alla temperatura T.

La radianza spettrale del corpo nero $B_{\lambda,T}$ per unità di angolo solido è calcolata secondo la legge di Planck

$$B_{\lambda,T} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \quad (3.7)$$

dove h è la costante di Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s), k_B è la costante di Boltzmann ($1.381 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹), c è la velocità della luce nel vuoto ($2.99792458 \cdot 10^8$ m·s⁻¹) e T naturalmente è la temperatura assoluta del corpo nero considerato.

Da questa si giunge alla radianza spettrale emisferica integrando nel semispazio

$$B_{\lambda,T,em} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} B_{\lambda,T}(\lambda, \theta, \phi) \cdot \cos\theta \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi \quad (3.8)$$

Poiché il corpo nero ha un comportamento Lambertiano, ovvero è un emettitore isotropo, tale integrale si riduce a

$$B_{\lambda,T,em} = \pi B_{\lambda,T} \quad (3.9)$$

Sostituendo le equazioni 3.9 e 3.4 in 3.6 si ottiene

$$\varepsilon_T = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (1 - R_\lambda) B_{\lambda,T} d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B_{\lambda,T} d\lambda} \quad (3.10)$$

Un parametro comunemente utilizzato in letteratura per esprimere la bontà di un materiale come assorbitore solare selettivo è la “Selettività”, che è definita come il rapporto tra assorbanza ed emittanza

$$\text{Selettività} = \frac{\alpha}{\varepsilon_T} \quad (3.11)$$

ed esprime quanto un materiale è capace di assorbire nel range dello spettro solare ed al contempo di riflettere la radiazione infrarossa. Gli spettri di materiali che possiedono elevata selettività presentano il caratteristico aspetto a gradino riportato in Figura 1.1.

Poiché, per come è definita, la selettività è dominata dall'emittanza, tale parametro può talvolta fornire informazioni fuorvianti ai fini della valutazione del comportamento dell'assorbitore in un caso reale. Infatti la selettività non fornisce nessuna informazione relativamente alla bontà di funzionamento del materiale come assorbitore in una applicazione solare. Si possono infatti avere materiali che presentino elevate selettività pur avendo scarse assorbanze.

Per ovviare a questo problema si può valutare l'efficienza energetica dell'assorbitore: si definisce quindi η come il rapporto tra l'energia utile E_u , trasferibile al fluido, e l'energia incidente E_{in} , ovvero l'energia trasportata dalla radiazione solare

$$\eta = \frac{E_u}{E_{in}} \quad (3.12)$$

ma poiché E_u è data dall'energia incidente meno le perdite (ovvero l'energia riflessa e l'energia emessa dall'assorbitore), si ottiene che

$$\eta = \frac{E_u}{E_{in}} = \frac{E_{in} - E_R - E_E}{E_{in}} \quad (3.13)$$

Si può vedere come i primi due termini del numeratore costituiscano l'energia assorbita

$$E_{in} - E_R = E_A = RC \int (1 - R_\lambda) S_\lambda d\lambda \quad (3.14)$$

dove RC è il rapporto di concentrazione solare (per assorbitori inseriti in concentratori), mentre gli altri termini sono dati da

$$E_E = \pi \int \varepsilon_\lambda B_{\lambda,T} d\lambda = \pi \int (1 - R_\lambda) B_{\lambda,T} d\lambda \quad (3.15)$$

$$E_{in} = RC \int S_\lambda d\lambda \quad (3.16)$$

Quindi la forma finale di η sarà

$$\eta = \frac{RC \int (1 - R_\lambda) S_\lambda d\lambda - \pi \int (1 - R_\lambda) B_{\lambda,T} d\lambda}{RC \int S_\lambda d\lambda} \quad (3.17)$$

Si vede quindi come l'efficienza dipende dalla R_λ , da $B_{\lambda,T}$, da S_λ e dal rapporto di concentrazione considerato per una determinata configurazione. Quindi per fare una corretta analisi dell'efficienza bisogna tener conto oltre che della temperatura cui si troverà l'assorbitore, anche del rapporto di concentrazione della radiazione incidente sull'assorbitore.

Si può esprimere η in funzione delle più comuni α ed ε_T rielaborando la precedente equazione:

$$\eta = \frac{\int (1 - R_\lambda) S_\lambda d\lambda}{\int S_\lambda d\lambda} - \frac{\pi \int (1 - R_\lambda) B_{\lambda,T} d\lambda}{\int S_\lambda d\lambda} \frac{\int B_{\lambda,T} d\lambda}{\int B_{\lambda,T} d\lambda} = \alpha - \frac{\varepsilon_T \pi \int B_{\lambda,T} d\lambda}{RC \int S_\lambda d\lambda} \quad (3.18)$$

da cui si evince che il contributo predominante in η è costituito dall'assorbimento. Infatti, per valori tipici di un pannello solare piano di $T=100$ °C e $RC=1$, al secondo termine ε_T viene pesata per un fattore moltiplicativo di 0.90. Tale fattore, nel caso di un tipico sistema PTC la cui configurazione preveda una temperatura di esercizio di 300 °C e un rapporto di concentrazione RC di 40, si riduce al valore di 0.15.

Parte I
Substrato

Capitolo 4

Nichelatura

La cromatura nera necessita di un substrato di nichel per migliorare l'adesione all'acciaio [16], la resistenza all'usura e alla corrosione [15], e allo stesso tempo ottenere uno strato riflettente alla radiazione infrarossa. In particolare, quest'ultimo aspetto è utile in quanto diminuisce le perdite di calore per via radiativa. Infatti depositando uno strato di Ni con buone caratteristiche riflettenti andiamo ad aumentare la riflettanza ρ del substrato. Ciò garantisce un beneficio per l'efficienza dell'assorbitore: il tubo in acciaio in cui scorre il fluido termovettore si trova ad elevata temperatura e quindi perderebbe energia per via radiativa, in analogia con l'emissione di corpo nero. Lo strato di nichelatura lucida minimizza questa perdita riflettendo la componente infrarossa della radiazione nuovamente verso l'interno del tubo. Così facendo si va quindi ad aumentare l'efficienza della conversione diminuendo l'emissività ε_T .

Le proprietà ottiche intrinseche del cromo nero, ovvero un elevato assorbimento nella zona visibile dello spettro e una buona riflessione nella regione infrarossa, lo rendono un ottimo assorbitore solare. Il suo spessore però è talmente sottile da far passare anche una eventuale radiazione IR emessa dal substrato, infatti in prima approssimazione una radiazione riesce ad attraversare (almeno in parte) uno strato di materiale avente spessore comparabile con la sua lunghezza d'onda. Si avrebbe quindi in questo caso dispersione energetica sotto forma di emissione IR: lo strato di Ni interposto tra il Cr e l'acciaio risolve questo problema.

In letteratura Popov *et al.* [28] ha dichiarato di non aver trovato nessuna dipendenza di α e ε_T dallo spessore del substrato di Ni mentre Lampert *et al.* [20] prima, e Bayati *et al.* [6] poi, hanno dichiarato di aver utilizzato uno spessore di Ni rispettivamente di $12.7 \mu\text{m}$ e di $4 \mu\text{m}$, non specificando però il motivo di questa scelta. Lampert *et al.* infatti si limita a dire di aver utilizzato la nichelatura poiché produce un film uniforme su tutta la superficie con ottima aderenza, mentre Bayati *et al.* utilizza la nichelatura poiché permette un minore degrado delle proprietà ottiche del sovrastante strato di cromo nero una volta sottoposto a cicli di invecchiamento rapido.

Al fine di studiare sistematicamente il problema sono state eseguite una

serie di nichelature su dei campioncini di prova in acciaio AISI 304 con differenti tempi di deposizione, e quindi differenti spessori dello strato di Ni. I tempi adottati per le deposizioni vanno da 2 a 25 minuti.

4.1 Processo di nichelatura

Il processo di nichelatura si compone dei seguenti passaggi: sgrassatura elettrolitica, nichelatura di Wood, e infine nichelatura lucida come esposto nel seguito.

4.1.1 Sgrassatura elettrolitica

La sgrassatura elettrolitica [18] ha un'importanza fondamentale per la buona riuscita dell'elettrodeposizione. Esistono sia bagni a temperatura ambiente che bagni a caldo, ma quest'ultimi sono più efficaci. In questo modo si uniscono le proprietà saponificanti della soluzione alcalina e l'agitazione provocata dallo sviluppo di gas elettrolitico sulla superficie da sgrassare. Il bagno prevede 2 barre laterali alle quali verranno appese le lastre di lamierino di acciaio che fungono da elettrodi, e una centrale a cui si appenderà l'oggetto da sgrassare, come è possibile vedere in Figura 4.1. Per la sgrassatura di materiali ferrosi si opera a temperatura tra i 60 °C e i 90 °C con il seguente bagno:

- NaOH 30 g l⁻¹
- Na₃PO₄ 39.5 g l⁻¹
- Na₂CO₃ 30 g l⁻¹
- ipotensore anionico 0.5 g l⁻¹

La sgrassatura viene eseguita prima catodicamente e poi anodicamente: in fase catodica si sottopongono gli oggetti ad una densità di corrente di 6 A dm⁻² per 3 minuti e poi in fase anodica alla stessa densità di corrente per 1 minuto.

Dopo la sgrassatura si effettuano lavaggio con acqua distillata e neutralizzazione.

4.1.2 Attivazione dell'acciaio o mordenzatura

Questa operazione ha il fine di attivare la superficie mettendo "a nudo" i cristalli metallici che saranno così pronti a legarsi saldamente tramite le proprie forze reticolari con l'elettrodeposito. L'*attivazione elettrolitica* è costituita da un trattamento catodico a 0.54 A dm⁻² in una soluzione 90-300 g l⁻¹ di H₂SO₄ per 1-5 minuti a temperatura ambiente seguita da un lavaggio con acqua [19]. Similmente Bertorelle [18] raccomanda per materiali



Figura 4.1: Bagno di sgrassatura elettrolitica.

ferrosi o per acciaio una mordenzatura anodica in soluzione di acido solforico a $60\text{ }^{\circ}\text{Bé}$ ¹ e 2 g l^{-1} di CrO_3 per circa 1 minuto a temperatura ambiente con anodi in Pb e una densità di corrente di $7\div 15\text{ A dm}^{-2}$. Bertorelle precisa inoltre che per materiali in acciaio inossidabile che saranno successivamente nichelati, al fine di prevenire la passivazione dello strato superficiale, è consigliabile effettuare una mordenzatura elettrochimica in soluzione acida di NiCl_2 con anodi in Ni, ed altro non è che la nichelatura di Wood.

4.1.3 Nichelatura di Wood

La difficoltà di nichelare l'acciaio inossidabile dipende dalla facilità con cui questo forma una pellicola passiva sulla propria superficie [18]. La nichelatura di Wood [42, 43] avviene in un bagno con composizione 1:1 di cloruro di nichel e acido cloridrico ($120\text{-}479\text{ g l}^{-1}$ di $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $60\text{-}240\text{ g l}^{-1}$ di HCl [19], oppure 240 g l^{-1} di $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $125\text{ cm}^3\text{ l}^{-1}$ di HCl concentrato [18], composizione effettivamente utilizzata) e si opera a temperatura ambiente con anodi di Ni. Inizialmente si polarizza anodicamente il pezzo da trattare per 2 minuti con una densità di corrente di 1.2 A dm^{-2} (Figura 4.2) e poi catodicamente per 4 minuti con 12 A dm^{-2} . In questo modo si ottiene la deposizione di un sottilissimo strato di nichel "attivo". La superficie è così pronta e attivata per le successive deposizioni che devono quindi essere eseguite immediatamente, dopo risciacquo con acqua a pH inferiore a 7 per evitare che la superficie si disattivi, e senza asciugatura.

¹Una soluzione di H_2SO_4 a $60\text{ }^{\circ}\text{Bé}$ corrisponde a una soluzione di acido al 78.04 % di densità pari a 1725 g l^{-1}



Figura 4.2: Bagno di nichelatura di Wood durante la fase di polarizzazione anodica.

4.1.4 Nichelatura lucida

La nichelatura lucida [18] presenta il vantaggio di ottenere il deposito già lucido, senza bisogno di ulteriori operazioni di lucidatura, mentre con un classico bagno Wood si ottiene un deposito grigio opaco che richiede, per applicazioni decorative, una lucidatura meccanica. Questo risultato si ottiene aggiungendo ai classici bagni dei composti che prendono il nome di “splendogeni”. Tali composti si dividono in splendogeni primari e secondari: gli splendogeni primari sono estremamente attivi anche in minime concentrazioni, mentre in concentrazioni maggiori producono effetti dannosi; gli splendogeni secondari non sono in grado di generare da soli depositi lucidi, anche se possono essere aggiunti in concentrazioni maggiori degli splendogeni primari e sono una sorta di “diluenti” per questi. Possiamo dividere i bagni di nichelatura lucida in bagni *a freddo* e *rapidi (a caldo)*. I bagni a freddo, di semplice composizione e conduzione, producono depositi abbastanza sottili e fragili, poco adatti a substrati ferrosi. I bagni rapidi invece si dividono in *bagni al cobalto* e *bagni allo splendogeno organico* dove questa seconda categoria è la più numerosa. I bagni allo splendogeno organico sono essenzialmente dei bagni di Wood a cui sono aggiunti come additivi gli splendogeni e gli “antipuntinanti”. Le composizioni più comuni [42, 44, 45] sono date da:

1. NiSO_4 200÷300 g l⁻¹
2. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50÷80g l⁻¹

3. H_3BO_3 $35 \div 45 \text{ g l}^{-1}$
4. splendogeno primario (derivati acetilenici, della piridina, aldeidi, chetoni...) $0.005 \div 2 \text{ g l}^{-1}$
5. splendogeno secondario (saccarina, p-toluensolfonammide...) $0.5 \div 8 \text{ g l}^{-1}$
6. antipuntinanti (sodio dodecil solfato, alchileteri solfonati...) $0.01 \div 1 \text{ g l}^{-1}$
7. condizioni di lavoro
 - temperatura $40 \div 65 \text{ }^\circ\text{C}$
 - pH $3.5 \div 5.2$
 - densità di corrente $2 \div 6 \text{ A dm}^{-2}$
 - anodi in Ni depolarizzato insacchettato in tela di Nylon (al fine di evitare la migrazione di particelle solide)
 - agitazione leggera in modo da ristabilire lo strato limite durante la deposizione (movimento va e viene del catodo che nel nostro caso è stata sostituita con una leggera agitazione magnetica)



Figura 4.3: Bagno di nichelatura di Watts.

Data la complessità della composizione del bagno di nichelatura lucida, è stata utilizzata la soluzione commerciale BLUCLAD[®] 3000, la cui composizione dichiarata è NiSO_4 $200 \div 250 \text{ g l}^{-1}$, NiCl_2 $40 \div 60 \text{ g l}^{-1}$, H_3BO_3 $40 \div 50 \text{ g l}^{-1}$, leganti e splendogeni organici. Le condizioni operative sono invece una temperatura di $45 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 4.5 e una densità di corrente di 4 A dm^{-2} .

4.1.5 Dimensioni esperimento

Il processo di nichelatura è quindi costituito da 3 bagni principali (sgrassatura, Ni Wood, Ni lucido) e 2 bagni di lavaggio (lavaggio neutro e lavaggio acido acidificato con HCl). I volumi dei bagni principali sono rispettivamente 2.5 dm^3 , 3.3 dm^3 e 4 dm^3 , mentre il bagno di lavaggio acido è costituito da 0.5 dm^3 di H_2O acidificata con 5 ml di HCl al 36%. I controelettrodi utilizzati nel bagno di sgrassatura sono due lastre di lamierino di acciaio #304 di $6.5 \times 11.5 \text{ cm}^2$ di dimensioni per un'area di 0.75 dm^2 , mentre per i bagni di Ni Wood e Ni lucido sono 2 anodi (per ciascun bagno) di Ni elettrolitico di $6.5 \times 9 \text{ cm}^2$ di dimensioni per un'area di 0.59 dm^2 .

I campioni da nichelare presentano le dimensioni di $3.3 \times 6.3 \text{ cm}^2$ per un'area di 0.21 dm^2 a faccia. Nelle deposizioni di Ni è buona norma mantenere un rapporto tra le aree di catodo e anodo di $1/3$, rapporto che nel caso di nichelatura di una singola piastrina viene rispettato. Le nichelature effettuate però sono sempre state eseguite con coppie di campioni, quindi con un'area di 0.42 dm^2 a faccia, non rispettando quindi in questo caso il rapporto tra le aree. Il mancato rispetto del rapporto delle aree potrebbe comportare delle disomogeneità nello spessore del deposito: è quindi da valutare una possibile maggiore omogeneità negli spessori ottenuti nichelando una sola piastrina alla volta. Le distanze dei campioni dai controelettrodi nei bagni di nichelatura sono circa 10 cm.

4.2 Determinazione dello spessore dello strato di Nichel

Data la necessità di effettuare delle misure per valutare l'effettivo spessore dello strato di nichel depositato si è proceduto ad una serie di analisi tramite diverse tecniche in collaborazione con il Centro di Cristallografia Strutturale *CRIST* e la sezione di Chimica dei Materiali dell'Università di Firenze. Le tecniche utilizzate sono elencate di seguito.

4.2.1 Microtomografia di raggi-X

Con questa tecnica si va ad eseguire una "TAC" del campione che viene attraversato da un fascio di raggi-X e il detector ne misura l'assorbimento. Ruotando il campione cambiano i percorsi relativi nei vari strati e quindi anche l'assorbimento: in questo modo si riesce ad ottenere una immagine tridimensionale dell'interno dell'oggetto da cui è possibile risalire anche agli spessori dei vari strati metallici. Un fattore critico per questa tecnica è la dimensione e la forma dell'oggetto: la forma ideale per raccogliere la maggior quantità di informazioni è la sfera, mentre più piccolo è il campione e meglio è poiché si riesce maggiormente a mettere a fuoco il fascio di raggi-X. Purtroppo con questa tecnica non si riesce a raccogliere nessuna informazio-

ne utile a causa degli assorbimenti simili dei due metalli presenti, ovvero il Fe e il Ni.

4.2.2 Fluorescenza di raggi-X XRF

Con questa tecnica si riesce a misurare lo spessore di uno strato sottile di materiale valutandone la fluorescenza ai raggi-X in modo automatizzabile. Si richiede però

- che il substrato sia sufficientemente spesso al fine di non far attraversare il campione dai raggi-X (non è importante conoscerne lo spessore);
- una retta di taratura, quindi avere dei campioni a spessore noto.

Tuttavia, come si vedrà in seguito, altre tecniche di misura meno complicate e più immediate, hanno reso, per il caso in esame, non conveniente l'utilizzo di questa tecnica.

4.2.3 Microscopia ottica

Si taglia il campione con una troncatrice e si ingloba in resina per eseguire una lappatura con carte abrasive di granulometria decrescente fino a lucidare a specchio la superficie con le paste diamantate. Lo strumento utilizzato è un microscopio Nikon Eclipse LV 150 con ottiche Nikon LU Plan Fluor 100x/0.90 A, 20x/0.45 A, 5x/0.15 A, accoppiato a una fotocamera Nikon DS-Fi 1. Al microscopio i migliori risultati si ottengono con l'ottica da 1000 ingrandimenti utilizzando un filtro polarizzatore e aumentando il contrasto della fotocamera. Ad esempio, analizzando in sezione le due facce del campione "2" si sono ottenute le seguenti misure: 6.4 μm per la faccia 1) (Figura 4.4) e 7.9 μm per la faccia 2) (Figura 4.5). Questo campione è stato scelto soltanto come campione di confronto per le diverse tecniche di misura. Si nota una differenza di spessore tra i due lati del campione di circa 1.5 μm .

4.2.4 Calotest

Questo test permette di effettuare misure degli spessori superficiali depositati su un substrato per mezzo di una abrasione da parte di una sfera rotante. Dopo aver impostato la velocità di rotazione della sfera si aggiunge nella zona di contatto una pasta abrasiva. Si prosegue fino alla completa erosione del film e di parte del substrato come mostrato in Figura 4.6.

Lo spessore dello strato si ricava quindi tramite la relazione ottenuta sfruttando il teorema di Pitagora:

$$\text{spessore} = \sqrt{R^2 - \left(\frac{d}{2}\right)^2} - \sqrt{R^2 - \left(\frac{D}{2}\right)^2}$$

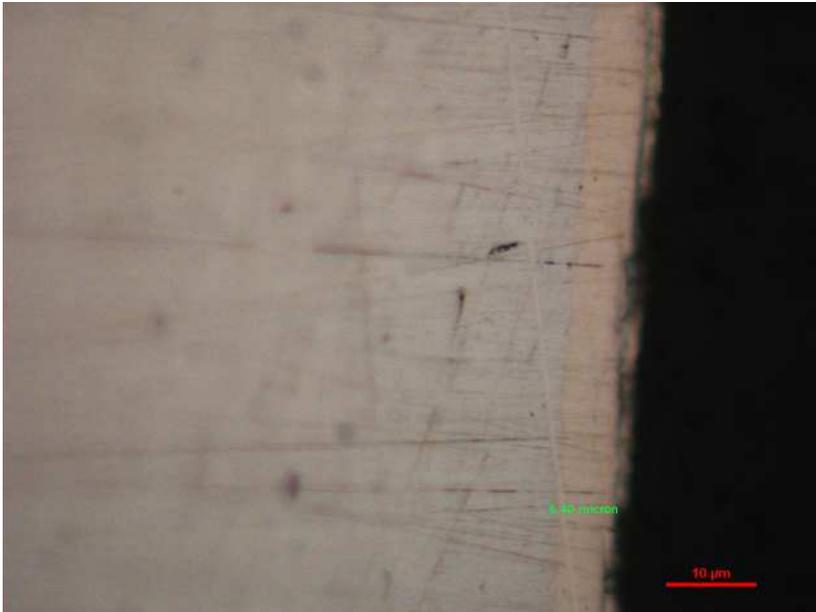


Figura 4.4: Sezione del campione, faccia 1): lo spessore è 6.4 μm .



Figura 4.5: Sezione del campione, faccia 2): lo spessore è 7.9 μm .

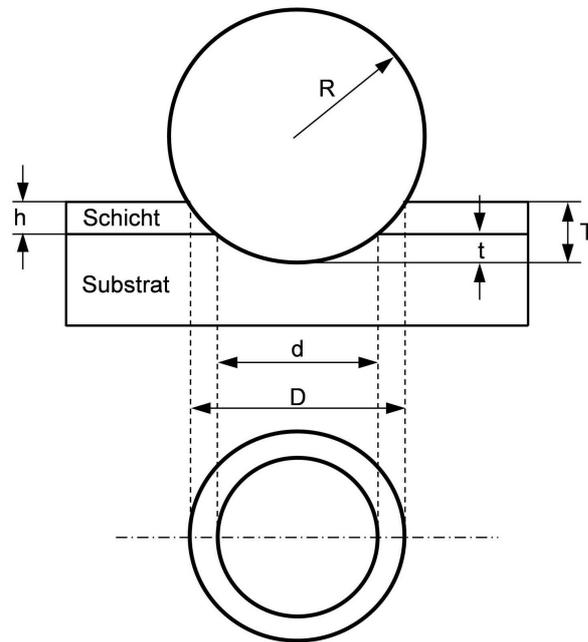


Figura 4.6: Principio di funzionamento del Calotest.

Il vantaggio di questa tecnica risiede nella rapidità della misura e nella semplicità dei mezzi: infatti si può analizzare il campione utilizzando il microscopio ottico senza dover eseguire trattamenti preliminari come può essere la lappatura. Il campione in esame è stato sottoposto ad abrasione per 900 s da parte di una sfera di acciaio di 15 mm di diametro, una velocità di rotazione di 400 rpm con una pasta abrasiva di 0-0.2 μm . Il risultato di questa abrasione valutato al microscopio ottico è mostrato in Figura 4.7.

Dai dati ottenuti si è ricavato lo spessore dello strato di Ni che risulta essere 6.7 μm , ovvero un risultato in buon accordo con quanto ottenuto dalla sezione valutata al microscopio ottico.

4.2.5 Microscopio a scansione elettronica SEM

Come prima operazione, i campioni 1 e 2, preventivamente inglobati e lappati, sono stati dorati per 180 s a 1.8 V e 20 mA (il risultato della doratura è mostrato in Figura 4.8) in modo da rendere le superfici conduttive.

Lo strumento utilizzato è un microscopio a scansione elettronica Hitachi S-2300. Le misure effettuate su due campioni di prova sono riportate in Tabella 4.1

Si riportano di seguito le fotografie relative alle misure (Figure 4.9, 4.10).

Anche in questo caso si nota come le misure effettuate con il microscopio a scansione elettronica siano in accordo con le misure effettuate precedente-

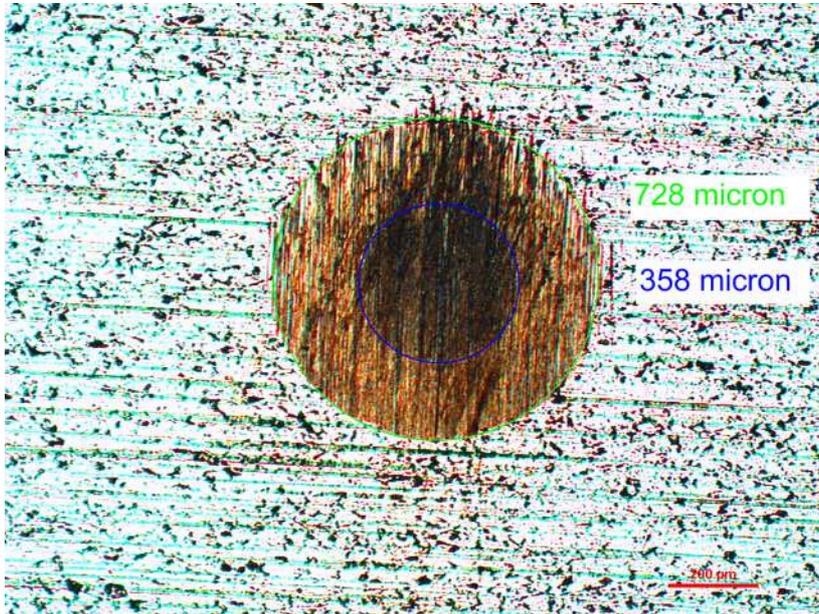


Figura 4.7: Cratere provocato dal Calotest sul campione visto al microscopio a 500 ingrandimenti.



Figura 4.8: Campioni inglobati, lucidati e dorati.

	Campione 1	Campione 2
	μm	μm
faccia 1 punto 1	2.1	7.9
faccia 1 punto 2	2.0	7.8
faccia 2 punto 1	2.2	6.6

Tabella 4.1: Misure degli spessori dello strato di Ni rilevati al SEM

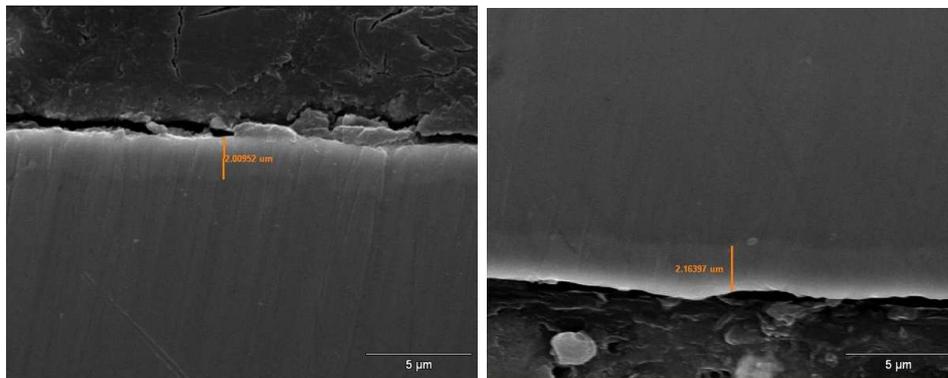


Figura 4.9: Campione 1: a sinistra è riportata la sezione dello strato depositato sulla faccia 1 mentre a destra sulla faccia 2, entrambe a 6000 ingrandimenti.

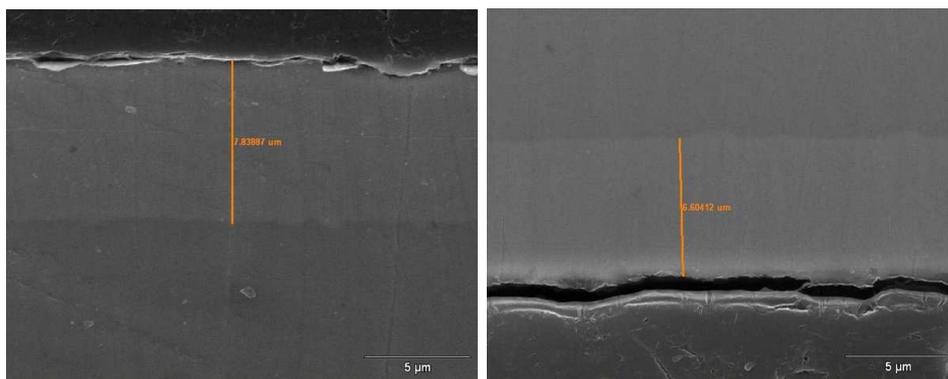


Figura 4.10: Campione 2: a sinistra è riportata la sezione dello strato depositato sulla faccia 1 mentre a destra sulla faccia 2, entrambe a 6000 ingrandimenti.

mente. Inoltre è stato possibile, tramite una sonda per i raggi-X, sfruttare la tecnica EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy), ovvero si riesce a stabilire la composizione della superficie analizzando i raggi-X emessi dal rilassamento degli elettroni di core del metallo precedentemente eccitati dal pennello elettronico. Abbiamo quindi effettuato questa valutazione sul campione 2 lungo un percorso (indicato in Figura 4.11) al fine di valutare la variazione delle composizioni percentuali dei vari metalli lungo la sezione del campione (questi dati sono indicati in Figura 4.12 e in Figura 4.13).

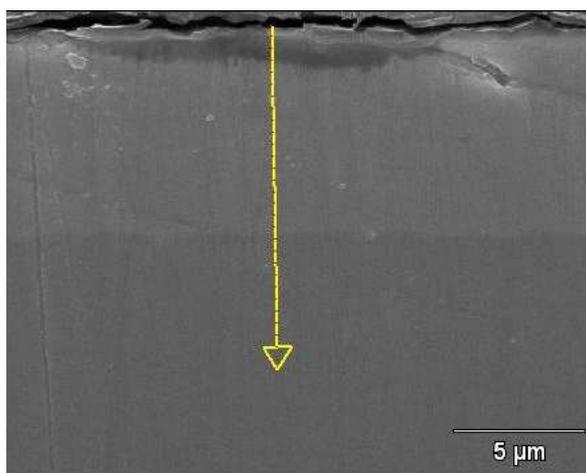


Figura 4.11: Percorso di analisi EDX effettuato sul campione 2, faccia 1, punto 2, 6000 ingrandimenti: il percorso è indicato dalla freccia gialla.

Si noti come il punto di flesso indicato nel grafico riportato in Figura 4.12 si trovi a un valore ($6.9 \mu\text{m}$) in apparente disaccordo con quanto riscontrato nelle precedenti misure: questo è dovuto a una leggera traslazione del campione durante la misura, causata probabilmente dall'adesivo del portacampione.

Infine è stato analizzato al SEM anche il cratere effettuato con il Calotest sul campione 2 con la sfera di 10 mm di diametro, pasta abrasiva da $0.5\text{-}1 \mu\text{m}$ a 400 rpm per 3×500 s (Figura 4.14): il valore ottenuto per lo spessore superficiale di Ni è $7.0 \mu\text{m}$, valore in ottimo accordo con quanto trovato finora.

4.2.6 Conclusioni

Si è visto che le misure di spessore effettuate con le varie tecniche producono risultati analoghi in ripetibilità e accuratezza, quindi la scelta della tecnica da usare è dettata unicamente dalla comodità e velocità di misura. Si è inoltre stabilito l'esistenza di una differenza di spessore dei depositi sulle due facce del campione, causata probabilmente dall'orientamento dello stes-

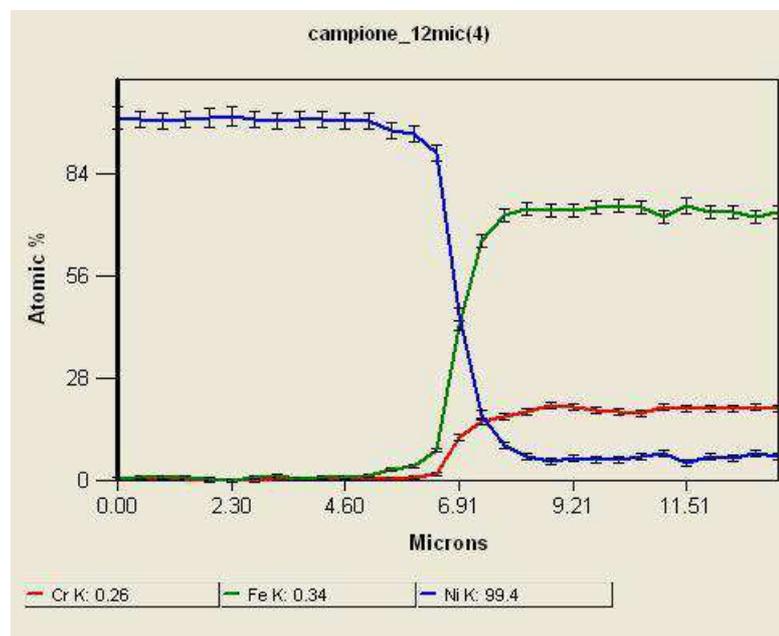


Figura 4.12: Composizione percentuale lungo il percorso di analisi EDX effettuato sul campione 2, faccia 1, punto 2, indicato in Figura 4.11: in blu è indicato il Ni, in rosso il Cr e in verde il Fe.

so nel bagno galvanico. Un ulteriore problema può essere costituito dalla disuguaglianza degli spessori depositati determinata dalla diversa profondità (e quindi dalla diversa densità di corrente a cui viene sottoposto il campione durante la deposizione) in cui si vengono a trovare gli oggetti nel bagno galvanico.

4.3 Misure sui campioni

Sulla base delle considerazioni esposte, si è scelto di misurare lo spessore dello strato di nichel dei campioni nichelati in laboratorio tramite il Calotest[®] CSM. I crateri sono stati misurati con il microscopio ottico Nikon Eclipse LV 150 dopo aver eseguito un etching con HCl al 18%. È stato scelto questo metodo poiché è il metodo più economico e che richiede la minore preparazione del campione. Sono stati analizzati i campioni ottenuti con la nichelatura di Wood con tempi di deposizione di 4, 6, 8, 10 e 12 minuti: i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4.2, e nel grafico in Figura 4.15. Inoltre sono stati analizzati anche i campioni con tempi di deposizione di 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20 e 25 minuti per quanto riguarda la nichelatura lucida, mentre vengono mantenuti costanti i tempi di deposizione della nichelatura di Wood a 4 minuti: i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4.3, e nel

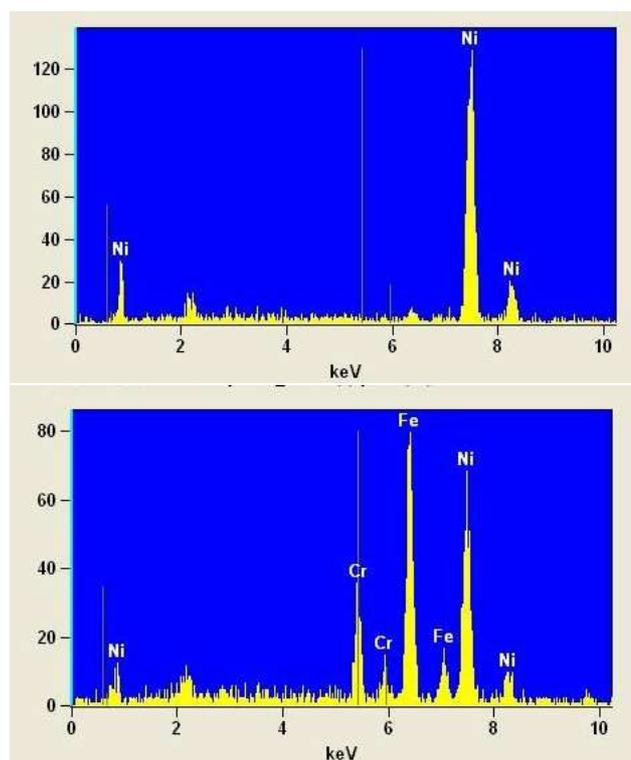


Figura 4.13: Spettri EDX analizzati rispettivamente al punto $4.6 \mu\text{m}$ del percorso di analisi (grafico superiore) e al punto $6.9 \mu\text{m}$ (grafico inferiore).

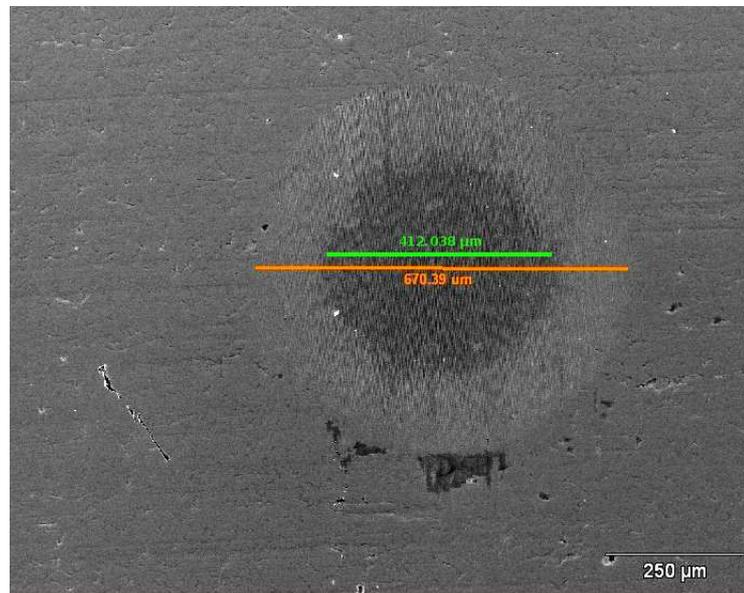


Figura 4.14: Cratere provocato dal Calotest sul campione 2 visto al microscopio elettronico.

grafico riportato in Figura 4.16.

Come possiamo vedere dalle Tabelle 4.2 e 4.3 le variazioni negli spessori misurati raggiungono anche il 15% rispetto al valore medio ottenuto con quel tempo di deposizione nello stesso bagno. Questo sembra, a prima vista, uno scostamento elevato, ma si possono fare alcune considerazioni: l'errore di misura dichiarato dalla casa costruttrice del Calotest per misure di spessori maggiori di $0.5 \mu\text{m}$ è $1 \div 5 \%$ mentre gli spessori misurabili vanno da 0.3 a $30 \mu\text{m}$. A questo errore si devono sommare gli errori derivanti dalla difficoltà talvolta incontrata nella determinazione dei crateri e gli errori commessi nella misura degli stessi al microscopio. Alla luce di queste considerazioni lo scostamento dal valor medio appare adesso non eccessivo. Nonostante ciò, questo dato indica comunque che è estremamente difficile ottenere uno strato superficiale di Ni esattamente uniforme: ciò può essere dovuto alla, seppur minima, differenza di orientazione dei campioni oltre che alla differente distanza dagli anodi a cui questi campioni vengono a trovarsi, come già indicato nel paragrafo 4.2.6. La faccia del campione che si trova ad una minore distanza dall'anodo presenterà un maggiore strato di Ni depositato poiché su tale faccia si ha, durante la deposizione, una maggiore densità di corrente. Si può notare come nonostante la differente distanza dagli elettrodi sia minima, questo parametro sia importante nel determinare lo spessore dello strato depositato: infatti andando a valutare l'ultima colonna delle Tabelle 4.2 e 4.3, ovvero la differenza percentuale tra la media delle misure

Sample	t_{dep} min	Thickness μm	\overline{M}_{sample} μm	\overline{M}_{time} μm	$\Delta\%_{sample}$ from \overline{M}_{time}	$\Delta\% \overline{M}_{sample}$ from \overline{M}_{time}
35f	4	0.8	0.8	0.9	-11.5	-7.5
35b	4	0.9			-3.5	
36f	4	1.0	1.0		14.2	7.5
36b	4	0.9			0.8	
105f	6	1.7	1.7	1.5	14.6	15.6
105b	6	1.8			16.5	
106f	6	1.3	1.3		-12.7	-15.6
106b	6	1.2			-18.4	
107f	8	2.1	1.9	2.0	4.4	-5.0
107b	8	1.7			-14.3	
108f	8	2.0	2.1		3.2	5.0
108b	8	2.1			6.8	
109f	10	2.5	2.4	2.5	-2.6	-5.1
109b	10	2.3			-7.5	
110f	10	3.0	2.7		2.5	5.1
110b	10	2.7			7.7	
111f	12	3.0	3.1	3.0	-0.4	3.4
111b	12	3.3			7.2	
112f	12	2.9	2.9		-5.3	-3.4
112b	12	3.0			-1.5	

Tabella 4.2: Tabella di analisi delle misure ottenute al Calotest: con “ \overline{M}_{sample} ” e “ \overline{M}_{time} ” si indicano rispettivamente gli spessori medi delle misure effettuate sul singolo campione e sui due campioni su cui è stata effettuata la deposizione per il tempo “ t_{dep} ” (deposizione effettuata in contemporanea nello stesso bagno). Con “ $\Delta\%_{sample}$ from \overline{M}_{time} ” si intende la differenza percentuale tra lo spessore della misura considerata e lo spessore medio ottenuto con quel tempo di deposizione mentre con “ $\Delta\% \overline{M}_{sample}$ from \overline{M}_{time} ” si intende la differenza percentuale tra lo spessore medio del campione e lo spessore medio ottenuto con quel tempo di deposizione.

Sample	t_{dep} min	Thickness μm	\overline{M}_{sample} μm	\overline{M}_{time} μm	$\Delta\% \text{sample}$ from \overline{M}_{time}	$\Delta\% \overline{M}_{sample}$ from \overline{M}_{time}
103f	1	1.1	1.5	1.4	-19.9	6.1
103b	1	1.8			32.1	
104f	1	1.2	1.3		-13.0	-6.1
104b	1	1.4			0.7	
19f	2	2.0	2.0	2.0	0.3	0.3
20b	2	2.0	2.0		-0.3	
21f	4	2.4	2.5	2.6	-8.5	-2.9
21b	4	2.7			2.8	
22f	4	2.9	2.7		10.0	2.9
22b	4	2.5			-4.3	
23f	6	2.8	3.0	2.9	-2.5	3.4
23b	6	3.2			9.4	
24f	6	2.7	2.8		-8.2	-3.4
24b	6	2.9			1.3	
25f	8	4.2	4.6	4.4	-3.4	5.1
25b	8	5.0			13.5	
26f	8	3.7	4.2		-15.2	-5.1
26b	8	4.6			5.1	
27f	10	5.1	5.5	5.3	-5.2	2.1
27b	10	5.8			9.5	
28f	10	4.7	5.2		-11.7	-2.1
28b	10	5.7			7.4	
29f	15	6.7	7.2	7.3	-7.6	-1.2
29b	15	7.7			5.2	
30f	15	7.0	7.4		-4.6	1.2
30b	15	7.8			7.1	
31f	20	9.5	10.2	10.3	-7.2	-0.2
31b	20	11.0			6.9	
32f	20	9.9	10.3		-3.1	0.2
32b	20	10.6			3.5	
33f	25	12.4	13.0	13.1	-5.1	-0.9
33b	25	13.5			3.4	
34f	25	12.9	13.2		-1.4	0.9
34b	25	13.5			3.2	

Tabella 4.3: Tabella di analisi delle misure ottenute al Calotest: con " \overline{M}_{sample} " e " \overline{M}_{time} " si indicano rispettivamente gli spessori medi delle misure effettuate sul singolo campione e sui due campioni su cui è stata effettuata la deposizione per il tempo " t_{dep} " (deposizione effettuata in contemporanea nello stesso bagno). Con " $\Delta\% \text{sample}$ from \overline{M}_{time} " si intende la differenza percentuale tra lo spessore della misura considerata e lo spessore medio ottenuto con quel tempo di deposizione mentre con " $\Delta\% \overline{M}_{sample}$ from \overline{M}_{time} " si intende la differenza percentuale tra lo spessore medio del campione e lo spessore medio ottenuto con quel tempo di deposizione.

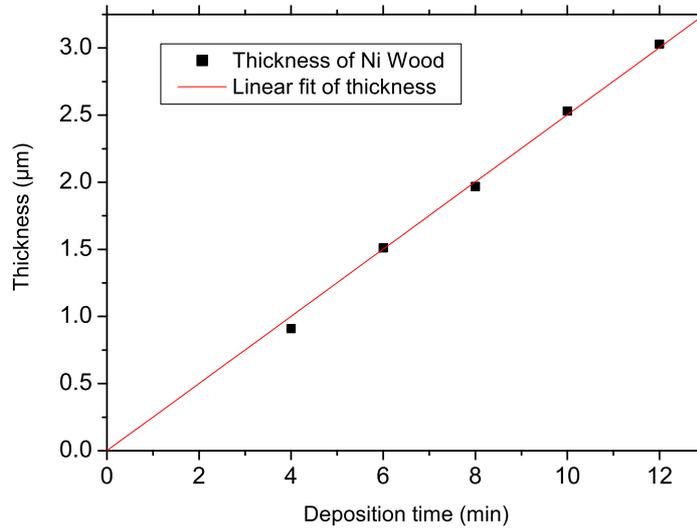


Figura 4.15: Spessore dello strato di Ni di Wood (media del bagno) in funzione del tempo di deposizione.

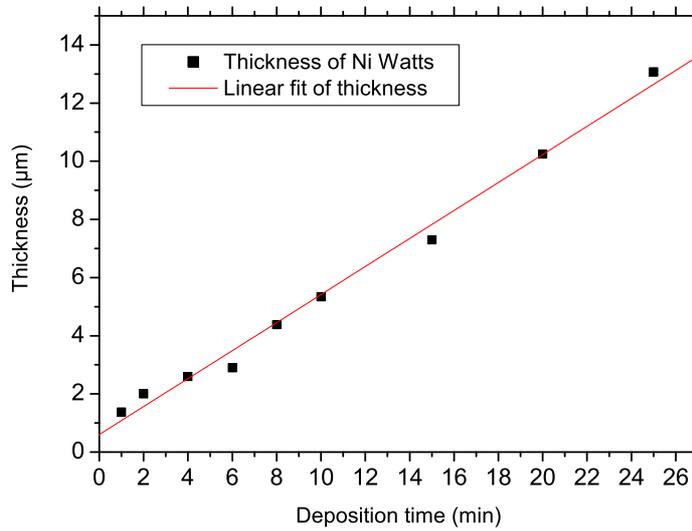


Figura 4.16: Spessore dello strato di Ni di Watts (media del bagno) in funzione del tempo di deposizione.

effettuate sui due lati del campione e la media delle misure effettuate nel bagno a quel tempo di deposizione, notiamo una diminuzione delle differenze percentuali. Si nota inoltre una certa presenza sistematica di valori negativi nella sesta colonna delle Tabelle 4.2 e 4.3 per quanto riguarda la parte frontale del campione: questa sistematicità potrebbe essere causata da

- un errato posizionamento della barra catodica che comporta così una non equidistante posizione dei campioni dai due anodi in Ni
- una differente superficie degli anodi

4.4 Caratterizzazione ottica

Le misure di riflettanza emisferica necessarie per determinare le proprietà ottiche dei campioni e di conseguenza stabilire lo spessore ottimale di Ni, sono state eseguite, in collaborazione con l'Istituto Nazionale di Ottica CNR-INO, in due steps poiché si utilizzano due differenti spettrofotometri a seconda del range spettrale indagato: ovvero gli spettri che cadono nel vicino UV, visibile e vicino IR sono stati raccolti con lo spettrofotometro "Lambda 900 (Perkin Elmer)" equipaggiato con sfera integratrice "Pela 1000" con diametro 150 mm Spectralon[®]-coated, mentre il comportamento nel mid-IR è stato indagato con lo spettrofotometro FTIR "Excalibur (BIO RAD)" con sfera integratrice "Pike Integrat-IR" gold-coated e un detector raffreddato ad azoto liquido. Entrambe le riflettanze emisferiche sono state acquisite ad un angolo di incidenza *quasi*-normale.

La risoluzione spettrale è 5 nm nel range 300÷860 nm, 5÷20 nm nel range 860÷2500 nm e 4 cm⁻¹ per lo spettrofotometro "Excalibur" (range 6500÷560 cm⁻¹, ovvero 1540÷17800 nm).

Sono stati analizzati sia i campioni ottenuti con il trattamento di Wood sia quelli ottenuti con il trattamento di Watts. Per confronto è stato analizzato anche il substrato di acciaio AISI 304. Gli spettri così ottenuti dei campioni più significativi sono riportati nel grafico in Figura 4.17.

Gli spettri mostrano un aumento della riflessione all'aumentare dello spessore dello strato di Ni soprattutto nel range spettrale UV-vis-nIR. Infatti sopra i 6 μm non si ha una netta differenziazione nelle riflessioni dei diversi campioni. Gli spettri inoltre mostrano un andamento estremamente regolare senza presentare picchi di assorbimento specifici ad eccezione che nell'intervallo tra 5.5 μm e 7 μm in cui si hanno le bande di assorbimento dei gas atmosferici e del picco a 4200 nm che è il risultato di un artefatto strumentale.

Lo strato di nichel, come già detto, ha la funzione di limitare la dispersione dell'energia accumulata dall'assorbitore riflettendo verso l'interno la componente termica della radiazione generata dal tubo di acciaio e dal fluido termovettore. Come già affrontato nel capitolo 3, al fine di stabilire

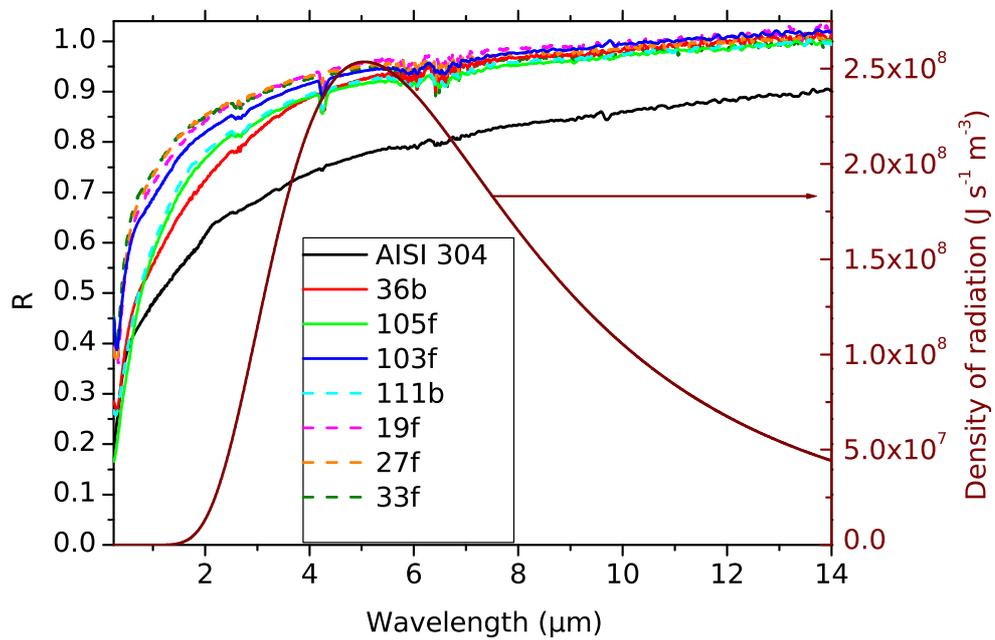


Figura 4.17: Confronto degli spettri di riflettanza del substrato (AISI 304), dei campioni ottenuti con il trattamento di Wood (36b, 105f) e i campioni ottenuti con il trattamento di Watts. In figura è anche mostrato lo spettro di emissione del corpo nero a 300 °C.

quale spessore garantisce una migliore riflessione della radiazione termica è opportuno considerare l'emittanza ε_T . Approssimando gli elementi emittenti ad un corpo nero alla temperatura di esercizio, ovvero 300 °C, troviamo secondo la legge di Planck di corpo nero (eq. 3.7 [46]) la radianza spettrale $B_{\lambda,T}$ riportata in Figura 4.18. Possiamo notare che la coda del profilo di emissione di un corpo nero a questa temperatura presenta un decadimento estremamente dolce.

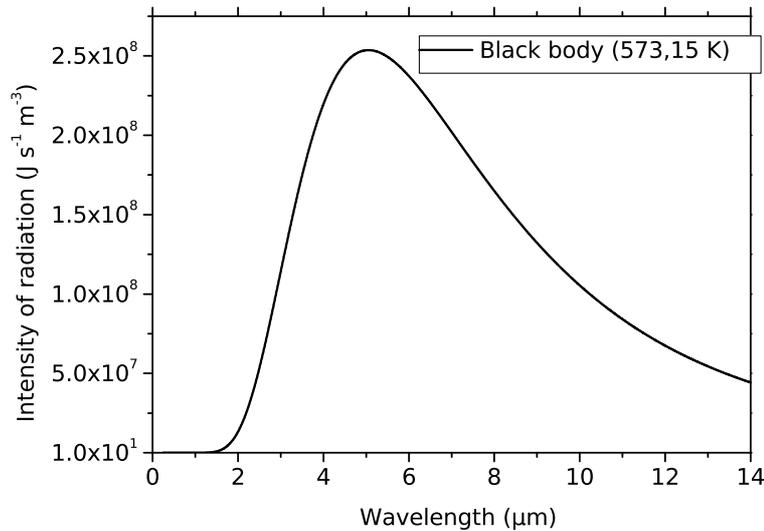


Figura 4.18: Profilo di emissione di un corpo nero a 300 °C.

Al fine di correlare lo spessore dello strato di Ni con le proprietà ottiche dei campioni per l'applicazione solare di interesse è stata calcolata, a partire dalle riflettanze emisferiche acquisite nella regione di lunghezze d'onda $\lambda_1=0.25 \mu\text{m}$ e $\lambda_2=14 \mu\text{m}$, l'emittanza termica ε_T dei campioni utilizzando l'equazione 3.10 imponendo come temperatura operativa $T=300 \text{ °C}$. Bisogna notare, come già detto in precedenza, che il valore calcolato è una approssimazione della reale riflettanza emisferica alla temperatura considerata: infatti, per una corretta valutazione, la riflettanza emisferica considerata dovrebbe essere acquisita alla stessa temperatura T a cui si vuole calcolare l'emittanza. Comunque lo scopo è quello di investigare se le proprietà ottiche di rivestimenti di Ni dipendono dal loro spessore, e per questo studio comparativo, gli spettri di riflettanza a temperatura ambiente sono utilizzabili in prima approssimazione.

La convoluzione della riflettanza dei campioni con l'emittanza del corpo nero a 300 °C è mostrata in Figura 4.19: è possibile vedere come le convo-

luzioni dei campioni ottenuti con il procedimento di Wood e di Watts siano simili. Questo è possibile a causa della posizione del picco di massima emissione del corpo nero, che si trova a circa $\lambda=5 \mu\text{m}$, zona in cui le riflettanze dei due gruppi di campioni sono abbastanza simili.

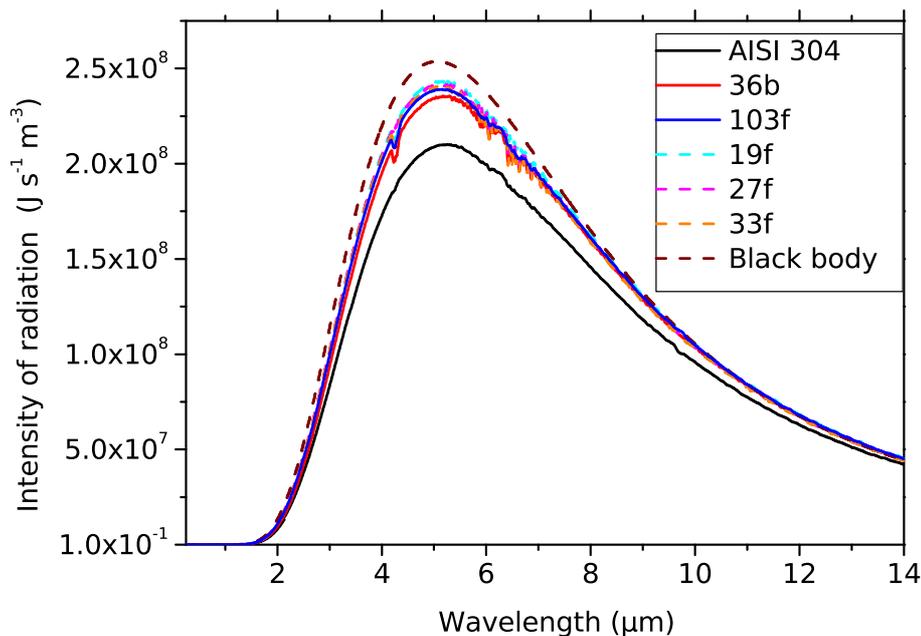


Figura 4.19: Spettro di radiazione di corpo nero a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ riflessa dai campioni nichelati. In legenda sono riportati gli identificativi dei campioni misurati.

In Figura 4.20 è mostrata l'emittanza dei campioni ottenuti con il trattamento di Wood, mentre in Figura 4.21 è mostrata l'emittanza dei campioni ottenuti con il trattamento di Watts: entrambe sono state calcolate utilizzando l'equazione 3.10. Come si può vedere i campioni che hanno subito il trattamento di Watts mostrano un'emittanza che si attesta attorno allo 0.04, valore inferiore rispetto alla $\varepsilon_T=0.06$ presentata dai campioni trattati con il metodo di Wood, che a loro volta mostrano un'emittanza molto inferiore al solo substrato di acciaio, il quale ha $\varepsilon_T=0.19$. Inoltre si può vedere come ε_T è indipendente, per ogni trattamento, dallo spessore dello strato di Ni.

I risultati ottenuti possono essere spiegati come segue: i campioni trattati con il metodo di Watts presentano una superficie più liscia rispetto ai campioni ottenuti con il metodo di Wood. Questo spiega il motivo per cui il primo gruppo di campioni presenta delle riflettanze migliori a piccole

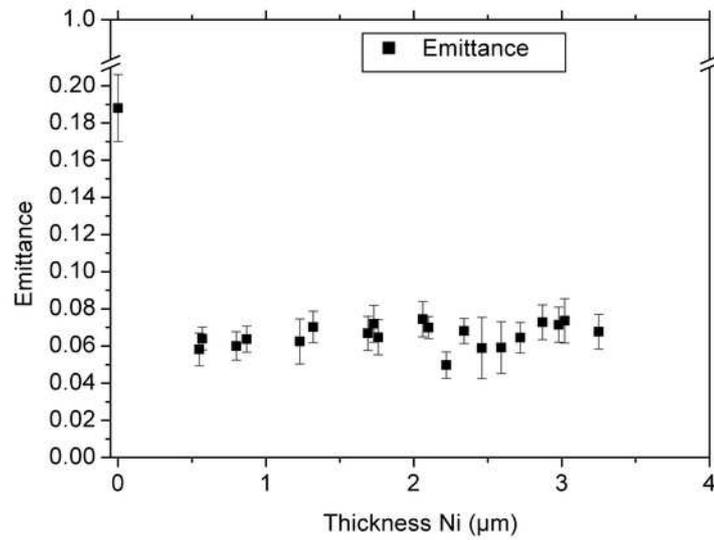


Figura 4.20: Variazione dell'emittanza al variare spessore dello strato di Ni Wood. A $0 \mu\text{m}$ è mostrata l'emittanza dell'acciaio inossidabile presa come riferimento.

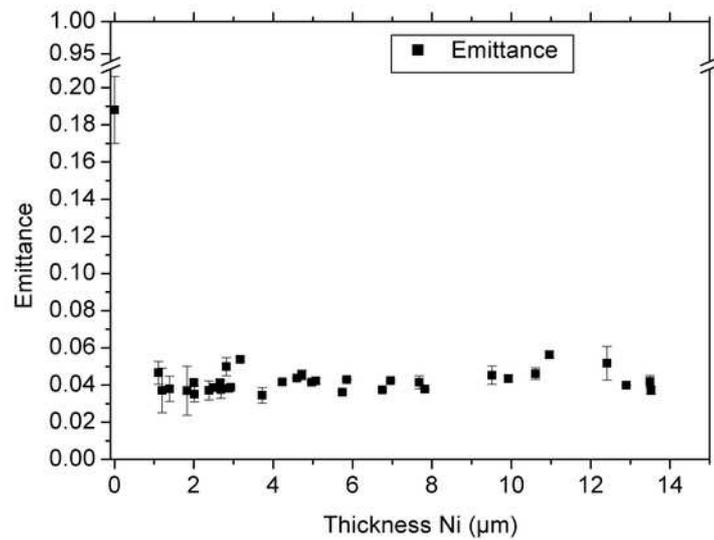


Figura 4.21: Variazione dell'emittanza al variare dello spessore dello strato di Ni Watts. A $0 \mu\text{m}$ è mostrata l'emittanza dell'acciaio inossidabile presa come riferimento.

lunghezze d'onda. Inoltre per lo stesso motivo la riflettanza aumenta tra i campioni trattati con il Ni lucido all'aumentare dello spessore, proprio perché la superficie si fa sempre più liscia all'aumentare dei tempi di deposizione. Come è ragionevole aspettarsi, questa caratteristica della superficie non influenza in modo importante l'andamento a lunghezze d'onda maggiori: infatti una superficie riflettente, si comporta da specchio quando le sue asperità superficiali sono piccole rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. Per questo motivo le lunghezze d'onda maggiori vengono riflesse più facilmente dalla superficie. A causa della distribuzione spettrale dell'emissione di corpo nero, il cui contributo principale all'integrale di Eq. 3.10 si ha proprio per le lunghezze d'onda maggiori, non si hanno significative differenze nel potere riflettente dei vari campioni che hanno subito uno stesso trattamento. Ognuno dei valori ε_T mostrati nei grafici di Figure 4.20 e 4.21 presenta una barra di errore legata all'incertezza sugli spettri nella regione di sovrapposizione dei due strumenti.

Al fine di completare in modo esaustivo la trattazione delle proprietà ottiche dei campioni sono stati misurati anche gli spettri nel lontano infrarosso fino a lunghezze d'onda di 40 μm : per poter far questo è stato necessario misurare gli spettri di riflettanza con un altro strumento e in una differente modalità sperimentale. Lo strumento utilizzato per sondare la regione del far-IR è lo "Scimitar (BIO RAD)" equipaggiato con accessorio di riflettanza speculare ad angolo di incidenza di 30°. Com'è possibile vedere dalla Figura 4.22, gli spettri di riflettanza speculare dei vari campioni mostrano un differente andamento relativo rispetto agli spettri di riflettanza emisferica precedentemente trattati e mostrati in Figura 4.17: per lunghezze d'onda maggiori di 5 μm la riflettanza speculare non mostra alcuna correlazione con lo spessore dello strato di nichel o con il trattamento subito dal campione. Infatti è possibile notare come in questo intervallo spettrale il campione 36b, ottenuto con il bagno di Wood, mostri una riflettanza maggiore rispetto al campione 19f, ottenuto aggiungendo anche il trattamento di Ni lucido. Comunque, la cosa importante su cui bisogna concentrare l'attenzione è la totale assenza di bande o picchi nella zona del far-IR che possano fare pensare ad un differente andamento dell'emittanza emisferica in questa zona, rispetto agli andamenti già evidenziati nell'infrarosso medio. Si può infatti vedere come gli spettri di riflettanza speculare riportati in Figura 4.22 mostrino un plateau per lunghezze d'onda superiori ai 10 μm . Dunque in tal modo si può indirettamente verificare la confidenza dei valori di ε_T ottenuti da un calcolo che limita l'intervallo di integrazione dell'Eq. 3.10 a 14 μm . A maggior garanzia di questo ragionamento si può considerare che, considerata l'emissione di un corpo nero alla temperatura di 300 °C, in un range spettrale che arrivi fino a 50 μm , l'energia distribuita nella coda dell'emissione di corpo nero, ovvero nell'intervallo spettrale che va da 16 μm fino a 50 μm , è soltanto il 13.8 % del totale. Il restante 86.2 % dell'energia è infatti distribuito nell'intervallo spettrale indagato, ovvero da 0.25 μm fino a 14 μm .

Poiché, infine, nel range del far-IR le riflettanze sono generalmente elevate, la variazione di ε_T che si otterrebbe estendendo il range di valutazione fino a $50 \mu\text{m}$ sarebbe inferiore al 1 %.

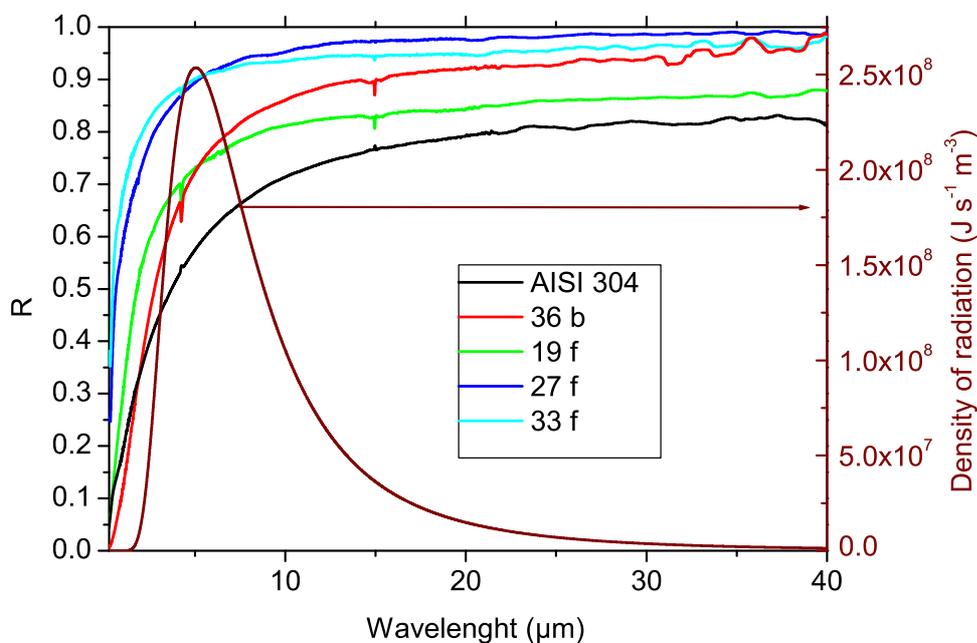


Figura 4.22: Confronto degli spettri di riflettanza speculare del substrato (AISI 304), dei campioni ottenuti con il trattamento di Wood (36b) e i campioni ottenuti con il trattamento di Watts (19f, 27f, 33f). In figura è anche mostrato lo spettro di emissione del corpo nero a $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

In conclusione si può affermare (in accordo con Popov *et al.* [28] e in contrasto a quanto dichiarato da Lampert *et al.* [20] e Bayati *et al.* [6]) che non si ha nessun miglioramento determinante nella riflettanza andando ad aumentare lo spessore dello strato di nichel, mentre si ha un miglioramento di $\Delta\varepsilon_T=0.02$ nel passare al trattamento di Watts rispetto al solo Wood. Per questo motivo è conveniente adottare uno strato minimo di Ni lucido in modo da risparmiare materiale e tempo di deposizione [47].

4.5 Caratterizzazione della superficie

I risultati ottenuti dalle indagini sulle proprietà ottiche possono essere spiegati studiando la morfologia della superficie dei campioni. È stata quindi misurata la rugosità della superficie dei campioni più significativi con il rugosimetro “Hommel Tester W55 Jenoptic” e i risultati sono riassunti in Tabella 4.4. In questa tabella viene mostrato come la rugosità R_z vada a diminuire all’aumentare dello spessore dello strato di Ni.

Sample	Thickness Ni μm	Rz μm
AISI 304	0	2.2
36b	0.9	1.9
19f	2.0	1.6
27f	5.1	1.1
33f	12.4	0.9

Tabella 4.4: Rugosità superficiale di alcuni campioni significativi. Con Rz si indica il valore medio di 5 dislivelli massimi misurati su 5 porzioni adiacenti del profilo misurato.

Questa diminuzione della rugosità si può anche valutare qualitativamente andando ad analizzare le immagini SEM riportate nelle figure 4.23, 4.24 e 4.25: per ognuna di queste immagini le impostazioni del microscopio elettronico sono state un accelerating voltage di 15.0 kV e un rapporto di ingrandimento di 1500x. Si può vedere come la rugosità della superficie del substrato di acciaio diminuisca una volta applicato il nichel di Wood (Figura 4.23). Andando ad indagare la superficie del campione 19f (Figura 4.24) trattato con il processo di nichelatura lucida si nota che sulla superficie si ha una serie di microstrutture sferiche. Queste strutture scompaiono a tempi di deposizione maggiori (Figura 4.24 e 4.25) e la superficie appare quindi notevolmente più liscia ed uniforme.

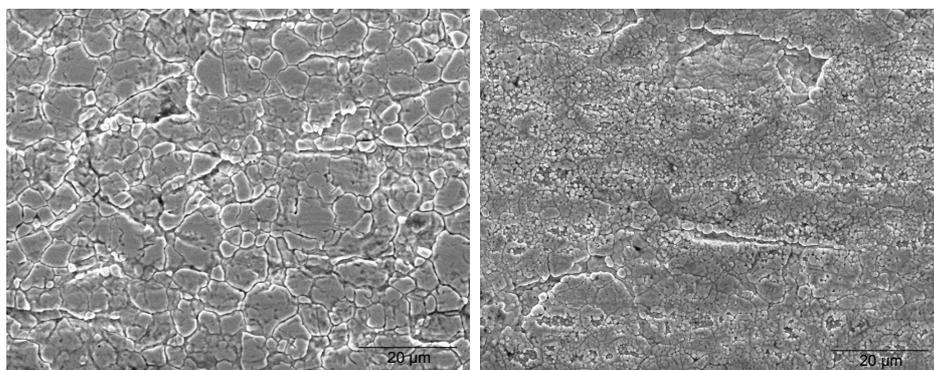


Figura 4.23: Superficie del substrato di acciaio AISI 304 (a sinistra) e del campione 36 b (a destra) entrambe a 1500 ingrandimenti.

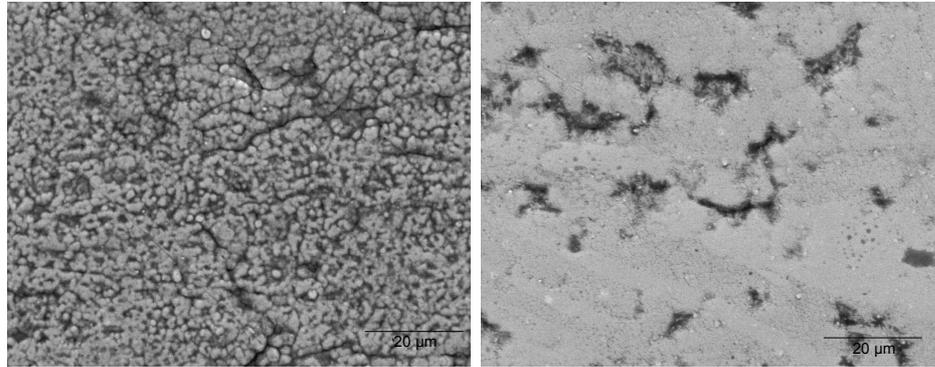


Figura 4.24: Superficie del campione 19f (a sinistra) e del campione 27f (a destra) entrambe a 1500 ingrandimenti.

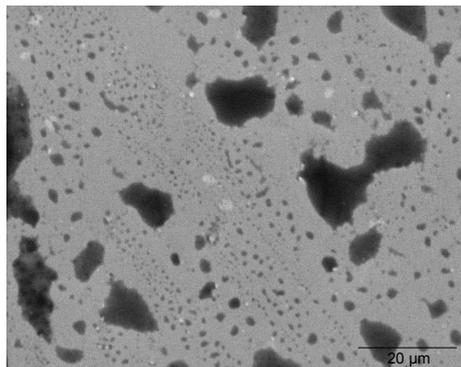


Figura 4.25: Superficie del campione 33f a 1500 ingrandimenti.

Capitolo 5

Ramatura

Da osservazioni sperimentali è stato notato che anche il rame potrebbe costituire un substrato interessante per la deposizione del cromo nero e queste osservazioni sono confermate anche dai lavori di Moise *et al.* [30] e Lafait *et al.* [48]: per questo motivo si è deciso di indagare, come già fatto per il nichel, anche il rame. Si procede quindi alla ramatura del campione: è stato utilizzato un bagno di ramatura acida al solfato [18]. La composizione del bagno di ramatura è:

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 225 g l⁻¹
- H_2SO_4 66 °Bé¹ 33 g l⁻¹

Sono stati utilizzati anodi in rame laminato e si opera a temperatura ambiente.

Sono stati ramati dei campioni precedentemente nichelati con nichelatura di Wood, per tempi che vanno da 0.5 a 14 minuti con una densità di corrente di 3.45 A dm⁻²: i risultati sono mostrati nella Figura 5.1. Si è poi eseguita una ramatura a 0.5 A dm⁻² per 5 e 10 minuti, anch'essa proposta da Bertorelle [18] specificamente per una successiva cromatura.

5.1 Determinazione dello spessore dello strato di Rame

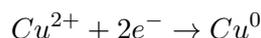
Come avvenuto per lo strato di Ni, ci si è trovati nell'esigenza di misurare lo spessore dello strato di Cu depositato. Considerando valido quanto precedentemente detto sulle tecniche adoperate per misurare lo spessore del Ni si procede alla misurazione tramite il Calotest.

Dato che l'efficienza di deposizione per la ramatura è il 100% (come dichiarato da Bertorelle [18]) si può calcolare teoricamente lo spessore del deposito conoscendo il tempo di deposizione e la corrente utilizzata. La reazione in considerazione è:

¹66 °Bé corrispondono ad 1759g l⁻¹ H₂SO₄, ovvero acido solforico con d=1840 g l⁻¹ corrispondente quindi ad H₂SO₄ al 95÷97%.



Figura 5.1: Campioni ramati con bagno di ramatura al solfato per 1 minuto con una densità di corrente di 3.45 A dm^{-2} .



quindi si vede che sono necessari $2 e^{-}$ per la riduzione a rame metallico di ogni ione Cu^{2+} . Dato che il rame ha una densità $d_{\text{Cu}} = 8920 \text{ Kg m}^{-3}$ e $PM_{\text{Cu}} = 63.54 \text{ g mol}^{-1}$, e che l'Ampere è definito come

$$1\text{A} = \frac{1\text{C}}{1\text{s}}$$

ma poiché il Coulomb è definito come la carica trasportata da $6.24 \cdot 10^{18} e^{-}$ e la densità è data da

$$d = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{\text{massa}}{\text{Area} \cdot \text{Spessore}}$$

possiamo risalire allo spessore secondo:

$$\begin{aligned} \text{Spessore} &= \frac{\text{Massa}}{\text{Area} \cdot d} = \frac{n_{\text{Cu}} \cdot PM_{\text{Cu}}}{\text{Area} \cdot d} = \frac{n_{e^{-}} \cdot PM_{\text{Cu}}}{2 \cdot \text{Area} \cdot d} = \\ &= \frac{n_{e^{-}}^{\circ} \cdot PM_{\text{Cu}}}{2 \cdot N_A \cdot \text{Area} \cdot d} = \frac{6.24 \cdot 10^{18} \cdot J \cdot s \cdot PM_{\text{Cu}}}{2 \cdot N_A \cdot \text{Area} \cdot d} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Si vede quindi che con una densità di corrente utilizzata per la ramatura di 3.45 A dm^{-2} si ha un accrescimento dello spessore di Cu di $0.45 \mu\text{m min}^{-1}$. Sempre da un punto di vista teorico, per la ramatura a 0.5 A dm^{-2} per 5 minuti, ci aspettiamo uno spessore del Cu di $0.33 \mu\text{m}$.

Una prima verifica di questo spessore si può ottenere dalla differenza di peso del campione una volta subito il processo di ramatura, approssimando lo strato depositato uniforme su tutta la superficie.

Con il Calotest sono stati analizzati i campioni con tempi di deposizione tra 0.5 e 14 minuti per quanto riguarda la ramatura con una densità di corrente di 3.45 A dm^{-2} , e di 5 e 10 minuti per quanto riguarda la ramatura con una densità di corrente di 0.51 A dm^{-2} , mentre vengono mantenuti costanti i tempi di deposizione della nichelatura di Wood: i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 5.1 e nel grafico riportato in Figura 5.2.

Sample	t_{dep} min	Charge C dm^{-2}	Thick. μm	\bar{M}_{sample} μm	\bar{M}_{time} μm	$\Delta\%_{sample}$ from \bar{M}_{time}	$\Delta\%\bar{M}_{sample}$ from \bar{M}_{time}
70f	0.5	1.73	0.4		0.3	10.2	
71b	0.5	1.73	0.3			-10.2	
58fc1	1	3.45	0.6	0.6	0.6	8.0	1.1
58fc2	1	3.45	0.6			4.9	
58fc3	1	3.45	0.6			5.7	
58b	1	3.45	0.5			-14.2	
59f	1	3.45	0.5	0.5		-5.6	-1.1
59b	1	3.45	0.6			3.5	
438f	1.5	5.18	0.9	0.9	0.7	21.3	19.2
438b	1.5	5.18	0.8			17.1	
439f	1.5	5.18	0.7	0.7		-7.4	-8.6
439b	1.5	5.18	0.7			-9.8	
440f	1.5	5.18	0.7	0.7		-1.6	-9.5
440b	1.5	5.18	0.6			-17.3	
441f	1.5	5.18	0.8	0.7		7.0	-1.2
441b	1.5	5.18	0.7			-9.3	
62f	2	6.90	2.0	1.4	1.4	44.9	4.4
62b	2	6.90	0.9			-36.2	
63f	2	6.90	1.4	1.4		-0.5	2.7
63b	2	6.90	1.4			5.8	
64f	2	6.90	1.4	1.3		3.1	-5.5
64b	2	6.90	1.2			-14.2	
65f	2	6.90	1.4	1.3		4.9	-1.5
65b	2	6.90	1.3			-7.9	
442f	2.5	8.63	1.5	1.4	1.2	22.2	15.1
442b	2.5	8.63	1.3			7.9	
443f	2.5	8.63	1.0	1.1		-15.3	-11.0
443b	2.5	8.63	1.1			-6.7	
444f	2.5	8.63	1.3	1.1		9.1	-9.3
444b	2.5	8.63	0.9			-27.6	
445f	2.5	8.63	1.5	1.3		25.7	5.2
445b	2.5	8.63	1.0			-15.3	
446f	3	10.36	1.7	1.6	1.5	16.7	11.6
446b	3	10.36	1.6			6.5	

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Sample	t_{dep} min	Charge $C\ dm^{-2}$	Thick. μm	\bar{M}_{sample} μm	\bar{M}_{time} μm	$\Delta\%sample$ from \bar{M}_{time}	$\Delta\%\bar{M}_{sample}$ from \bar{M}_{time}
447f	3	10.36	1.4	1.3		-6.8	-8.0
447b	3	10.36	1.3			-9.3	
448f	3	10.36	1.7	1.4		15.6	-4.3
448b	3	10.36	1.1			-24.2	
449f	3	10.36	1.8	1.5		23.8	0.8
449b	3	10.36	1.1			-22.2	
450f	7	24.17	4.1	3.9	3.4	22.1	14.3
450b	7	24.17	3.6			6.5	
451f	7	24.17	3.1	3.0		-7.8	-10.3
451b	7	24.17	3.0			-12.7	
452f	7	24.17	4.0	3.2		18.3	-5.2
452b	7	24.17	2.4			-28.6	
453f	7	24.17	4.2	3.4		22.4	1.1
453b	7	24.17	2.7			-20.2	
454f	14	48.33	8.6	8.0	7.2	19.7	11.5
454b	14	48.33	7.4			3.2	
455f	14	48.33	6.9	6.7		-3.3	-6.8
455b	14	48.33	6.4			-10.3	
456f	14	48.33	7.7	6.8		7.2	-4.9
456b	14	48.33	5.9			-17.0	
457f	14	48.33	8.1	7.1		13.4	0.2
457b	14	48.33	6.2			-12.9	
74f	5	2.53	0.5	0.4	0.4	17.7	
74b	5	2.53	0.4			-17.7	
460f	10	5.06	1.9	1.7	1.4	36.0	21.3
460b	10	5.06	1.5			6.5	
461f	10	5.06	0.7	1.1		-52.3	-21.3
461b	10	5.06	1.5			9.7	

Tabella 5.1: Tabella di analisi delle misure ottenute al Calotest: con “ \bar{M}_{sample} ” e “ \bar{M}_{time} ” si indicano rispettivamente gli spessori medi delle misure effettuate sul singolo campione e sui due campioni su cui è stata effettuata la deposizione per il tempo “ t_{dep} ” (deposizione effettuata in contemporanea nello stesso bagno) a cui corrisponde la carica trasferita “Charge”. Con “ $\Delta\% sample$ from \bar{M}_{time} ” si intende la differenza percentuale tra lo spessore della misura considerata e lo spessore medio ottenuto con quel tempo di deposizione mentre con “ $\Delta\% \bar{M}_{sample}$ from \bar{M}_{time} ” si intende la differenza percentuale tra lo spessore medio del campione e lo spessore medio ottenuto con quel tempo di deposizione.

Dalle tabelle si nota che si ha una grande variazione negli spessori a parità di condizioni operative: si può ipotizzare che questo sia dovuto non tanto

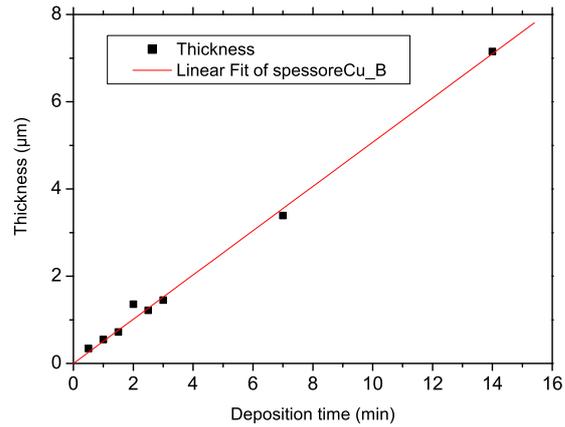


Figura 5.2: Spessore dello strato di Cu (media del bagno) in funzione del tempo di deposizione.

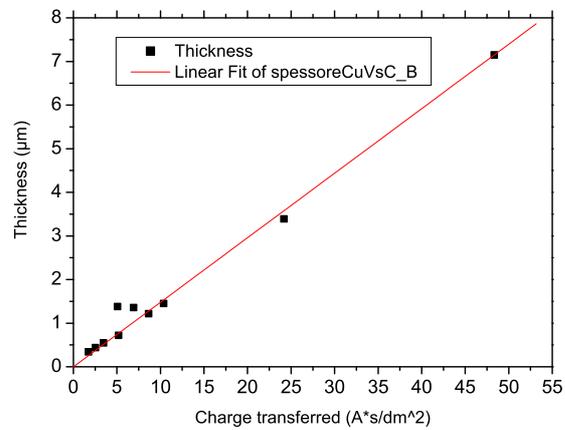


Figura 5.3: Spessore dello strato di Cu (media del bagno) in funzione della carica trasferita durante la deposizione.

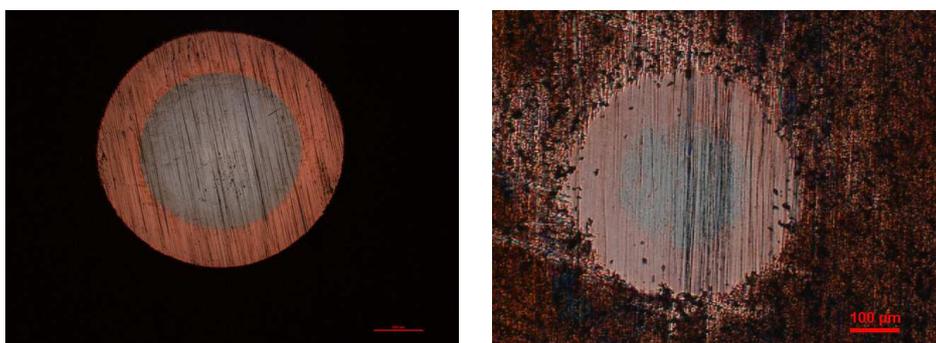


Figura 5.4: Cratere provocato dal Calotest sui campioni, da sinistra a destra, 455f e 65b visti al microscopio ottico. Mentre per il campione 455f è abbastanza semplice stabilire le dimensioni dei diametri dei crateri (è possibile addirittura vedere il cratere relativo allo strato di Ni sottostante) tale operazione non è altrettanto semplice da svolgere sul campione 65b.

alla scarsa ripetibilità del bagno, ma piuttosto alla difficoltà di misura con il Calotest, soprattutto quando si tratta di spessori piccoli. Infatti questa tecnica comporta la misurazione di diametri che talvolta sono difficilmente definibili, come è possibile notare dalla Figura 5.4.

Nonostante gli errori presenti, vediamo dal grafico riportato in Figura 5.2 che si ha un andamento prossimo a quello atteso teoricamente, ovvero un accrescimento dello strato di Cu di $0.5 \mu\text{m min}^{-1}$. Poiché, come già detto in precedenza, il processo di deposizione del rame avviene con una efficienza del 100 %, possiamo considerare questo scostamento tra l'accrescimento teorico e quello misurato sperimentalmente come l'incertezza di misura del metodo considerato, ovvero un'incertezza del 13 % sulla misura effettuata. Infatti, l'incertezza di misura dichiarata dalla casa costruttrice per misure di spessori maggiori di $0.5 \mu\text{m}$ è $1 \div 5$ % mentre gli spessori misurabili vanno da 0.3 a $30 \mu\text{m}$. A questa incertezza si devono sommare gli errori derivanti dalla difficoltà talvolta incontrata nella determinazione dei crateri e gli errori commessi nella misura degli stessi al microscopio. Si vede quindi che l'incertezza misurata non si scosta eccessivamente dall'incertezza dichiarata. A questo punto siamo in grado di ricavare lo spessore anche per i campioni più difficilmente misurabili, come quelli a minor spessore.

5.2 Caratterizzazione ottica

Allo stesso modo di quanto fatto per i campioni nichelati, sono state effettuate le misure di riflettanza emisferica necessarie per stabilire lo spessore ottimale di Cu. Gli strumenti utilizzati, nonché le loro rispettive impostazioni sono gli stessi utilizzati in precedenza e descritti nel paragrafo 4.4.

Gli spettri dei campioni più significativi sono riportati nel grafico in Figura 5.5: qui si mostra un aumento generalizzato della riflettanza su tutto il range spettrale considerato all'aumentare dello spessore dello strato di Cu. Si vede anche che dal campione 442f in poi si ha una sorta di "saturazione" della riflettanza, ovvero per ulteriori aumenti di spessore dello strato di rame non si hanno variazioni sensibili degli spettri.

Analizzando gli spettri riportati in Figura 5.6, non è possibile notare una sostanziale differenza nella regione infrarossa degli spettri di campioni ottenuti da deposizioni con diverse densità di corrente J.

Al fine di correlare lo spessore dello strato di Cu con le proprietà ottiche dei campioni per l'applicazione solare di interesse, è stata calcolata l'emittanza termica ε_T dei campioni considerando come temperatura operativa $T=300$ °C, utilizzando l'equazione 3.10 con gli estremi di integrazione $\lambda_1=0.25$ μm e $\lambda_2=16$ μm . La convoluzione della riflettanza dei campioni con l'emittanza del corpo nero a 300 °C è mostrata in Figura 5.7.

In Figura 5.8 è mostrata l'emittanza dei campioni ramati calcolata utilizzando l'equazione 3.10.

Dal grafico riportato in Figura 5.8 è possibile notare che le due grandezze, ε_T e spessore, non sono correlabili tra loro. Infatti i valori di ε_T risultano estremamente dispersi lungo tutti gli spessori considerati. Si può infine notare come l'emittanza media si attesti attorno ad un valore di circa 0.06, confrontabile con il risultato prodotto dalla nichelatura di Wood che ha l'ulteriore vantaggio di essere molto più riproducibile. Questa dispersione dei valori di ε_T ai diversi spessori può essere dovuta anche alla facilità di ossidazione della superficie del Cu: infatti anche il solo tempo intercorso tra la produzione del campione e la misura degli spettri è sufficiente a provocare una certa ossidazione della superficie. Questo fenomeno si osserva particolarmente bene nel campione 74f riportato in Figura 5.6: da circa 13 μm fino alla fine del range spettrale indagato si osserva una banda di assorbimento dovuta ai modi vibrazionali dell'idrossido di rame, ed in particolare allo stretching CuO_2 ed al bending CuOH i cui picchi di assorbimento si trovano rispettivamente a 773.7 cm^{-1} e 719.6 cm^{-1} [49]. Comunque c'è da dire che nell'ottica di produzione di un assorbitore solare, la deposizione dello strato assorbente sopra il substrato, avverrebbe immediatamente dopo la deposizione di quest'ultimo: in tal caso il substrato sarebbe protetto dall'ossidazione proprio dallo strato assorbitore sovrastante.

5.3 Caratterizzazione della superficie

In analogia a quanto fatto per i campioni nichelati è stata indagata la morfologia della superficie dei campioni ramati. È stata quindi misurata la rugosità superficiale dei campioni più significativi con il rugosimetro "Hommel Tester W55 Jenoptic" e i risultati sono riassunti in Tabella 5.2. In

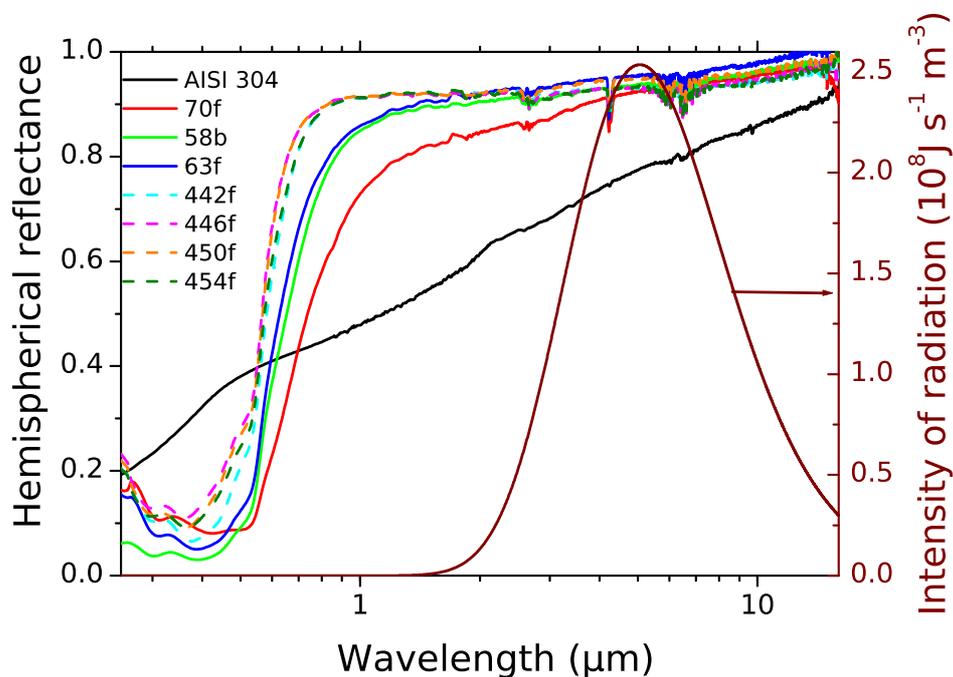


Figura 5.5: Confronto degli spettri di riflettanza del substrato (AISI 304), dei campioni ottenuti con il trattamento di ramatura. In legenda sono riportati gli identificativi dei campioni, ordinati secondo tempi di deposizione (e quindi spessori) crescenti. In figura è anche mostrato lo spettro di emissione del corpo nero a 300 °C.

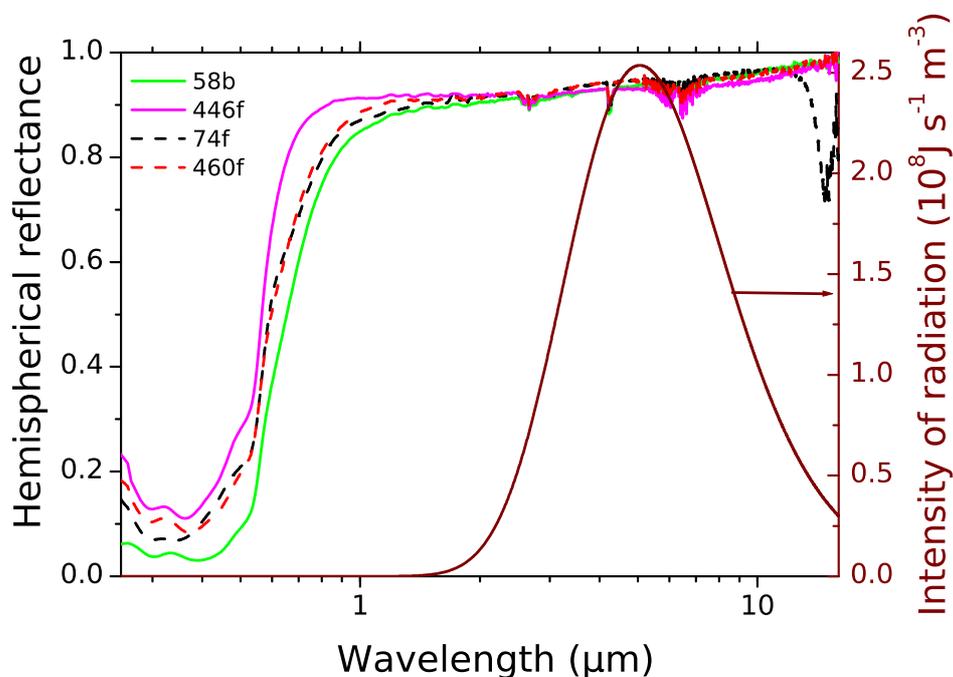


Figura 5.6: Confronto degli spettri di riflettanza dei campioni ramati a diverse densità di corrente e spessori comparabili. I campioni 58 e 446 sono stati ottenuti con $J=3.45 \text{ A dm}^{-2}$ mentre i campioni 74 e 460 sono stati ottenuti con $J=0.51 \text{ A dm}^{-2}$. Gli spessori delle coppie a J differenti sono tra loro comparabili. In figura è anche mostrato lo spettro di emissione del corpo nero a 300 °C. Il campione 74f mostra all'estremo del range spettrale considerato, ovvero a lunghezze d'onda intorno ai $15 \mu\text{m}$, un picco di assorbimento dovuto all'idrossido di rame formatosi in superficie.

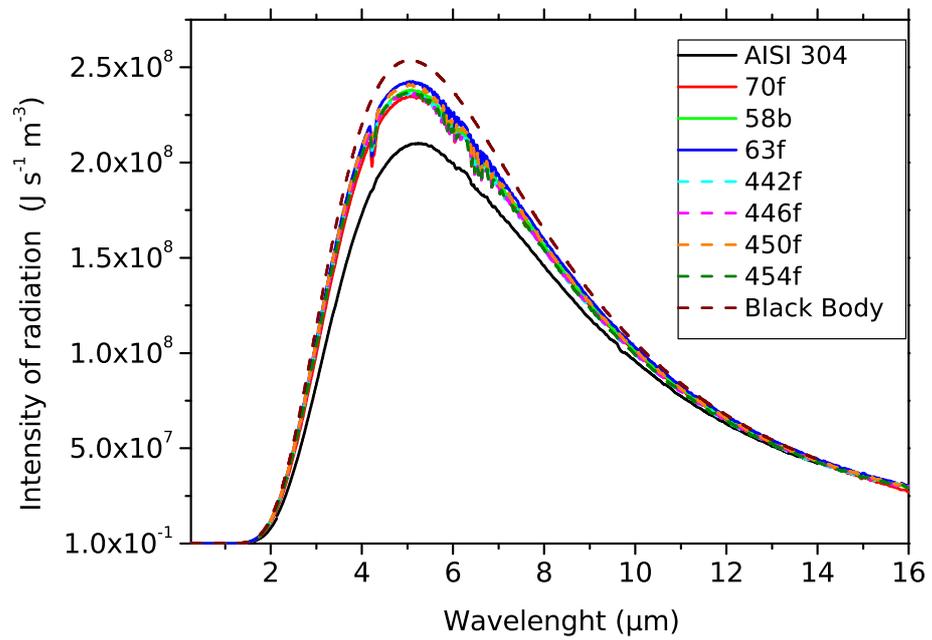


Figura 5.7: Spettro di radiazione di corpo nero a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ riflessa dai campioni ramati. In legenda sono riportati gli identificativi dei campioni, ordinati secondo tempi di deposizione crescenti.

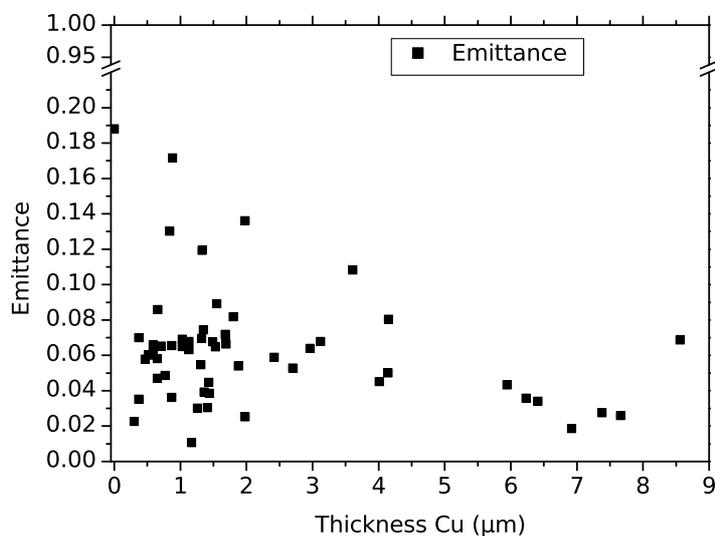


Figura 5.8: Emittanza dello strato di Cu in funzione dello spessore. A $0 \mu\text{m}$ è mostrata l'emittanza dell'acciaio inossidabile presa come riferimento.

questa tabella viene mostrato come la rugosità Rz generalmente diminuisca all'aumentare dello spessore dello strato di Cu.

Questa diminuzione della rugosità si può anche valutare qualitativamente andando ad analizzare le immagini SEM, ottenute con lo strumento "Zeiss Merlin" equipaggiato con EDX, riportate nelle figure 5.9 e 5.10. Per ognuna di queste immagini le impostazioni del microscopio elettronico sono state: accelerating voltage di 15.0 kV e rapporto di ingrandimento di 10000x. Si può vedere come in tutte e tre le immagini siano presenti in superficie i cristalli di rame. Prendendo in considerazione l'effetto prodotto dalla densità di corrente utilizzata per la deposizione sulla morfologia della superficie metallica di due campioni con spessori comparabili, si vede come passando dal campione 58b riportato in Figura 5.9 al campione 74f ottenuto con una densità di corrente inferiore si riesce ad avere dei cristalli di dimensioni mediamente maggiori, con una migliore uniformità di dimensione e disposizione, il che concorre a diminuire le asperità superficiali. Se invece si considera il solo effetto dell'aumento del tempo di deposizione si vede come Rz diminuisce e si attesta attorno al valore minimo di $0.5 \mu\text{m}$ per uno spessore di $1.7 \mu\text{m}$. Questo valore rimane pressoché costante fino ad uno spessore di $4 \mu\text{m}$, mentre un ulteriore incremento dello spessore comporta una nuova crescita di Rz. L'immagine SEM del campione 454b riportato in Figura 5.10 può spiegare il motivo dell'aumento della rugosità: aumentando il tempo di deposizione aumentano molto le dimensioni dei cristalli di rame

Sample	Thickness Ni μm	Rz μm
AISI 304	0	2.2
70f	0.4	1.7
434f	<i>0.38</i>	0.9
58b	0.5	2.0
438f	0.8	1.2
442f	1.5	0.6
446f	1.7	0.5
450f	4.1	0.6
454b	7.4	0.9
74f	0.5	1.8
460f	1.5	0.7

Tabella 5.2: Rugosità superficiale di alcuni campioni significativi. Con Rz si indica il valore medio di 5 dislivelli massimi misurati su 5 porzioni adiacenti del profilo misurato. Lo spessore del campione “434f” non è stato misurato direttamente ma estrapolato dal tempo di deposizione. Nella parte inferiore della tabella sono riportati i dati relativi ai campioni ottenuti da deposizioni con $J=0.51 \text{ A dm}^{-2}$.

con contemporanea diminuzione della loro uniformità. Tenendo di conto della scala riportata in figura le dimensioni dei cristalli possono essere anche di 1-2 μm , valore che spiegherebbe l’aumento di Rz.

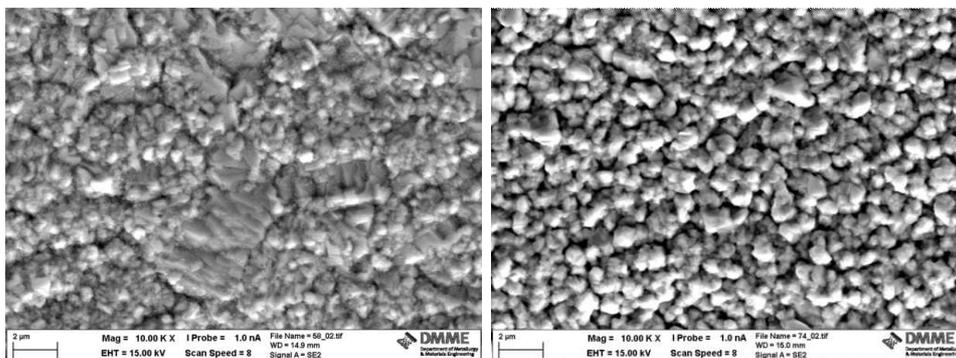


Figura 5.9: Superficie del campione 58b (a sinistra) e del campione 74f (a destra).

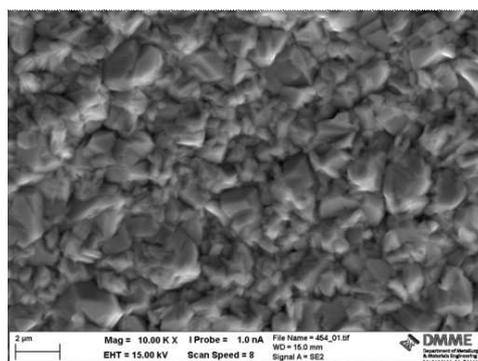


Figura 5.10: Superficie del campione 454b.

Parte II

Cromatura nera

Capitolo 6

Cromatura: prove preliminari

Come base di partenza per la formulazione del bagno di cromatura trivalente si è preso spunto da una composizione ricorrente in letteratura e riportata anche da Hamid [39]. Si appronta un piccolo bagno di cromatura in un beaker da 500 ml con un anodo in Pb e un solo campione che funge da catodo: la cromatura in questo caso avviene quindi su una sola faccia. Per valutare gli effetti prodotti dai vari componenti del bagno preso in considerazione [39], si aggiunge un componente alla volta: si comincia quindi con il solo $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ad una concentrazione di $266 \text{ g l}^{-1} \cong 1 \text{ M}$.

I campioni, sgrassati e nichelati con Wood per 4', che presentano i migliori risultati e i trattamenti a cui sono stati sottoposti sono:

- Campione 87f: cromatura per 1' con una densità di corrente di 50 A dm^{-2} alla temperatura di $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Il risultato sembra accettabile (Figura 6.1): cromatura nera al centro con riflessi bluastri come nei campioni commerciali. La cromatura non è uniforme: sono presenti numerosi puntini dove non si è depositato il cromo.
- Campione 88f: cromatura per 1' con una densità di corrente di $58.82 - 29.41 \text{ A dm}^{-2}$ alla temperatura di $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Il risultato sembra buono (Figura 6.2): cromatura nera con riflessi bluastri come nei campioni commerciali. La cromatura è uniforme e presenta una buona adesione. I bordi appaiono più scuri.
- Campione 89f: dopo la nichelatura il campione è stato anche ramato per 1', dopodiché è stata eseguita la cromatura per 1' con una densità di corrente di 49.02 A dm^{-2} alla temperatura di $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Il risultato sembra accettabile (Figura 6.2): nero fumo con aspetto polveroso. L'adesione non è ottimale dato che il deposito tende a sfarinarsi.
- Campione 90f: cromatura per 1' con una densità di corrente di $58.82 - 29.41 \text{ A dm}^{-2}$ alla temperatura di $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Il risultato sembra accettabile (Figura 6.3): nero fumo, con aspetto polveroso. Parziali cromature lucide ai bordi.

- Campione 91f: cromatura per 1' con una densità di corrente di $98.04 - 49.02 \text{ A dm}^{-2}$ alla temperatura di $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Il risultato sembra buono (Figura 6.3): nero fumo lattiginoso. Cromatura uniforme.



Figura 6.1: Campioni 86f e 87f.

Le immagini al microscopio ottico di questi campioni sono riportate in Figura 6.4 e Figura 6.5.

6.1 Analisi ottica dei campioni

I campioni precedentemente elencati sono stati analizzati con la stessa procedura descritta nel Capitolo 4.4. Gli spettri di riflessione dei campioni ottenuti sono stati confrontati con campioni di assorbitori commerciali prodotti dalla azienda “Alanod” (Figura 6.6). Come già trattato nell’introduzione (Capitolo 1) e mostrato nella Figura 1.1 l’assorbitore dovrebbe possedere il massimo assorbimento possibile nella zona dello spettro solare e la minima emittanza (massima riflettanza) nella zona spettrale dell’emissione di corpo nero. Dagli spettri misurati si vede che tra i campioni commerciali “Mirotherm” e “Sunselect” mostrano un andamento interessante mentre il campione “Mirosol” presenta un profilo sicuramente peggiore. Tra i campioni preparati in laboratorio invece gli unici a presentare un andamento interessante sembrano essere i campioni 84f e 85f riportati in Figura 6.6: il loro spettro mostra attorno ai $2 \mu\text{m}$ uno scalino di separazione tra la zona assorbente e quella riflettente meno definito rispetto a quanto presentato dai campioni “Mirotherm” e “Sunselect”. Nonostante queste considerazioni, come si è visto in precedenza per lo studio sullo spessore del Ni, bisogna



Figura 6.2: Campioni 88f e 89f.



Figura 6.3: Campioni 90f e 91f.

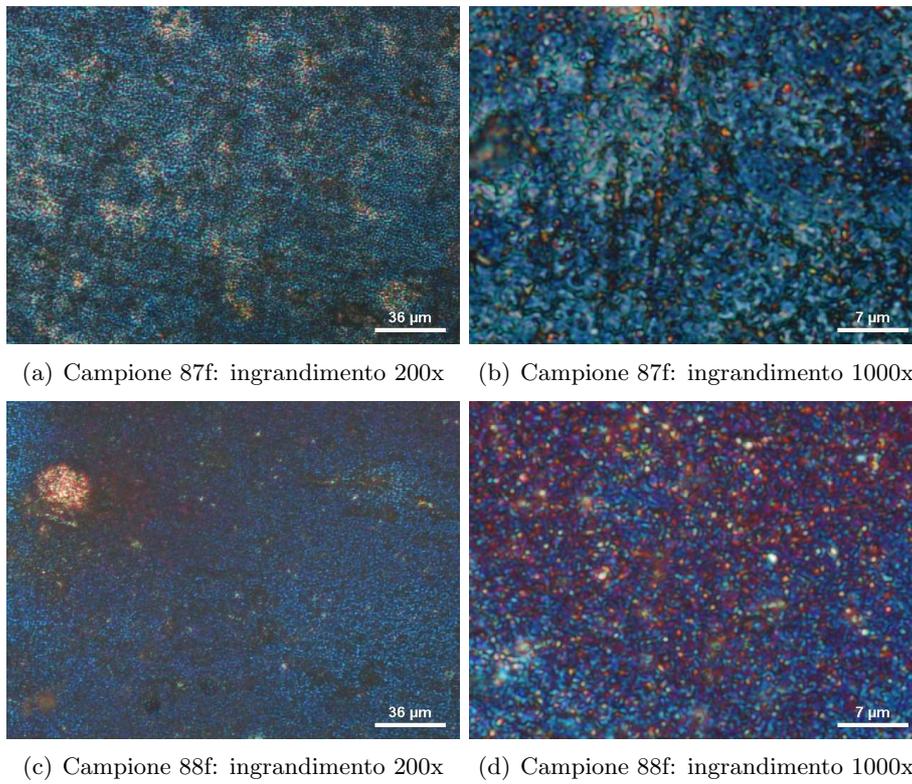


Figura 6.4: Immagini al microscopio ottico della superficie dei campioni cromati.

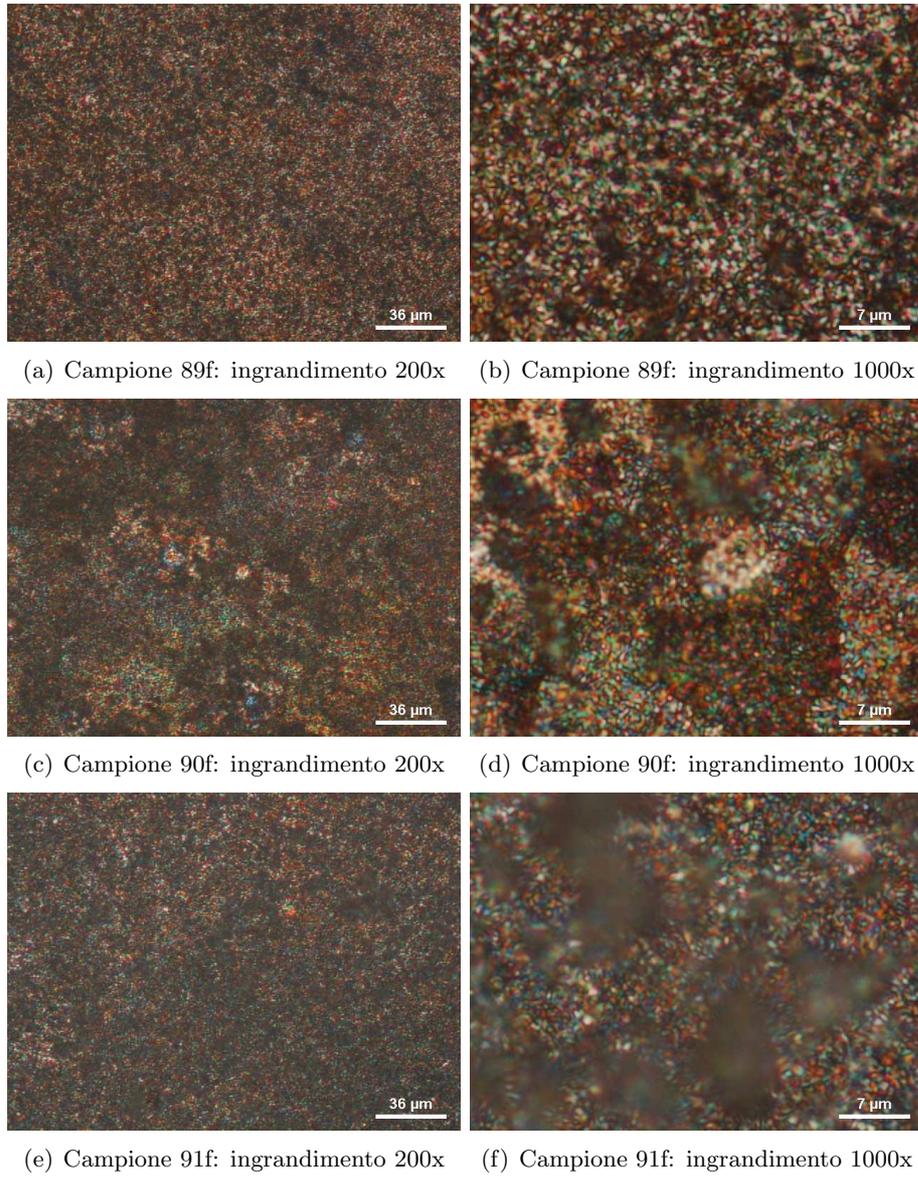


Figura 6.5: Immagini al microscopio ottico della superficie dei campioni cromati.

andare a considerare le convoluzioni degli spettri di riflettanza dei campioni con gli spettri di emissione del corpo nero e con lo spettro solare.

Gli spettri di emissione solare sono riportati in Figura 6.7 secondo lo standard “ASTM G173-03 Reference Spectra Derived from SMARTS v. 2.9.2 (AM1.5)” [50]. In grafico sono riportati diversi spettri corrispondenti alle varie componenti considerate:

- Extraterrestrial: spettro di radiazione extraterrestre preso alla distanza media Sole-Terra.
- Global tilt: è lo spettro della radiazione che giunge al suolo. L'intensità di questa radiazione dipende dal $\cos\theta$, dove θ è l'elevazione del sole, che per lo standard AM 1.5 corrisponde ad un angolo di 48.2° , cioè ci si riferisce all'incirca alle nostre latitudini. A questa componente contribuiscono la componente diretta, la componente diffusa dovuta allo scattering che si genera durante l'attraversamento dell'aria e l'eventuale componente riflessa delle possibili superfici riflettenti.
- Direct + circumsolar: come dice il nome, qui si prende soltanto il contributo della componente diretta e della componente circumsolare. Quest'ultima corrisponde alla radiazione proveniente dall'aureola solare, ovvero la radiazione proveniente, centrato il sole, da un angolo di $\pm 2.5^\circ$, escluso il disco solare. Si vede che sono quindi escluse la componente di luce diffusa e riflessa.

Per le applicazioni in cui è prevista una concentrazione solare si tiene sempre di conto soltanto del contributo “Direct + circumsolar” poiché le componenti diffusa e riflessa non sono concentrabili in quanto isotrope.

La convoluzione della riflettanza dei campioni con lo spettro di radiazione solare “Direct + circumsolar” è mostrato in Figura 6.8: poiché questo grafico rappresenta il potere di riflettere la radiazione solare, il miglior risultato come assorbitore è dato dal campione che presenta il profilo più basso. Allo stesso modo la convoluzione della riflettanza dei campioni con l'emittanza del corpo nero a 300°C è mostrata in Figura 6.9: in questo caso si desidera che il campione presenti il più alto potere riflettente possibile, ovvero la minore emissione, quindi il miglior risultato è dato dal campione che presenta il più alto profilo.

Queste curve sono state integrate secondo le equazioni 3.5 e 3.10 in modo da ottenere rispettivamente l'assorbanza solare α e l'emittanza IR ε_T : i risultati degli integrali normalizzati ad 1 sono riportati in Tabella 6.1. Com'è possibile vedere dalla tabella si evince che la migliore selettività come assorbitore solare è data dal campione commerciale “Mirotherm” e “Sunselect” subito seguiti dal campione preparato in laboratorio “84f”. Possiamo notare come la selettività, per come è definita, sia pesantemente condizionate dal

termine di emissione ε_T di cui ne segue esattamente l'andamento. L'efficienza invece, come si è già detto, è influenzata principalmente dall'assorbanza e soltanto in parte dall'emittanza: questo comporta che i campioni ordinati per efficienza siano, casualmente, sempre "Mirotherm", "Sunselect" e "84f". Riguardo ai campioni commerciali si nota che i valori di α calcolati risultano in accordo con i dati dichiarati dal costruttore. ε_T invece è calcolata ad una temperatura differente rispetto a quella dichiarata.

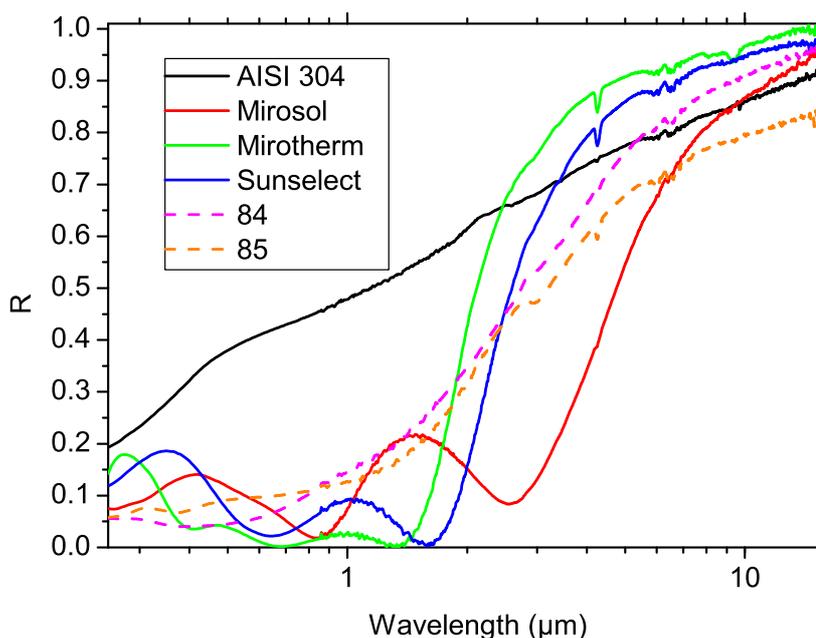


Figura 6.6: Comparazione degli spettri di riflettanza del substrato (AISI 304), dei campioni commerciali Alanod (Mirotherm, Sunselect) e i campioni ottenuti con il trattamento di cromatura.

6.2 Criticità rilevate

6.2.1 Anodo in grafite

L'alimentatore utilizzato per queste cromature non è in grado di erogare densità di corrente maggiori ai 60 A dm^{-2} , inoltre la densità di corrente non rimane costante durante la cromatura e la qualità delle deposizioni peggiora sempre più via via che si procede con le deposizioni. La spiegazione di questo fenomeno risiede nella degradazione degli anodi di Pb, come scritto nel report della EPA [51]: da qui si evince che il problema è legato alla costituzione del bagno. Infatti gli anodi in Pb sono utilizzati per i bagni di cromo trivalente a doppia cella e non a cella semplice come si trova frequentemente riportato in letteratura, mentre per i bagni con cella semplice è consigliato

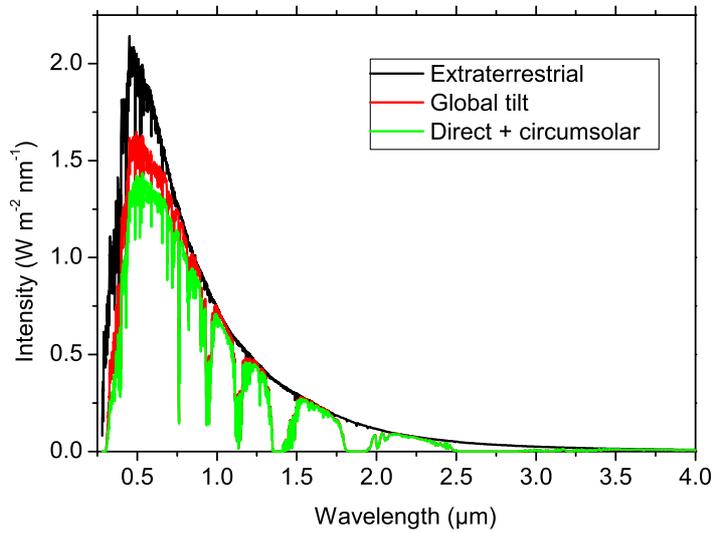


Figura 6.7: Profilo di emissione del sole secondo lo standard ASTM G173-03 Reference Spectra Derived from SMARTS v. 2.9.2 (AM1.5).

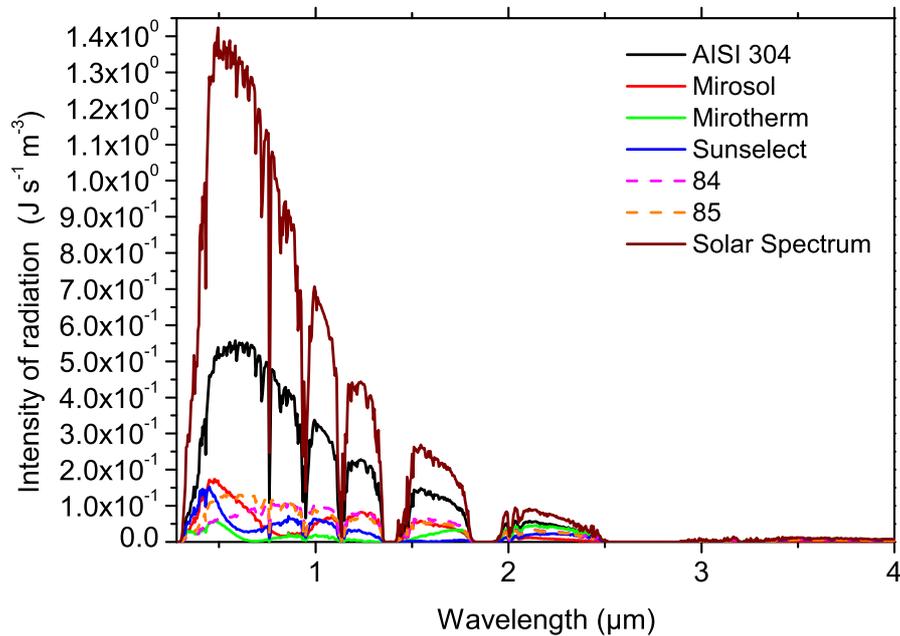


Figura 6.8: Spettro di radiazione solare (AM1.5) riflessa dal substrato (AISI 304), dai campioni commerciali Alanod e dai campioni ottenuti con il trattamento di cromatura.

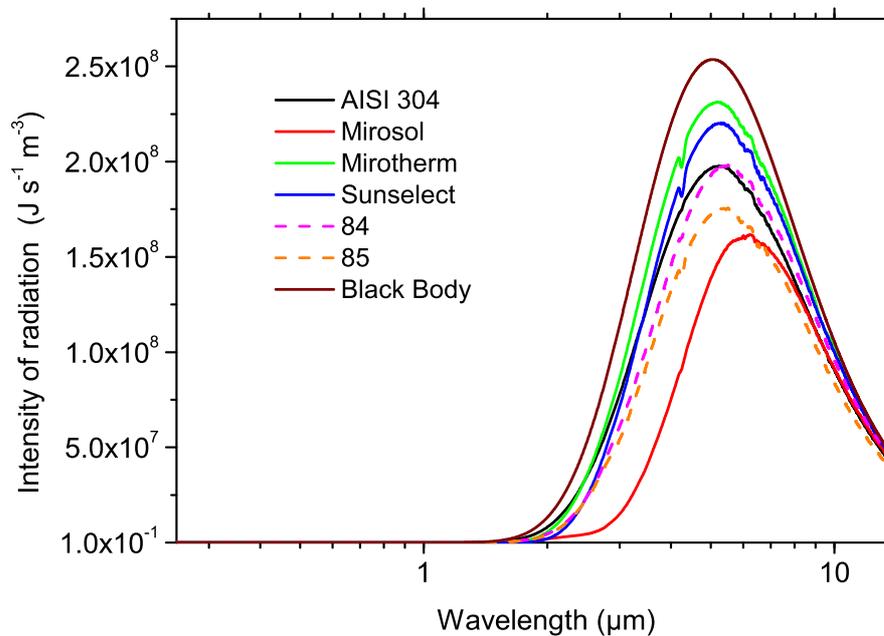


Figura 6.9: Spettro di radiazione di corpo nero a 300 °C riflessa dal substrato (AISI 304), dai campioni commerciali Alanod e dai campioni ottenuti con il trattamento di cromatura.

Campione	α	ε_T	α/ε_T	η	$\alpha_{dichiarata}$	$\varepsilon_{100^\circ C_{dichiarata}}$
AISI 304	0.55	0.20	2.8	0.52		
Mirosol	0.90	0.35	2.6	0.85	0.9 ± 0.02	0.15 ± 0.02
Mirotherm	0.95	0.09	11.1	0.93	0.95 ± 0.01	0.05 ± 0.02
Sunselect	0.92	0.13	7.1	0.90	0.95 ± 0.02	0.05 ± 0.02
84f	0.88	0.20	4.4	0.85		
85f	0.87	0.29	3.0	0.83		

Tabella 6.1: Confronto tra gli integrali di assorbimento ed emissione del substrato (AISI 304), dei campioni commerciali Alanod e dei campioni ottenuti con il trattamento di cromatura trivalente. Nelle ultime due colonne sono riportati i valori dichiarati dalla casa costruttrice.

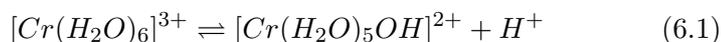
l'anodo in grafite da immergere direttamente nella soluzione ad alto contenuto di cloruri. Nelle celle doppie la parte anodica è separata da quella catodica da una membrana selettiva. L'anodo in lega di Pb-Sb è immerso in una soluzione diluita di H_2SO_4 , mentre nella sezione catodica il bagno è costituito da cromo trivalente a basso contenuto di cloruri. Per i campioni descritti da questo momento in poi gli anodi in lega Pb-Sn sono sostituiti da anodi in grafite: in questo modo si risolve efficacemente il problema.

6.2.2 Problemi di stabilità dello ione Cr^{3+} in soluzione

Lo ione Cr^{3+} segue la chimica di coordinazione in soluzione acquosa: infatti si ritrova come $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ e mostra una spiccata tendenza a formare complessi polinucleari [16, 29, 52, 53]. L'esaacquoione inoltre mostra una discreta acidità ($pK_a=4$), quindi tende ad espellere uno ione H^+ , ma la base coniugata condensa formando un dimero legato da un ponte idrossido. Per ogni ulteriore aggiunta di base si ha la precipitazione degli idrossidi di cromo: questi formano prima specie dimere, che una volta precipitate continuano ad "invecchiare" polimerizzando e formando quindi polimeri di elevato peso molecolare.

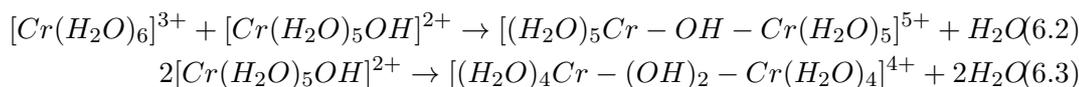
Le reazioni coinvolte sono di diversi tipi:

- Idrolisi:



la reazione viene spostata verso destra dall'aggiunta di una base e per azione del calore.

- Olazione: i composti "olati" sono complessi metallici dove i metalli sono tra loro legati da ponti idrossido



si vede che quest'ultima reazione porta alla formazione di un diolo stabilizzato dall'anello a quattro termini. Questo diolo si ottiene tramite ossidazione del Cr^{2+} da parte dell'ossigeno molecolare, scaldando un miscela equimolecolare di Cr^{3+} e NaOH, e bollendo una soluzione acquosa di $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

- Polimerizzazione: la reazione di olazione (eq. 6.3) continua e porta alla formazione di polimeri. Il risultato ultimo è la precipitazione di idrossidi di cromo come complessi tridimensionali. Questa reazione dipende dall'acidità della soluzione: a pH moderatamente acidi è una reazione abbastanza lenta ed impiega giorni per avvenire. La reazione di olazione è quindi favorita dalla concentrazione, dalla temperatura

e dalla basicità, mentre diventa reversibile in soluzioni acide, a bassa temperatura e bassa concentrazione.

- Oxolazione: questa reazione converte i ponti OH^- in ponti O^- . Questa reazione probabilmente avviene nel precipitato “invecchiandolo”: infatti il precipitato è abbastanza solubile in acidi, ma se invecchia qualche ora probabilmente avviene l’oxolazione rendendo il precipitato molto più difficile da sciogliere. La deoxolazione è una reazione estremamente lenta.
- Penetrazione anionica: ci sono degli anioni che penetrano la sfera di coordinazione prevenendo così l’olazione. Tra questi anioni troviamo l’acetato, il formiato e anche il fosfato.

Il problema è stato trattato anche da Giovanardi *et al.* [40] (non in riferimento specifico alle cromature nere ma in generale per le cromature da cromo trivalente): come detto prima il Cr^{3+} in soluzione acquosa si ritrova come esa-acquo ione $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, che nonostante la sua bassa stabilità termodinamica limita il processo di deposizione da un punto di vista cinetico. Un altro problema è dato dal fatto che durante la reazione elettrolitica vicino al catodo si ha un significativo aumento di pH: in queste condizioni il $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ instaura una serie di reazioni all’equilibrio il cui risultato finale è la precipitazione di un polimero ad alto peso molecolare costituito da ioni Cr^{3+} legati da ponti idrossilici e quindi la diminuzione della disponibilità di ioni Cr^{3+} nei pressi del catodo. Una delle possibili soluzioni proposte a questo inconveniente è l’utilizzo di leganti organici selettivi per il Cr^{3+} in modo da renderlo disponibile per la reazione di riduzione al catodo: Giovanardi ha valutato l’effetto dell’acido formico e dello ione solfato poiché quest’ultimo gioca un ruolo fondamentale nella riduzione del cromo esavalente. Da questi studi si vede che utilizzando tecniche di deposizione pulsata è necessario che il “time-off” sia sufficientemente lungo da garantire il ristabilirsi delle condizioni di equilibrio nei pressi del catodo.

Si vede quindi come talvolta in letteratura si prenda in considerazione il pH come parametro operativo modificabile: infatti Bayati *et al.* [6] studia l’effetto del pH sulla qualità del deposito ottenendo che il pH che dà migliori risultati è tra 0.1 e 1. Il pH naturale del bagno è solitamente leggermente negativo. Si è però visto sperimentalmente, come ogni tentativo di innalzare il pH fino ai valori riportati in letteratura causi dei rovinosi fenomeni di olazione come appena spiegato, quindi questa non è sicuramente una strada utile.

Capitolo 7

Analisi ottica in funzione dei parametri operativi

Struttura del capitolo

In questo lungo capitolo verrà trattato il corpo centrale del lavoro di tesi, ovvero lo studio effettuato sulle cromature nere. Poiché i campioni prodotti sono un numero considerevole si è cercato di esporre l'analisi in maniera sistematica. Verranno trattate separatamente le tre composizioni chimiche dei bagni galvanici utilizzati. Per ognuna di queste composizioni i campioni sono stati suddivisi a seconda del substrato utilizzato, e su ogni gruppo saranno trattati gli effetti dei parametri operativi del processo di deposizione sulle caratteristiche ottiche.

7.1 Composizione 1, prima serie di deposizione

Alla luce dei problemi precedentemente esposti riguardanti pH, stabilità dello ione Cr^{3+} e anodo si utilizza una composizione del bagno e un settaggio del sistema leggermente più complicato, in modo da evitare i problemi incontrati durante le prove preliminari.

Il costituente base del bagno di cromatura rimane $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ad una concentrazione di 266 g l^{-1} , ma oltre a questo vengono aggiunti una serie di additivi:

- acido fluorosilicico H_2SiF_6 : Bertorelle [18] consiglia di utilizzare questo acido al fine di migliorare il rendimento elettrico della deposizione, poiché questo permette la deposizione del Cr a potenziali superiori a quelli di scarica dell'idrogeno limitandone quindi l'evoluzione al catodo [30, 39]. L'acido esafluorosilicico si comporta da debole complessante e quindi in soluzione anziché ritrovare $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ troviamo il Cr circondato dal complessante. La concentrazione ottimale di H_2SiF_6 in soluzione è, secondo quanto riportato in letteratura, di 10 g l^{-1} , anche se minime variazioni di questa concentrazione non comportano particolari cambiamenti nella qualità della deposizione.

- NaH_2PO_4 : funge da debole complessante del Cr^{3+} favorendone il trasporto in soluzione e la penetrazione anionica [16]. Inoltre al catodo viene ridotto a fosforo che può reagire con il Cr per formare fosfuri di cromo, migliorando così i parametri ottici della deposizione [6, 39, 29]. La concentrazione utilizzata è stata 4 g l^{-1} .
- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: lo ione cobalto si riduce al catodo andando a costituire una sorta di lega con il Cr, migliorandone le caratteristiche ottiche e meccaniche, nonché la resistenza alla corrosione [6, 39, 29]. La concentrazione utilizzata è stata 15 g l^{-1} .
- anodo in grafite: in accordo con quanto descritto da EPA [51].

A questo punto vengono presi in considerazione e variati sistematicamente, al fine di valutare il loro effetto sulle proprietà ottiche finali dei campioni, i seguenti parametri operativi:

- densità di corrente
- temperatura del bagno di deposizione
- agitazione della soluzione
- tempo di deposizione
- substrato

7.1.1 Densità di corrente e temperatura

Si comincia questa analisi col prendere in considerazione gli strati di cromo nero depositi su Ni Watts. In Figura 7.1 sono riportati ed interpolati con una spline cubica i valori di assorbanza dei campioni ottenuti per i parametri operativi indicati: in generale α mostra un aumento all'aumentare della densità di corrente a cui si effettua la deposizione. Riguardo all'andamento in funzione della temperatura, si nota che a basse temperature di deposizione α aumenta per densità di corrente fino a circa 19 A dm^{-2} , dopo di che torna a diminuire, mentre a temperature maggiori il massimo di assorbimento si ottiene con densità di corrente maggiori.

Considerando invece l'andamento dell'emittanza ε_T (calcolato secondo l'Eq. 3.10) riportata in Figura 7.2 si nota come questa aumenti rapidamente all'aumentare della densità di corrente e diminuisca all'aumentare della temperatura.

Considerando infine il parametro di selettività si ottiene l'andamento riportato in Figura 7.3: la migliore selettività in assoluto si ottiene a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10 A dm^{-2} , ma si nota anche un andamento per cui α/ε_T aumenta all'aumentare della temperatura di deposizione e al diminuire della densità

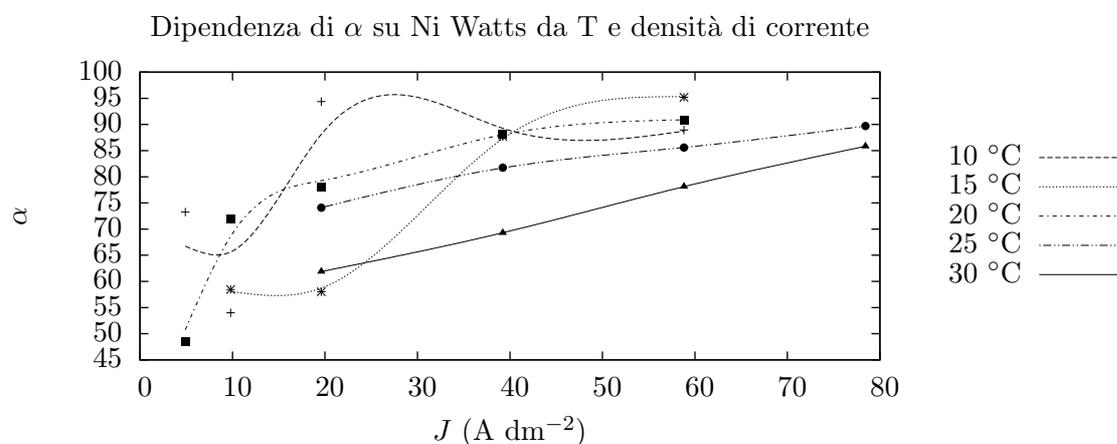


Figura 7.1: Andamento dell'assorbanza α dei vari campioni: in grafico sono riportate le assorbanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

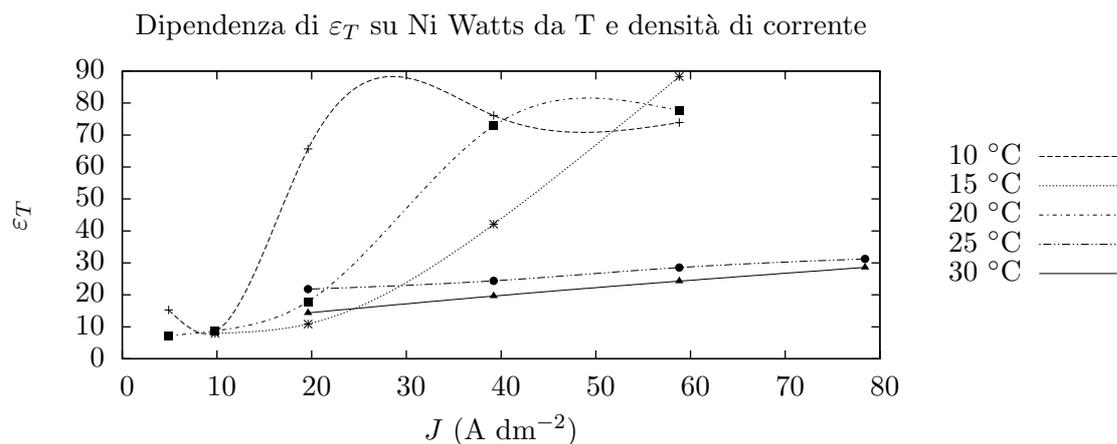


Figura 7.2: Andamento dell'emittanza ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportate le emittanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

di corrente utilizzata, seguendo infatti un andamento contrario a quello dell'emittanza ε_T poichè questa si trova al denominatore. Si nota inoltre che il miglior risultato in termini di selettività corrisponde a un campione su cui in realtà non si ha una cromatura nera, ma più che altro una cromatura lucida e l'alto valore di selettività è quindi dato dalla bassa emittanza collegata.

Si può concludere quindi che al fine di stabilire la miglior selettività è di fondamentale importanza cercare i parametri di deposizione che garantiscono

no la minor emissività possibile dello strato assorbitore.

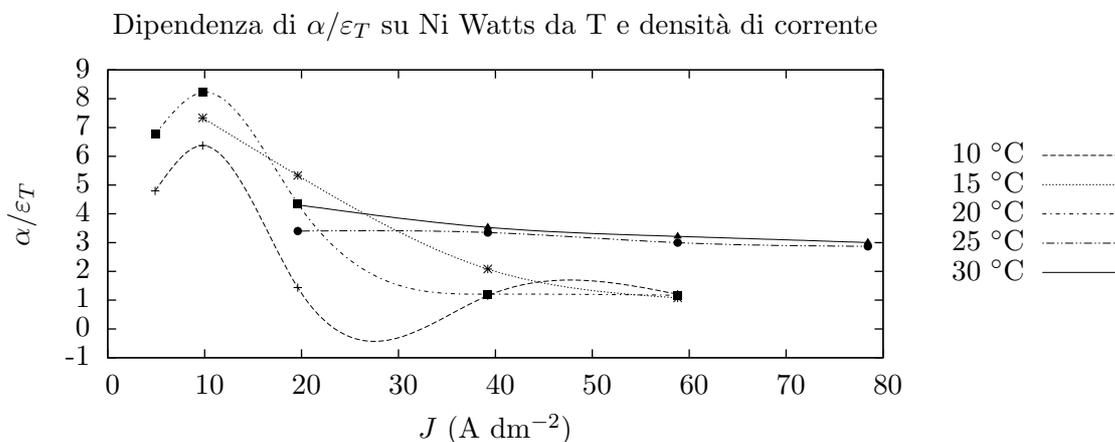


Figura 7.3: Andamento dell'indice di selettività α/ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di selettività del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

Se si vanno a considerare gli spettri di riflessione dei campioni ottenuti per una data temperatura riportati in Figura 7.4 vediamo come gli assorbimenti aumentino progressivamente all'aumentare della densità di corrente portando ad una diminuzione di pendenza nello "scalino" che separa la regione visibile da quella infrarossa. Infatti sul campione 181 non si ha cromatura nera mentre questa comincia ad apparire nei successivi due campioni. Il comportamento nettamente differente è presentato dagli ultimi due campioni esposti, i campioni 185 e 187, ovvero quelli ottenuti a più alta densità di corrente: in questi due casi si ha una completa cromatura nera. Allo stesso modo se manteniamo costanti tutti i parametri di deposizione e facciamo variare solamente T vediamo in Figura 7.5 come cambiano gli spettri di riflessione. L'interpretazione non è immediata, ma si può notare come aumentando la T generalmente aumenti anche l'assorbimento su tutto lo spettro. L'eccezione è costituita dal campione 152, ovvero il campione ottenuto alla temperatura di 10 °C: questo campione mostra un elevato assorbimento su tutto lo spettro rispetto agli altri campioni. Infatti questo è l'unico campione che presenta un deposito completamente nero, mentre gli altri campioni mostrano soltanto una parziale cromatura nera. Tale comportamento è in completo accordo con quanto esposto in precedenza relativamente all'andamento di α al variare dei parametri operativi poichè, come mostrato in Figura 7.1, il più elevato assorbimento è posseduto dal campione ottenuto alla temperatura di 10 °C e alla densità di corrente di

19.61 A dm⁻².

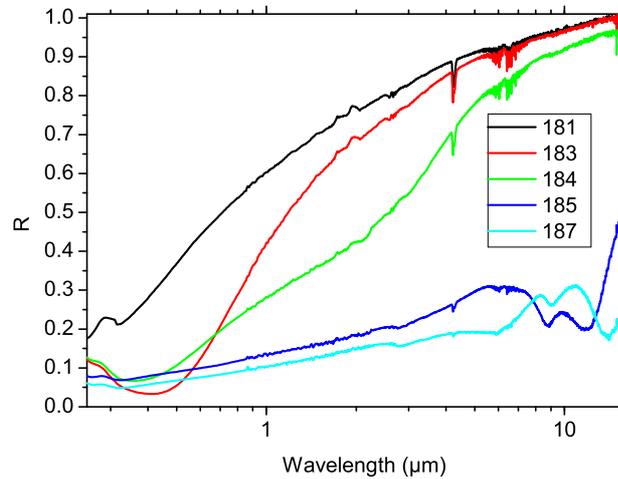


Figura 7.4: Effetto della densità di corrente sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a 20 °C, tempo di deposizione 1' e in assenza di agitazione. La densità di corrente aumenta scendendo lungo i campioni riportati in legenda.

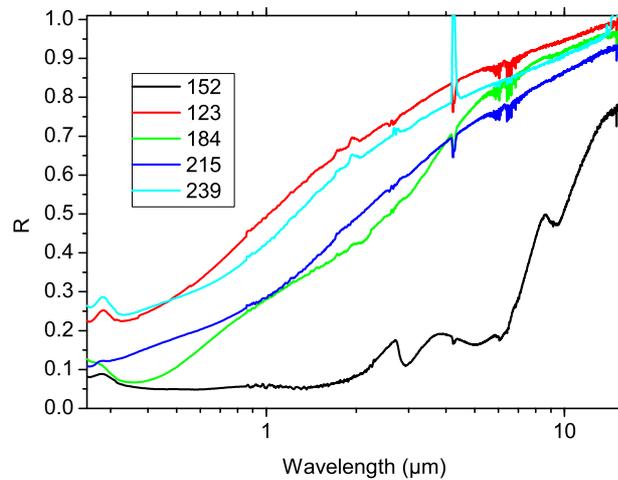


Figura 7.5: Effetto della temperatura di deposizione sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a 19.61 A dm⁻², tempo di deposizione 1' e in assenza di agitazione. La temperatura aumenta scendendo lungo i campioni riportati in legenda.

Se invece si volesse valutare l'efficienza η dei vari campioni è necessario stabilire la configurazione del sistema, come già detto nel Capitolo 3. Prendendo quindi in considerazione una configurazione che preveda una temperatura di esercizio di 300 °C e un rapporto di concentrazione RC di 40,

possiamo valutare le efficienze di conversione dei vari campioni. Le η relative ai campioni ottenuti con i vari parametri operativi sono riportate in Figura 7.6: si vede come generalmente l'efficienza migliori all'aumentare della densità di corrente a cui si è ottenuto il campione, ma anche come sia più facile ottenere η migliori a T più basse. Gli andamenti ottenuti sono del tutto analoghi a quelli dell'assorbanza riportata in Figura 7.1: infatti per come è definita η (eq. 3.18), questa dipende dal valore di ε_T solamente per il 15.2 % nelle condizioni della configurazione considerata.

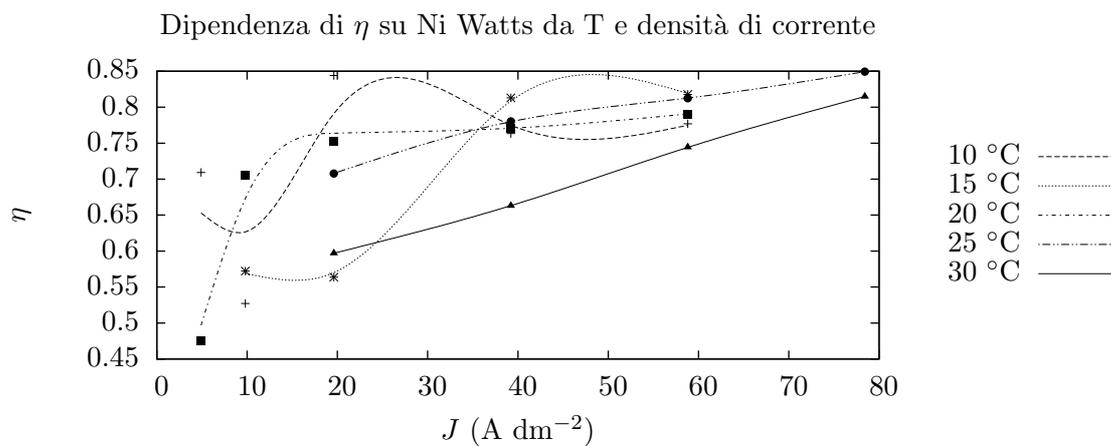


Figura 7.6: Andamento dell'efficienza η dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di η del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

Allo stesso modo di quanto appena fatto per il substrato di Ni Watts consideriamo i dati ottenuti per le cromature deposte su Cu. Dal grafico riportato in Figura 7.7 si vede come l'assorbanza α mostra in generale un aumento all'aumentare della densità di corrente di deposizione, ottenendo migliori risultati a più basse temperature di deposizione.

Considerando invece l'andamento dell'emittanza ε_T riportata in Figura 7.8 si nota che l'andamento è del tutto simile a quanto osservato nel precedente caso, ovvero con substrato di Ni Watts. Si nota infatti come ε_T aumenti rapidamente all'aumentare della densità di corrente e diminuisca all'aumentare della temperatura. Soltanto le deposizioni effettuate a 25 °C presentano un andamento contrario e non significativo, ovvero ε_T diminuisce all'aumentare di J .

Considerando il parametro di selettività si ottiene l'andamento riportato in Figura 7.9: la migliore selettività in assoluto si ottiene a 15 °C e 10 A dm⁻². Allo stesso modo di quanto notato per le cromature su Ni lucido, il miglior risultato in termini di selettività corrisponde a un campione

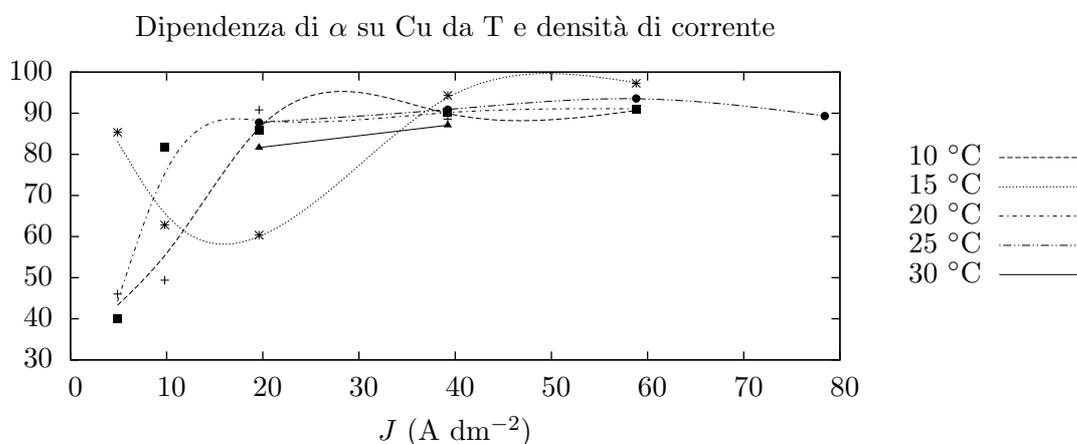


Figura 7.7: Andamento dell'assorbanza α dei vari campioni: in grafico sono riportate le assorbanze del cromo nero depositato su substrato di Cu in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

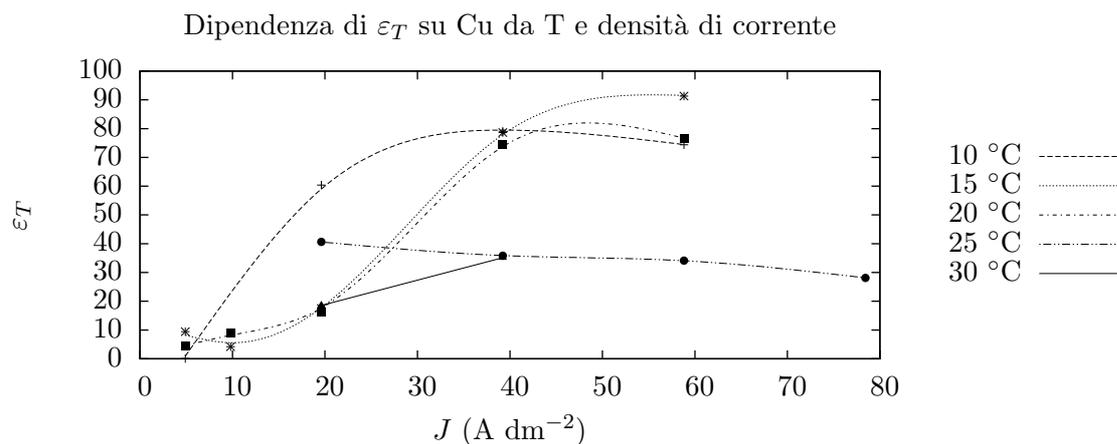


Figura 7.8: Andamento dell'emittanza ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportate le emittanze del cromo nero depositato su substrato di Cu in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

su cui in realtà non si ha una cromatura nera, ma più che altro un leggero scurimento della superficie e l'alto valore di selettività è quindi dato dalla bassa emittanza collegata al substrato.

Infine, valutando i valori dell'efficienza, con le condizioni di temperatura di esercizio e rapporto di concentrazione fissati in precedenza, si vede in Figura 7.10 come η presenti un andamento analogo a quanto visto per le cromature su Ni lucido, ovvero l'efficienza aumenta generalmente all'au-

mentare della densità di corrente J a cui si fa avvenire la deposizione. In questo caso però, la differenza tra le diverse temperature dei bagni di deposizione non è così marcata come in precedenza, seppur permanga un lieve miglioramento al diminuire della temperatura.

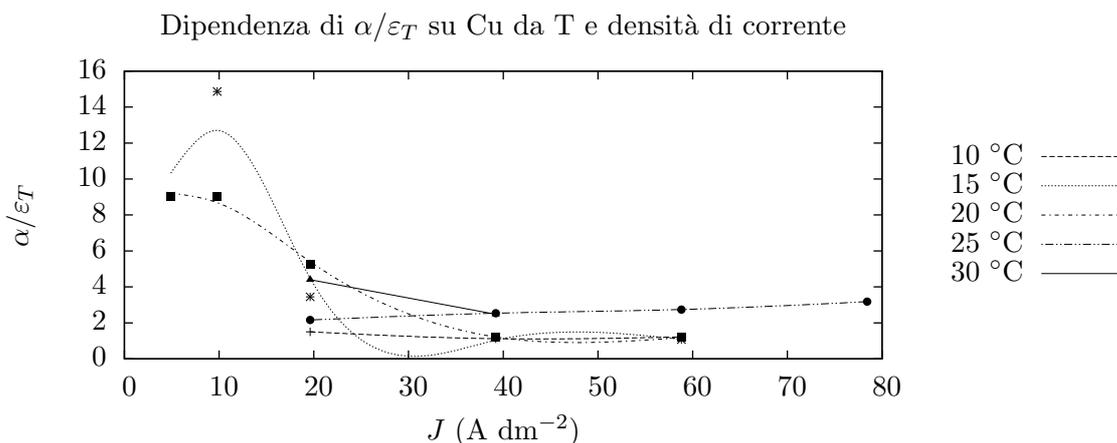


Figura 7.9: Andamento dell'indice di selettività α/ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di selettività del cromo nero depositato su substrato di Cu in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

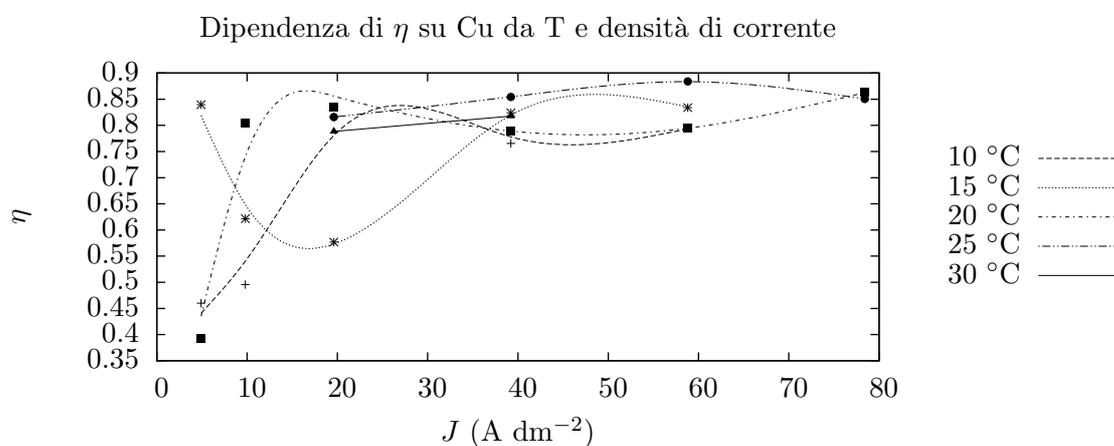


Figura 7.10: Andamento dell'efficienza η dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di η del cromo nero depositato su substrato di Cu in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

Per concludere questa analisi non manca che esaminare i dati ottenuti dalle cromature deposte su substrato di Ni Wood: nonostante la quantità

di dati sia in questo caso abbastanza esigua, possiamo comunque ipotizzare una tendenza.

Dal grafico riportato in Figura 7.11 si vede come l'assorbanza α mostra in generale un leggero aumento all'aumentare della densità di corrente a cui si effettua la deposizione, ottenendo migliori risultati a più alte temperature di deposizione.

Considerando invece l'andamento dell'emittanza ε_T riportata in Figura 7.12 si nota come questa aumenti rapidamente all'aumentare della densità di corrente e all'aumentare della temperatura di deposizione.

Considerando infine il parametro di selettività si ottiene l'andamento riportato in Figura 7.13: in questo grafico si vede come l'andamento dell'indice di selettività aumenti al diminuire della temperatura di deposizione e al diminuire della densità di corrente utilizzata.

Anche in questo caso, riguardo alle η riportate in Figura 7.14 possiamo notare un aumento dell'efficienza all'aumentare della J .

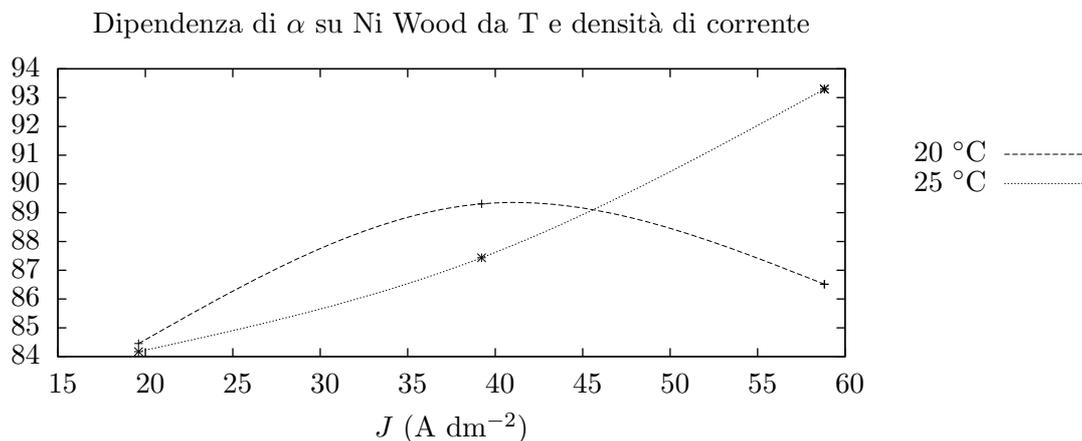


Figura 7.11: Andamento dell'assorbanza α dei vari campioni: in grafico sono riportate le assorbanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

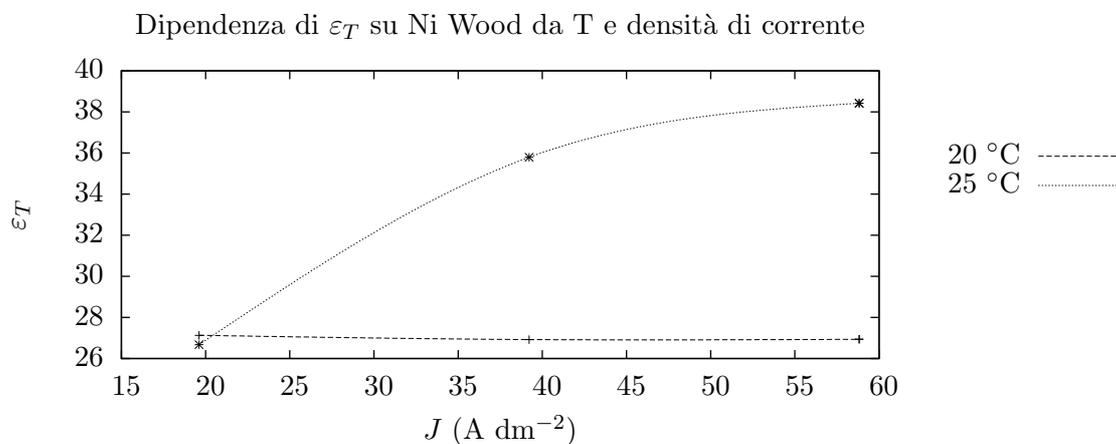


Figura 7.12: Andamento dell'emittanza ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportate le emittanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

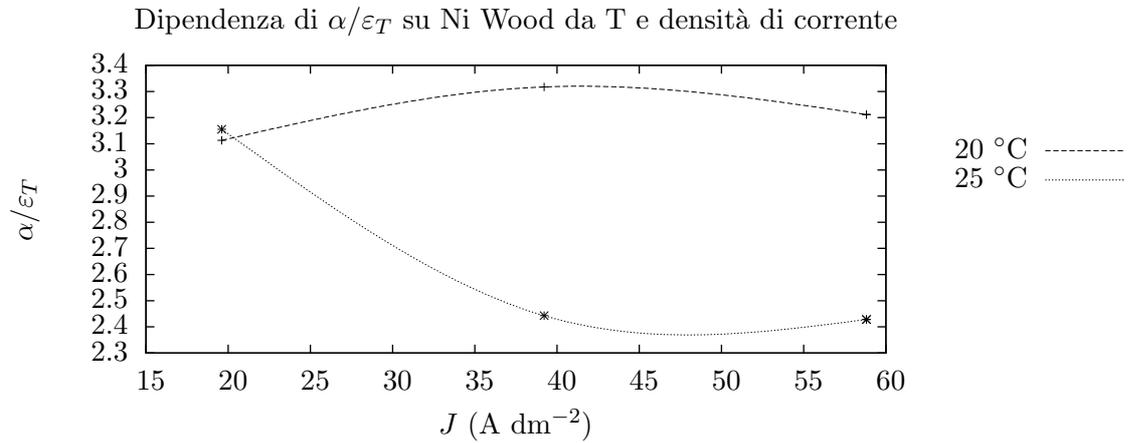


Figura 7.13: Andamento dell'indice di selettività α/ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di selettività del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

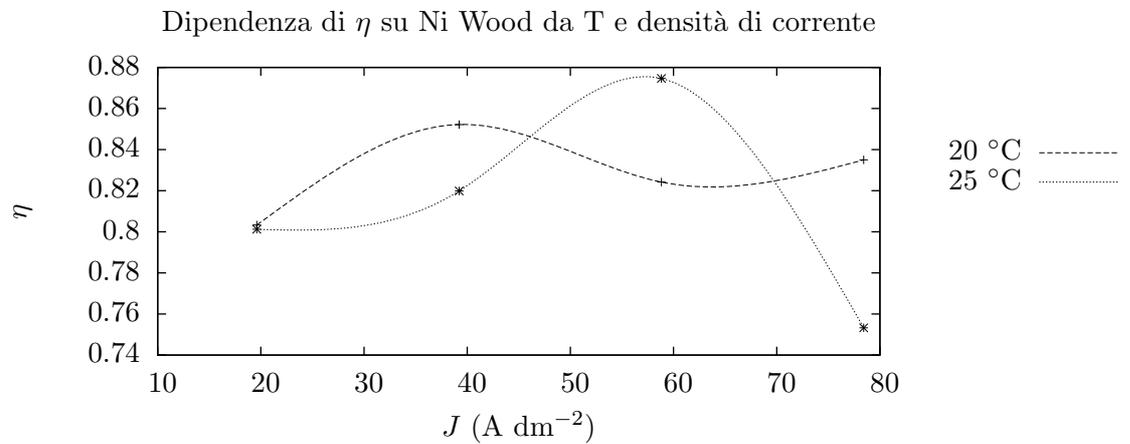


Figura 7.14: Andamento dell'efficienza η dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di η del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

7.1.2 Agitazione

La prima variabile operativa ad essere stata analizzata è stata l'influenza dell'agitazione sui parametri ottici misurati. Si nota che l'agitazione non comporta variazioni significative sul valore di α , anche se è presente in Figura 7.15 un leggero aumento del $\Delta\alpha$ con la densità di corrente, ovvero in presenza di agitazione l'assorbimento aumenta più di quanto non faccia in mancanza di agitazione, soprattutto a densità di corrente elevate. Variazioni ugualmente poco significative sono quelle di $\Delta\varepsilon_T$ riportate in Figura 7.16.

Queste variazioni si ripercuotono sull'indice di selettività con cambiamenti non significativi (Figura 7.17). Le stesse considerazioni si possono fare per quanto riguarda $\Delta\eta$ riportato in Figura 7.18.

Questo comportamento si può vedere anche considerando gli spettri dei campioni riportati in Figura 7.19, dove si vede che l'agitazione comporta l'aumento dell'assorbimento nella zona vicina al picco di emissione del corpo nero e la diminuzione sulla sua coda.

Un comportamento leggermente differente è presentato dai campioni ottenuti dalla cromatura di substrati di Cu (Figura 7.20, 7.21, 7.22, 7.23). Si vede infatti che l'agitazione comporta un generale peggioramento dell'assorbimento, ma fa diminuire anche il valore dell'emittanza. Queste variazioni non comportano modifiche significative nè sul valore del parametro di selettività nè sul valore dell'efficienza η .

Si può quindi concludere che l'agitazione non è un parametro fondamentale da tenere in considerazione per l'ottimizzazione del processo di deposizione.

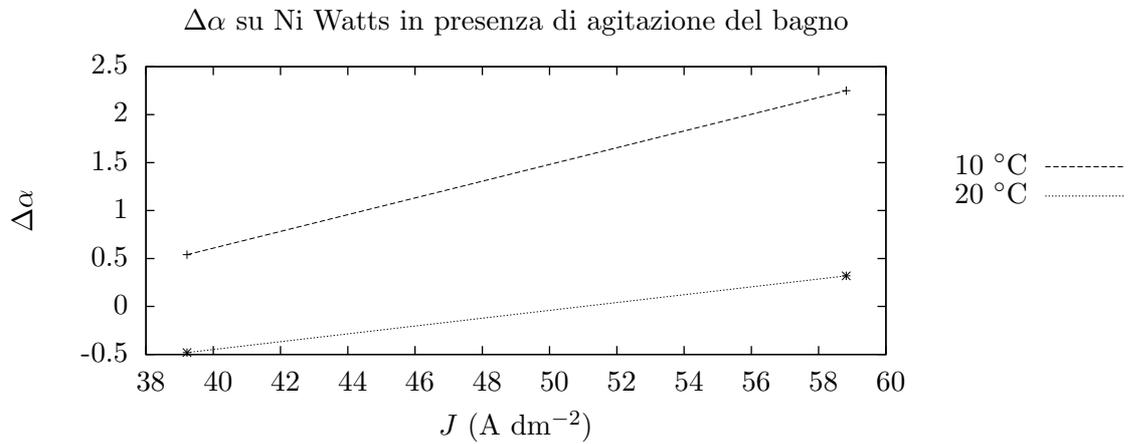


Figura 7.15: Variazione di α tra i campioni ottenuti senza e con agitazione del bagno. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

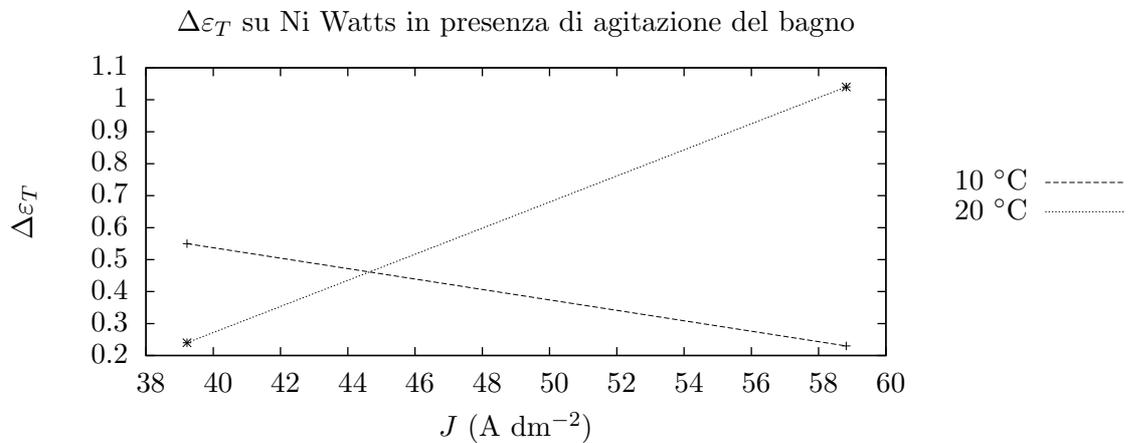


Figura 7.16: Variazione di ε_T tra i campioni ottenuti senza e con agitazione del bagno. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

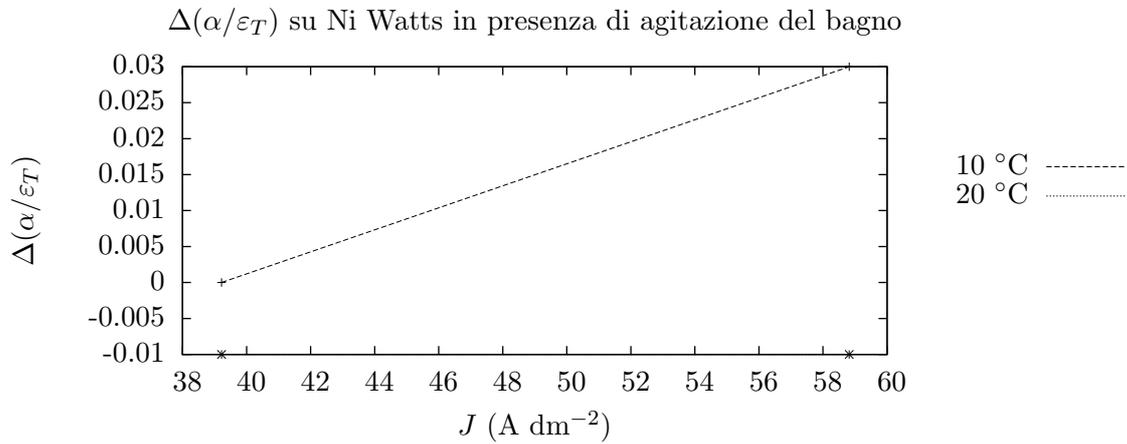


Figura 7.17: Variazione di α/ε_T tra i campioni ottenuti senza e con agitazione del bagno. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

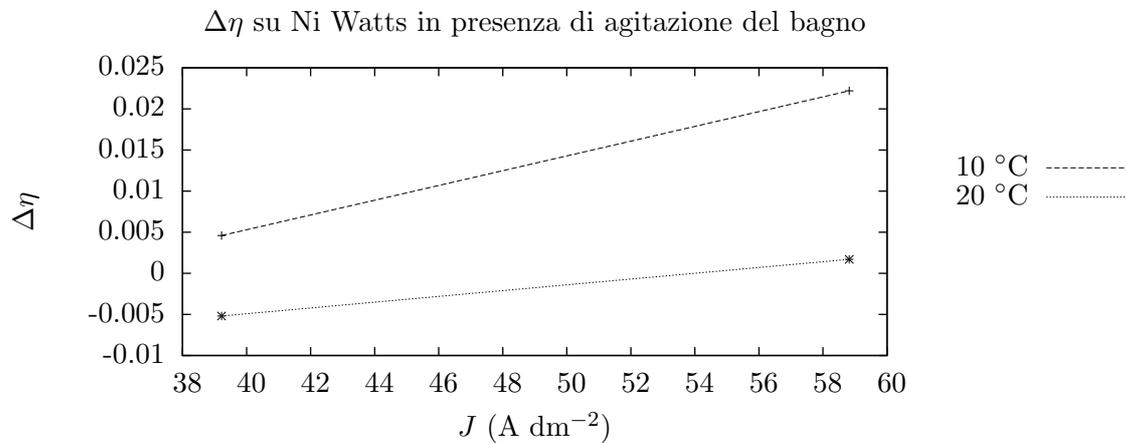


Figura 7.18: Variazione di η tra i campioni ottenuti senza e con agitazione del bagno. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

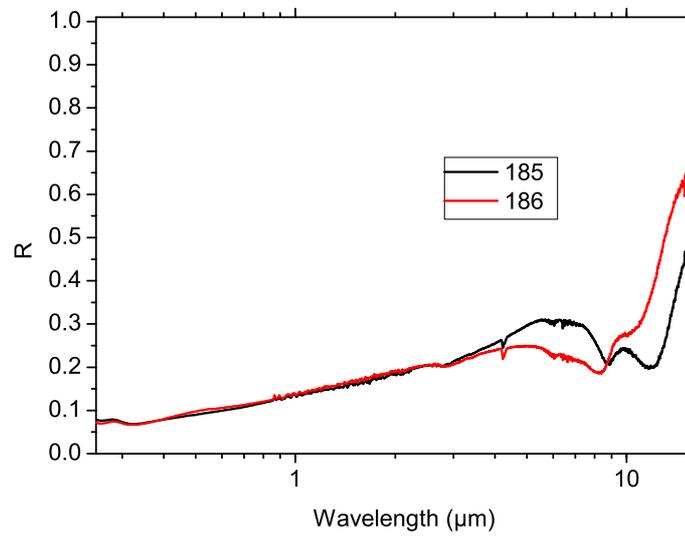


Figura 7.19: Effetto dell'agitazione del bagno sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a 20 °C e 39.22 A dm^{-2} , tempo di deposizione 1'. In rosso è riportato lo spettro del campione ottenuto in presenza di agitazione.

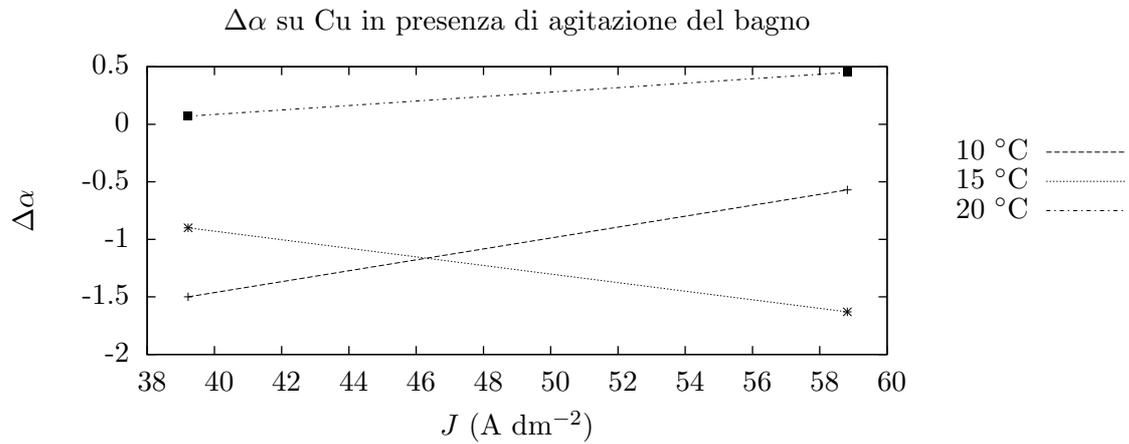


Figura 7.20: Variazione di α tra i campioni ottenuti senza e con agitazione del bagno. Le cromature sono state effettuate su substrato di Cu. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

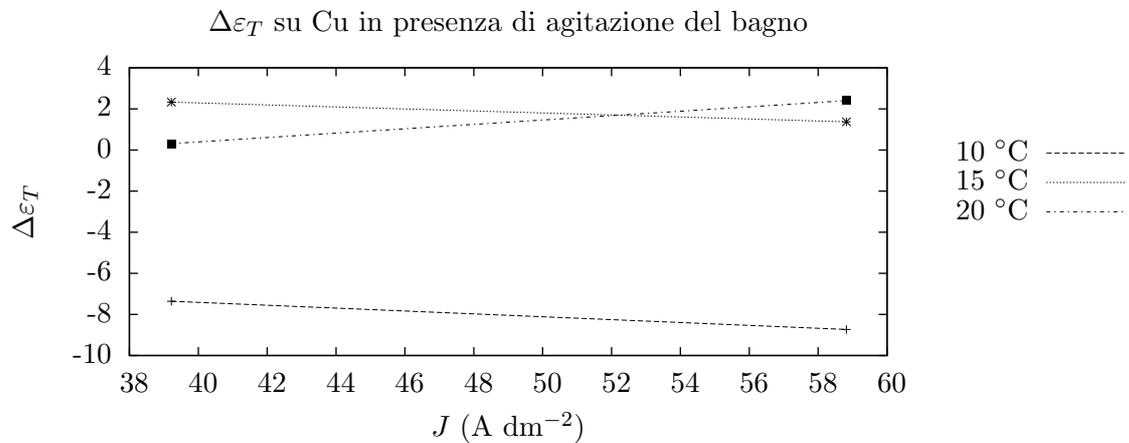


Figura 7.21: Variazione di ε_T tra i campioni ottenuti senza e con agitazione del bagno. Le cromature sono state effettuate su substrato di Cu. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

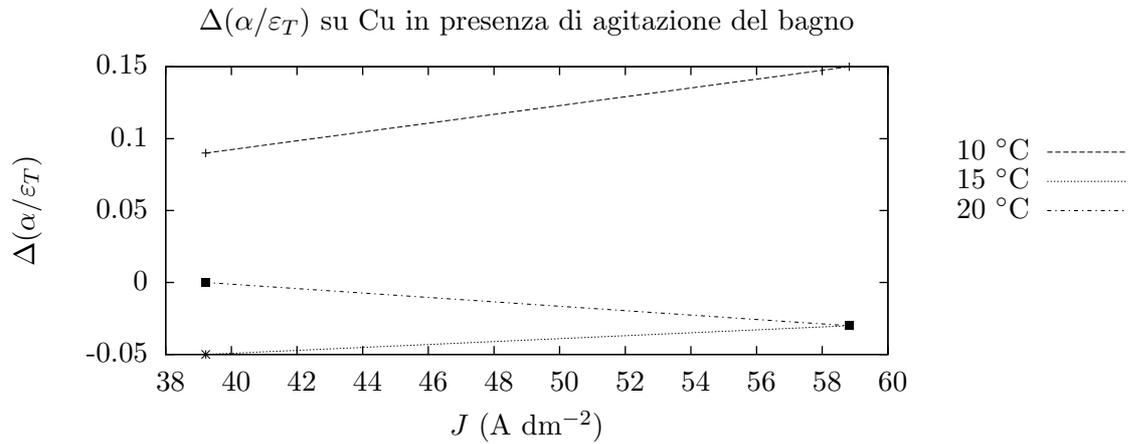


Figura 7.22: Variazione di α/ε_T tra i campioni ottenuti senza e con agitazione del bagno. Le cromature sono state effettuate su substrato di Cu. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

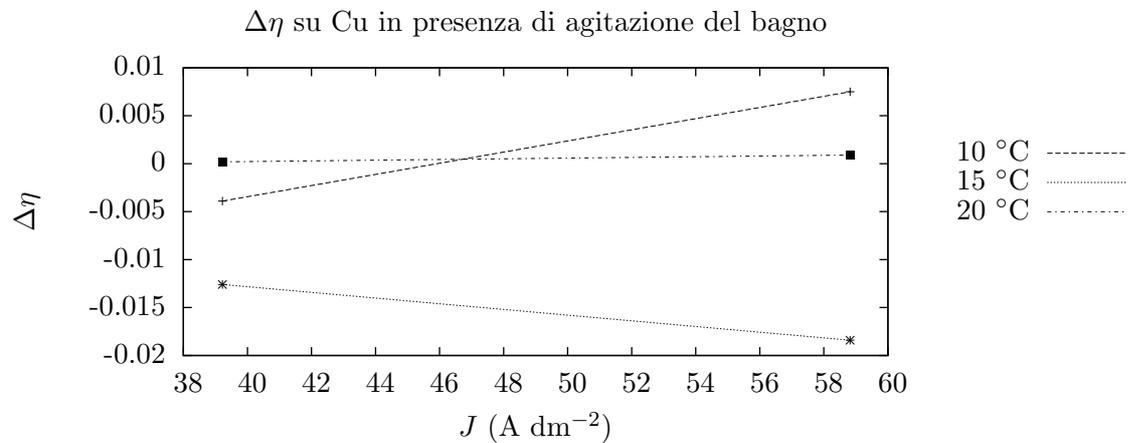


Figura 7.23: Variazione di η tra i campioni ottenuti senza e con agitazione del bagno. Le cromature sono state effettuate su substrato di Cu. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

7.1.3 Tempo di deposizione

Si vede che generalmente, per tutti i substrati, si ha un peggioramento del parametro di selettività all'aumentare del tempo di deposizione (Figura 7.24, 7.25, 7.26): questo è dovuto al notevole aumento di ε_T .

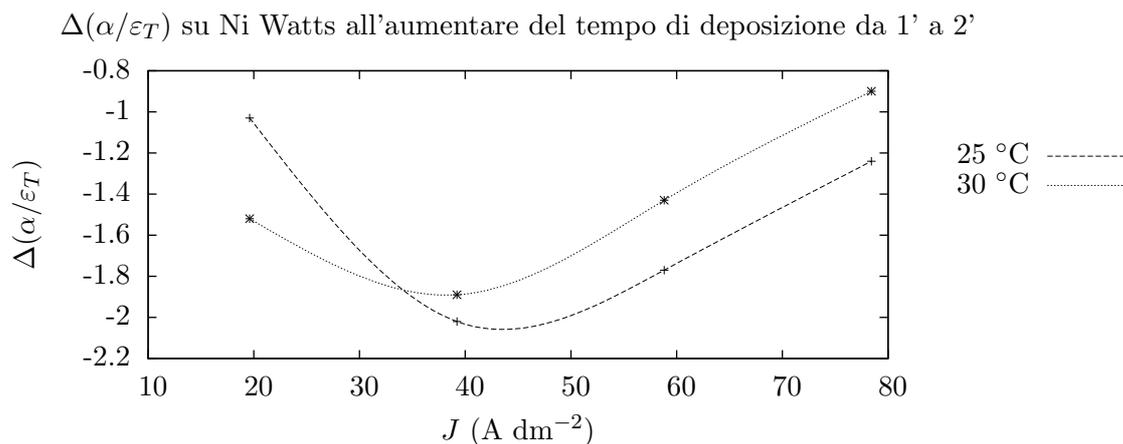


Figura 7.24: Variazione di α/ε_T tra i campioni all'aumentare del tempo di deposizione da 1' a 2'. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

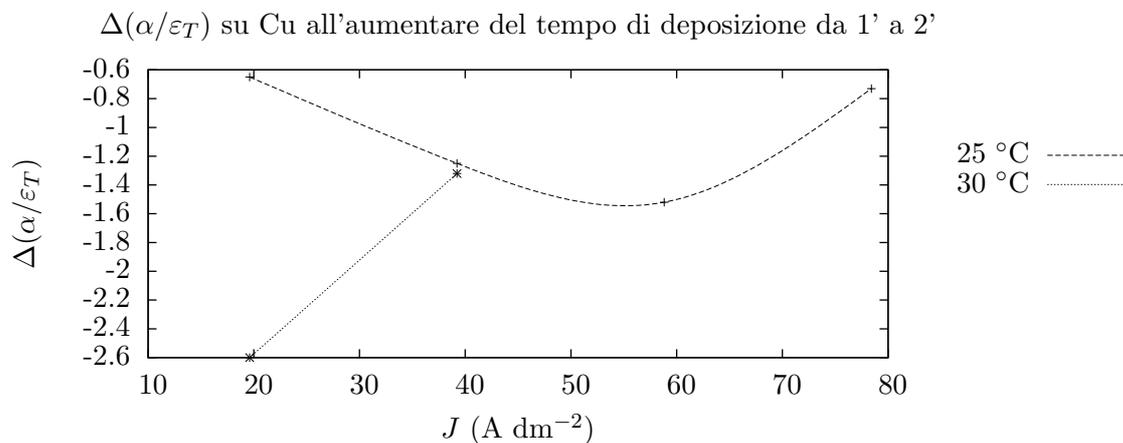


Figura 7.25: Variazione di α/ε_T tra i campioni all'aumentare del tempo di deposizione da 1' a 2'. Le cromature sono state effettuate su substrato di Cu. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

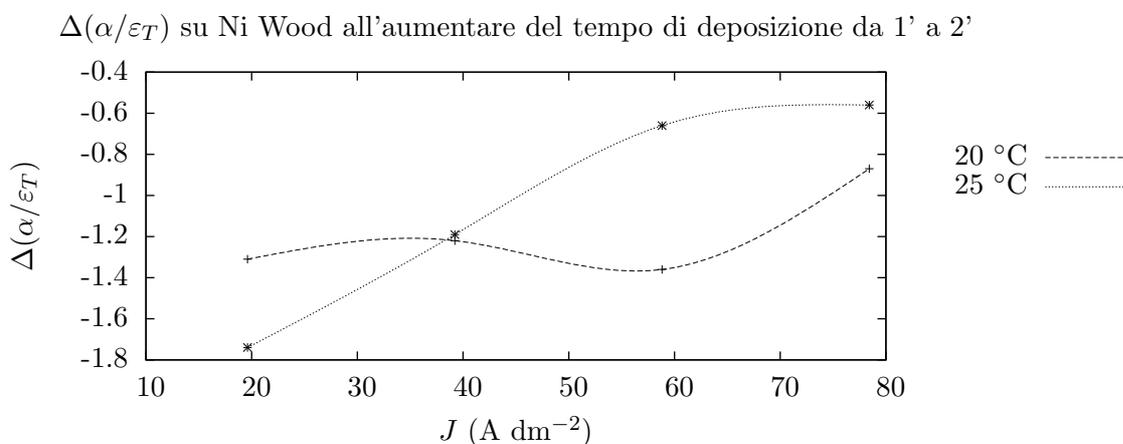


Figura 7.26: Variazione di α/ε_T tra i campioni all'aumentare del tempo di deposizione da 1' a 2'. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Wood. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

Queste considerazioni si possono verificare anche valutando gli spettri riportati in Figura 7.27: si nota infatti come l'aumento del tempo di deposizione comporti un generalizzato aumento dell'assorbimento. Anche da una analisi dei campioni puramente visiva si ha conferma di questo poichè il campione 240 mostra un completo annerimento della superficie, mentre il campione 239 presenta soltanto un ingrigimento superficiale. Lo spettro di questo campione mostra inoltre nell'intervallo tra 14 e 16 μm un aumento della riflettanza: questo dato non è da prendere in considerazione poichè si tratta esclusivamente di rumore strumentale.

Se si considerano le cromature su substrato di Ni Watts, questo aumento generalizzato dell'assorbimento lungo tutto lo spettro si riflette in un significativo miglioramento dell'efficienza (Figura 7.28). Inoltre questo miglioramento è più marcato a basse J ed alte T , mentre va via via a diminuire all'aumentare di J fin quasi ad annullarsi. Si vede quindi come l'aumento del tempo di deposizione costituisca una sorta di livellamento delle efficienze, andando a migliorare maggiormente le proprietà dei campioni che a tempi di deposizione minori presentavano η peggiori.

Questo andamento non è altrettanto importante nel caso delle cromature su substrati di Cu (Figura 7.29) o Ni Wood (Figura 7.30).

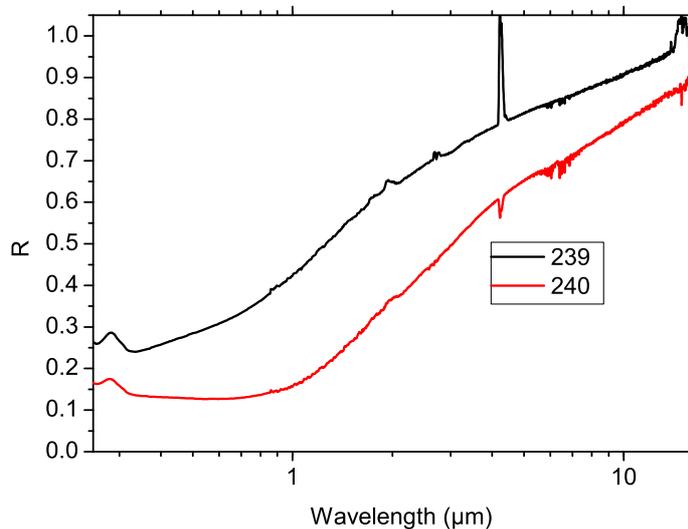


Figura 7.27: Effetto del tempo di deposizione sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a 30 °C, 19.61 A dm⁻² e in assenza di agitazione del bagno. In rosso è riportato lo spettro del campione ottenuto con tempo di deposizione 2'.

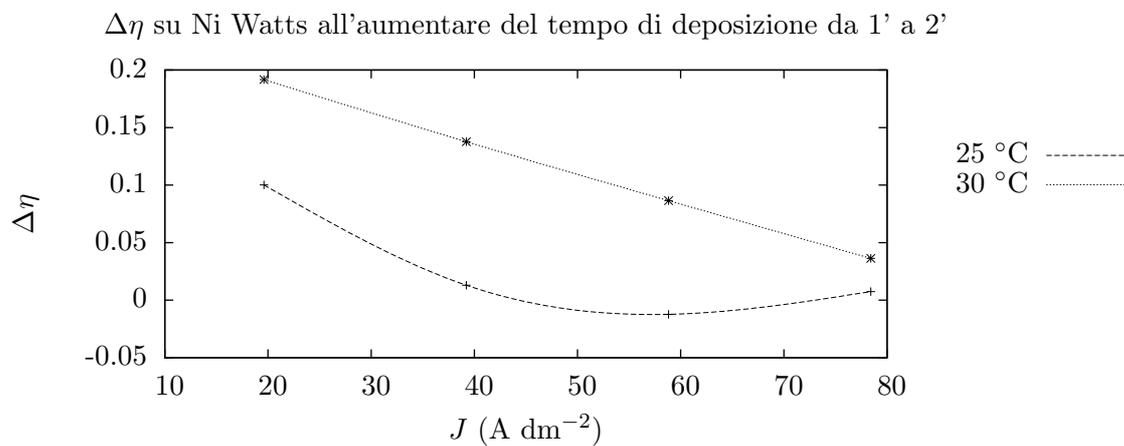


Figura 7.28: Variazione di η tra i campioni all'aumentare del tempo di deposizione da 1' a 2'. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

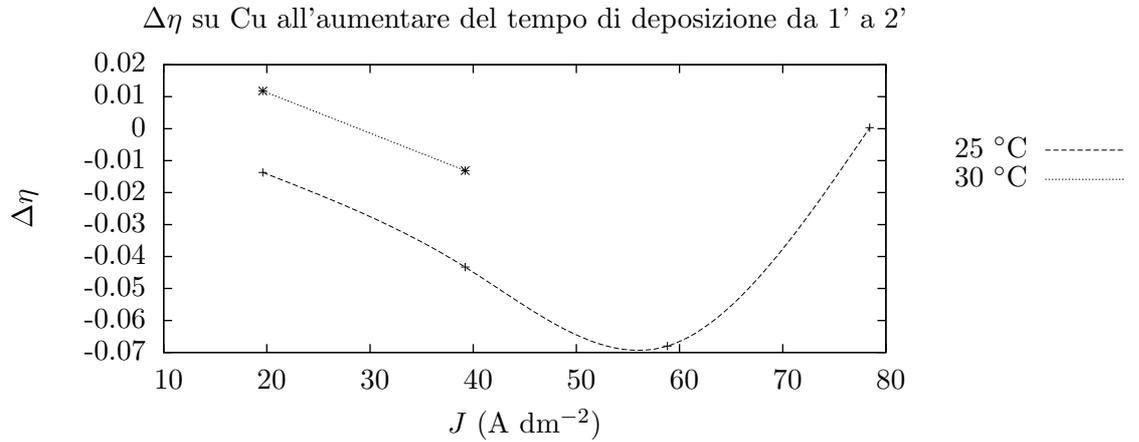


Figura 7.29: Variazione di η tra i campioni all'aumentare del tempo di deposizione da 1' a 2'. Le cromature sono state effettuate su substrato di Cu. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

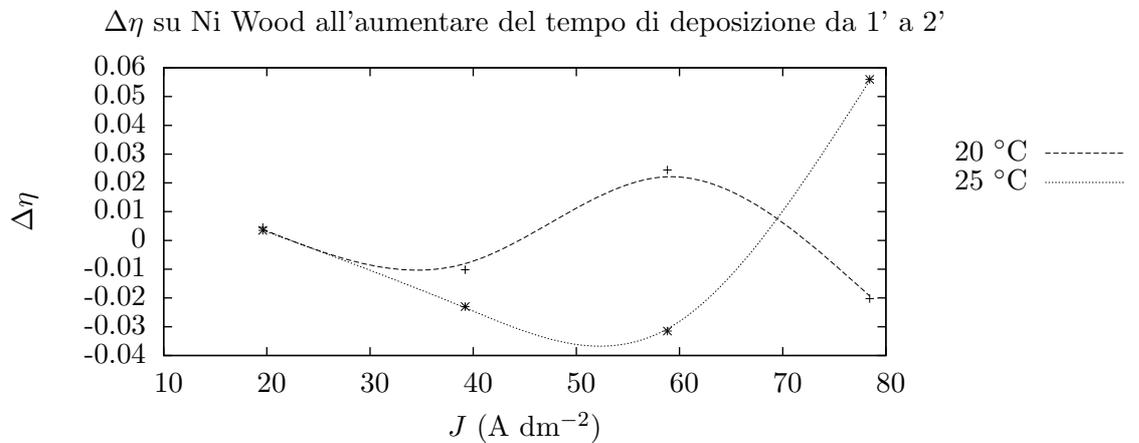


Figura 7.30: Variazione di η tra i campioni all'aumentare del tempo di deposizione da 1' a 2'. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Wood. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

7.1.4 Substrato

Confrontando le proprietà ottiche dei campioni ottenuti effettuando la deposizione su substrati di Cu, Ni Watts e Ni Wood notiamo che è particolarmente difficoltoso stabilire una sicura correlazione. Infatti l'andamento cambia di volta in volta a seconda dei diversi parametri operativi.

Se si considera cosa succede all'assorbanza cambiando substrato, ovvero passando da Ni Watts a Cu, e mantenendo costanti gli altri parametri operativi, si può notare da quanto riportato in Figura 7.31 che si ottiene un miglioramento di α soprattutto a basse densità di corrente e alte temperature di deposizione. Analizzando la variazione di ε_T non si riesce a trovare un andamento altrettanto semplice: infatti, come si può vedere da Figura 7.32, si ha un aumento di ε_T che tocca il suo massimo per J di circa 40 A dm^{-2} .

Questi due aspetti si ripercuotono sul parametro di selettività, la cui variazione al variare del substrato è riportata in Figura 7.33. Da qui si nota come si abbia un miglioramento della selettività alle basse J , miglioramento che diminuisce via via andando ad aumentare la densità di corrente a cui avviene la deposizione.

Tuttavia l'efficienza riportata in Figura 7.34 non mostra significativi miglioramenti ottenuti dall'utilizzo del Cu come substrato piuttosto che Ni Watts, eccezion fatta per i campioni ottenuti a basse temperature e basse J .

Si può concludere dicendo che si nota un miglioramento dell'efficienza passando da Ni Watts come substrato a Cu esclusivamente per deposizioni avvenute a basse densità di corrente.

Utilizzando invece Ni Wood come substrato anziché Ni Watts si nota un aumento dell' α che va a diminuire all'aumentare di J (Figura 7.35), mentre ε_T (Figura 7.36) e α/ε_T (Figura 7.37) non sono di facile interpretazione. Comunque la variazione di α si ripercuote chiaramente sull'andamento dell'efficienza (Figura 7.38) che mostra un leggero miglioramento a basse densità di corrente, miglioramento che va attenuandosi fino a diventare negativo all'aumentare di J .

Quanto descritto finora si può valutare anche dagli spettri riportati in Figura 7.39 dove è possibile vedere come il substrato in Ni Wood comporti un generalizzato aumento dell'assorbimento su tutto lo spettro, ma anche un più inclinato scalino nella regione di separazione tra visibile e infrarosso. Si nota inoltre come il substrato in Cu mostri un generalizzato aumento dell'assorbimento su tutto lo spettro ma anche uno scalino meno inclinato.

Tutti i dati riportati nei succitati grafici sono presenti in Tabella 7.1.

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm^{-2}	α	ε_T	α/ε_T	η
121	Ni Watts	15	7	no	4.90	55.5	11.4	4.86	0.54
122	Ni Watts	15	1	no	9.80	58.4	8.0	7.34	0.57

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε_T	α/ε_T	η
123	Ni Watts	15	1	no	19.61	58.0	10.9	5.34	0.56
124	Ni Watts	15	1	no	39.22	87.7	42.1	2.08	0.81
125	Ni Watts	15	1	no	58.82	95.2	88.3	1.08	0.82
126	Ni Watts	15	1	sì	58.82	97.9	92.5	1.06	0.84
127	Cu	15	1	no	4.90	85.4	9.4	9.05	0.84
128	Cu	15	6	no	4.90	83.6	21.4	3.90	0.80
129	Cu	15	1	no	9.80	62.8	4.2	14.87	0.62
130	Cu	15	1	no	19.61	60.3	17.5	3.45	0.58
131	Cu	15	1	no	39.22	94.4	78.6	1.20	0.82
132	Cu	15	1	no	58.82	97.3	91.3	1.07	0.83
133	Cu	15	1	sì	58.82	95.7	92.7	1.03	0.82
134	Cu	15	1	sì	39.22	93.5	81.0	1.15	0.81
149	Ni Watts	10	1	no	4.90	73.2	15.3	4.80	0.71
150	Ni Watts	10	6	no	4.90	62.5	10.2	6.14	0.61
151	Ni Watts	10	1	no	9.80	54.0	8.5	6.37	0.53
152	Ni Watts	10	1	no	19.61	94.4	65.6	1.44	0.84
153	Ni Watts	10	1	no	39.22	87.9	76.1	1.16	0.76
154	Ni Watts	10	1	sì	39.22	88.5	76.7	1.15	0.77
155	Ni Watts	10	1	no	58.82	88.9	73.9	1.20	0.78
156	Ni Watts	10	1	sì	58.82	91.2	74.1	1.23	0.80
157	Cu	10	1	no	4.90	46.0	0.1	516.66	0.46
158	Cu	10	6	no	4.90	63.3	23.3	2.72	0.60
159	Cu	10	1	no	9.80	49.4	-1.1	-46.31	0.50
160	Cu	10	1	no	19.61	90.8	60.4	1.50	0.82
161	Cu	10	1	no	39.22	88.6	79.1	1.12	0.77
162	Cu	10	1	sì	39.22	87.1	71.7	1.21	0.76
163	Cu	10	1	no	58.82	90.9	74.4	1.22	0.80
164	Cu	10	1	sì	58.82	90.3	65.6	1.38	0.80
181	Ni Watts	20	1	no	4.90	48.6	7.2	6.77	0.47
182	Ni Watts	20	6	no	4.90	41.2	8.3	4.96	0.40
183	Ni Watts	20	1	no	9.80	72.0	8.7	8.22	0.71
184	Ni Watts	20	1	no	19.61	78.0	17.9	4.36	0.75
185	Ni Watts	20	1	no	39.22	88.1	72.8	1.21	0.77
186	Ni Watts	20	1	sì	39.22	87.7	73.1	1.20	0.77
187	Ni Watts	20	1	no	58.82	90.9	77.6	1.17	0.79
188	Ni Watts	20	1	sì	58.82	91.2	78.6	1.16	0.79
189	Cu	20	1	no	4.90	40.0	4.4	9.00	0.39

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε_T	α/ε_T	η
190	Cu	20	6	no	4.90	54.2	14.7	3.69	0.52
191	Cu	20	1	no	9.80	81.8	9.1	9.04	0.80
192	Cu	20	1	no	19.61	86.0	16.3	5.26	0.83
193	Cu	20	1	no	39.22	90.2	74.6	1.21	0.79
194	Cu	20	1	sì	39.22	90.3	74.9	1.21	0.79
195	Cu	20	1	no	58.82	91.1	76.4	1.19	0.79
196	Cu	20	1	sì	58.82	91.5	78.8	1.16	0.80
212	Cu	20	1	no	78.43	91.6	34.9	2.62	0.86
255	Ni Wood	20	1	no	19.61	84.5	27.1	3.11	0.80
256	Ni Wood	20	2	no	19.61	88.2	49.0	1.80	0.81
257	Ni Wood	20	1	no	39.22	89.3	26.9	3.32	0.85
258	Ni Wood	20	2	no	39.22	90.8	43.3	2.10	0.84
259	Ni Wood	20	1	no	58.82	86.5	26.9	3.21	0.82
260	Ni Wood	20	2	no	58.82	92.4	49.8	1.86	0.85
261	Ni Wood	20	1	no	78.43	89.1	37.1	2.41	0.84
262	Ni Wood	20	2	no	78.43	90.4	58.8	1.54	0.81
215	Ni Watts	25	1	no	19.61	74.1	21.8	3.40	0.71
216	Ni Watts	25	2	no	19.61	86.3	36.4	2.37	0.81
217	Ni Watts	25	1	no	39.22	81.7	24.4	3.35	0.78
218	Ni Watts	25	2	no	39.22	89.6	67.4	1.33	0.79
219	Ni Watts	25	1	no	58.82	85.6	28.5	3.00	0.81
220	Ni Watts	25	2	no	58.82	91.3	74.4	1.23	0.80
221	Ni Watts	25	1	no	78.43	89.7	31.2	2.87	0.85
222	Ni Watts	25	2	no	78.43	94.5	57.7	1.64	0.86
223	Cu	25	1	no	19.61	87.8	40.6	2.16	0.82
224	Cu	25	2	no	19.61	89.2	59.2	1.51	0.80
225	Cu	25	1	no	39.22	90.9	35.8	2.54	0.85
226	Cu	25	2	no	39.22	92.0	71.6	1.28	0.81
227	Cu	25	1	no	58.82	93.6	34.1	2.74	0.88
228	Cu	25	2	no	58.82	93.2	76.3	1.22	0.82
229	Cu	25	1	no	78.43	89.3	28.1	3.18	0.85
230	Cu	25	2	no	78.43	90.7	37.1	2.44	0.85
231	Ni Wood	25	1	no	19.61	84.2	26.7	3.16	0.80
232	Ni Wood	25	2	no	19.61	90.2	63.8	1.41	0.80
233	Ni Wood	25	1	no	39.22	87.4	35.8	2.44	0.82
234	Ni Wood	25	2	no	39.22	90.7	72.5	1.25	0.80

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε_T	α/ε_T	η
235	Ni Wood	25	1	no	58.82	93.3	38.4	2.43	0.87
236	Ni Wood	25	2	no	58.82	92.3	52.3	1.76	0.84
237	Ni Wood	25	1	no	78.43	79.2	25.7	3.08	0.75
238	Ni Wood	25	2	no	78.43	86.1	34.2	2.52	0.81
239	Ni Watts	30	1	no	19.61	61.9	14.4	4.31	0.60
240	Ni Watts	30	2	no	19.61	83.4	29.9	2.79	0.79
241	Ni Watts	30	1	no	39.22	69.3	19.6	3.53	0.66
242	Ni Watts	30	2	no	39.22	88.3	54.0	1.64	0.80
243	Ni Watts	30	1	no	58.82	78.1	24.3	3.22	0.74
244	Ni Watts	30	2	no	58.82	90.8	50.9	1.78	0.83
245	Ni Watts	30	1	no	78.43	85.8	28.6	3.00	0.81
246	Ni Watts	30	2	no	78.43	91.7	43.6	2.11	0.85
247	Cu	30	1	no	19.61	81.6	18.6	4.40	0.79
248	Cu	30	2	no	19.61	87.4	48.6	1.80	0.80
249	Cu	30	1	no	39.22	87.1	35.2	2.48	0.82
250	Cu	30	2	no	39.22	92.6	80.0	1.16	0.80

Tabella 7.1: Parametri di deposizione, caratteristiche ottiche ed efficienza dei campioni ottenuti con il trattamento di cromatura (composizione 1, prima serie di deposizione).

Quindi riassumendo si può dire che l'efficienza aumenta al diminuire della temperatura di deposizione e all'aumentare della densità di corrente.

L'aumento del tempo di deposizione invece garantisce un recupero di efficienza per i campioni che altrimenti presentano le η più scarse: infatti l'aumento del tempo di deposizione va a migliorare le efficienze proprio dei campioni ottenuti a più bassa J e alta T .

L'agitazione non è un parametro fondamentale da tenere in considerazione per l'ottimizzazione del processo di deposizione.

Infine i miglioramenti di η cambiando substrato e passando da Ni Watts a Cu o Ni Wood sono limitati alle J di deposizione basse.

Si riportano quindi in Figura 7.40 gli spettri dei campioni che mostrano le migliori selettività e in Figura 7.41 gli spettri dei campioni che mostrano le migliori efficienze: come si vede, i campioni che garantiscono le migliori η non hanno decisamente una buona selettività. Inoltre, i campioni con le migliori efficienze rispettano gli andamenti dei parametri di deposizione appena elencati.

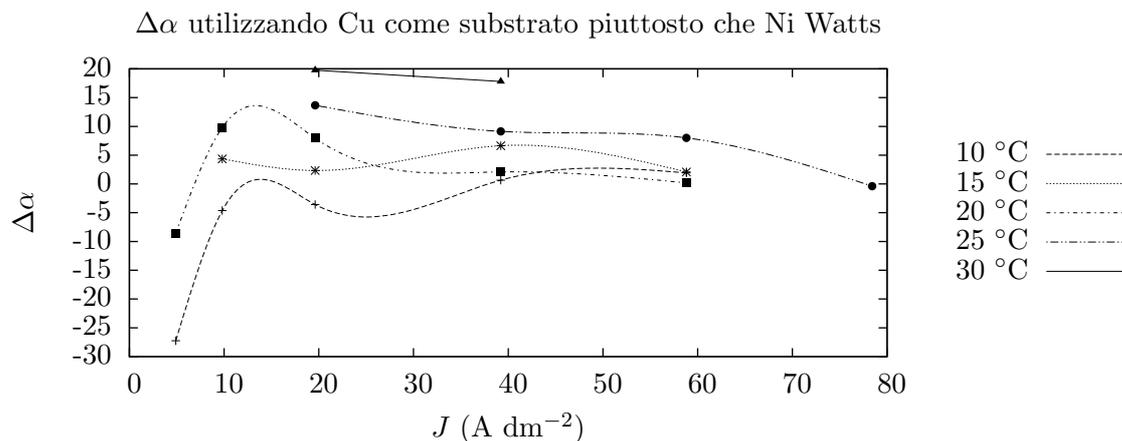


Figura 7.31: Variazione di α tra i campioni ottenuti utilizzando Cu come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

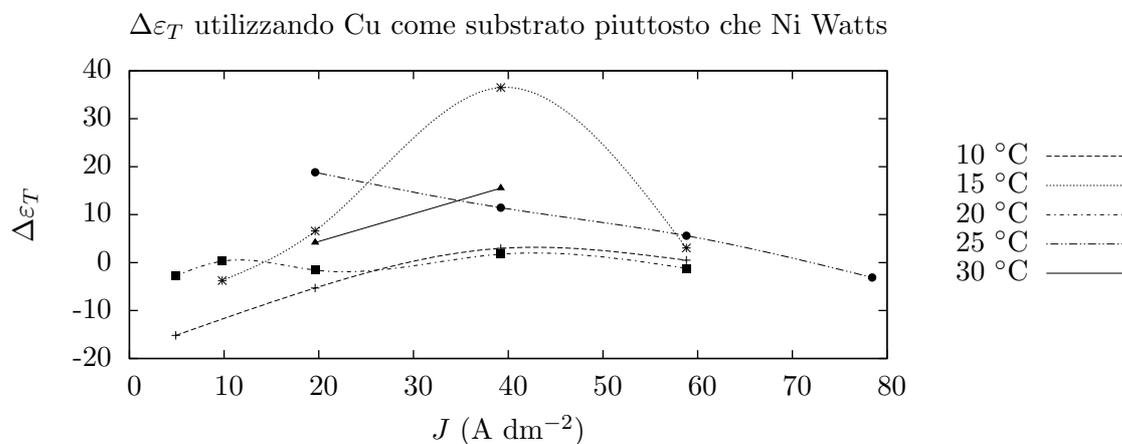


Figura 7.32: Variazione di ε_T tra i campioni ottenuti utilizzando Cu come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

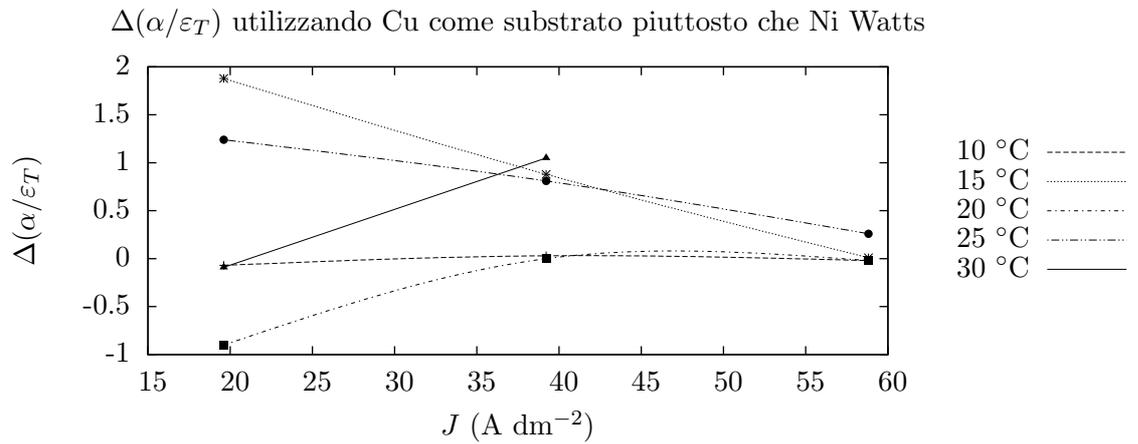


Figura 7.33: Variazione di α/ε_T tra i campioni ottenuti utilizzando Cu come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

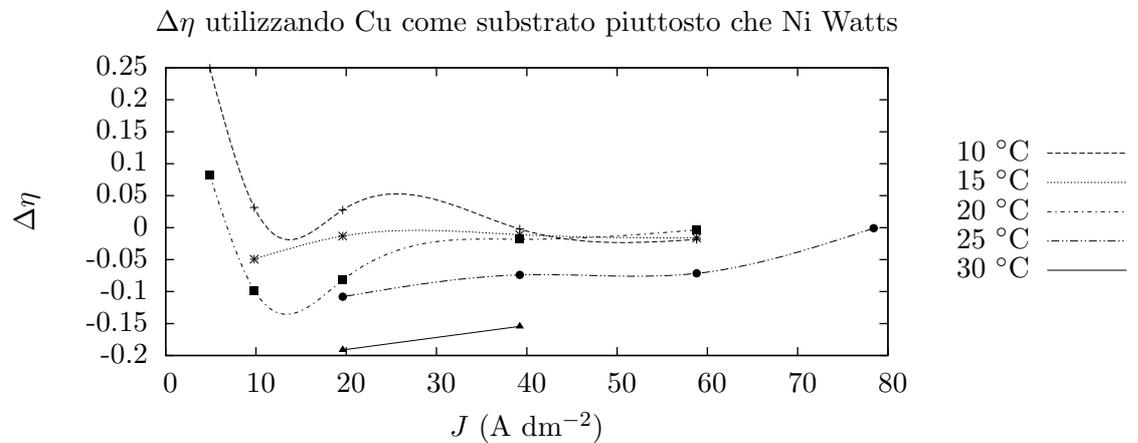


Figura 7.34: Variazione di η tra i campioni ottenuti utilizzando Cu come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

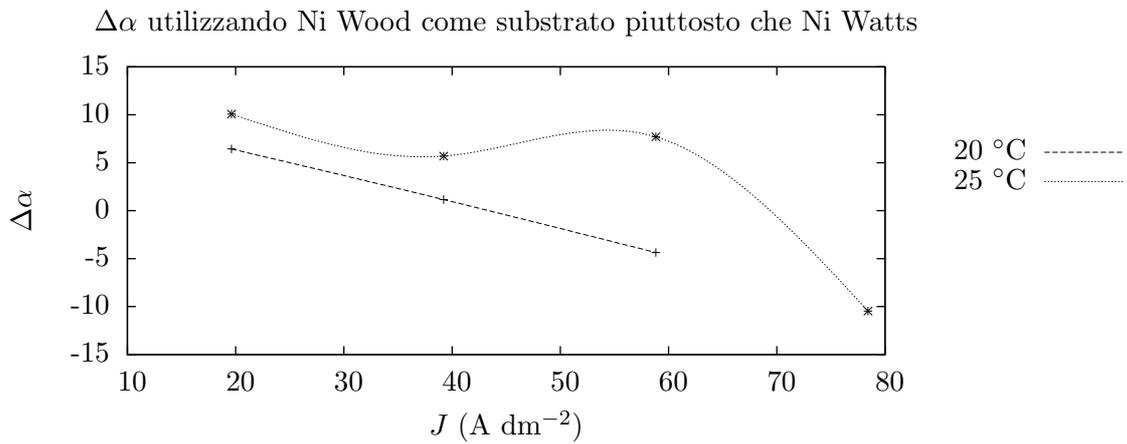


Figura 7.35: Variazione di α tra i campioni ottenuti utilizzando Ni Wood come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

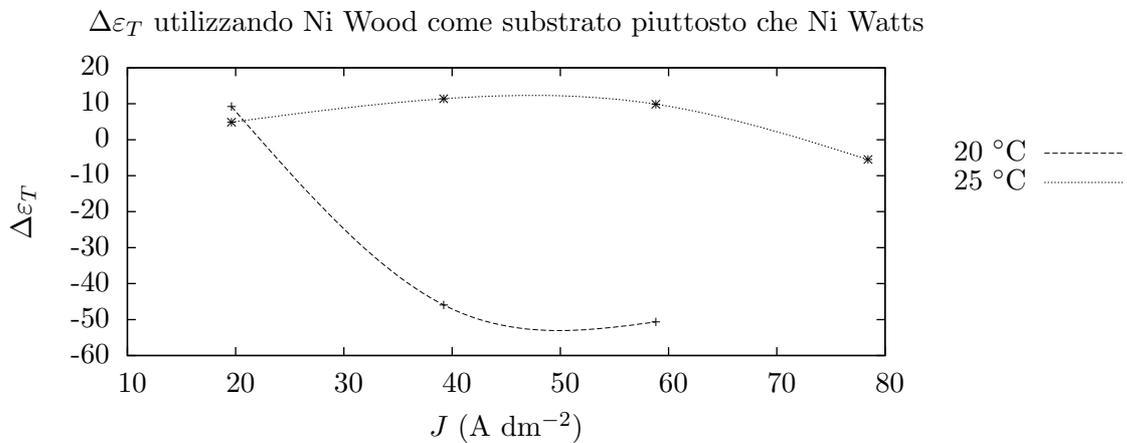


Figura 7.36: Variazione di ε_T tra i campioni ottenuti utilizzando Ni Wood come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

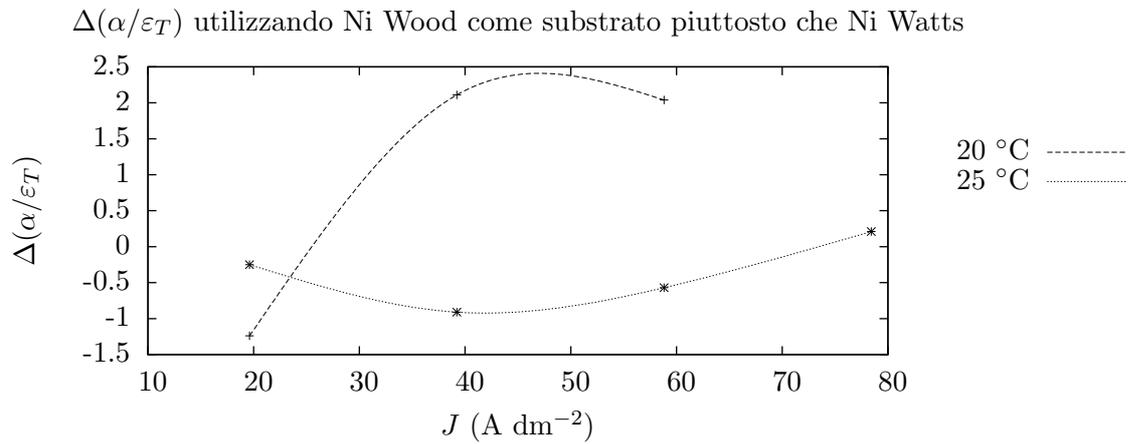


Figura 7.37: Variazione di α/ε_T tra i campioni ottenuti utilizzando Ni Wood come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

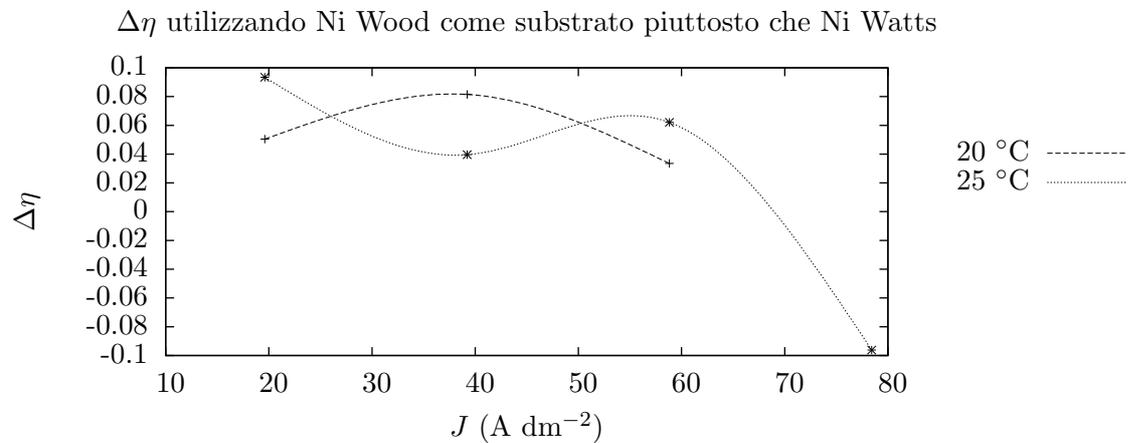


Figura 7.38: Variazione di η tra i campioni ottenuti utilizzando Ni Wood come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

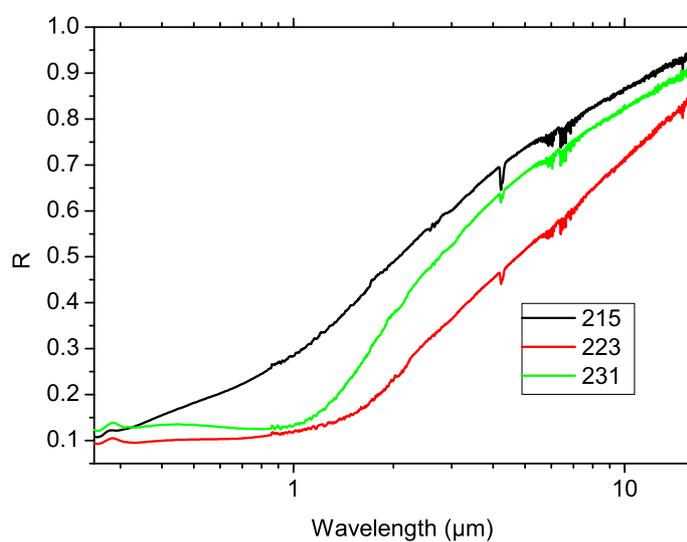


Figura 7.39: Effetto del substrato sullo spettro dei campioni ottenuti. I campioni sono stati ottenuti a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e 19.61 A dm^{-2} , tempo di deposizione $1'$ e in assenza di agitazione del bagno. In nero è riportato lo spettro del campione con substrato di Ni Watts, in rosso quello con substrato di Cu e in verde quello con substrato di Ni Wood.

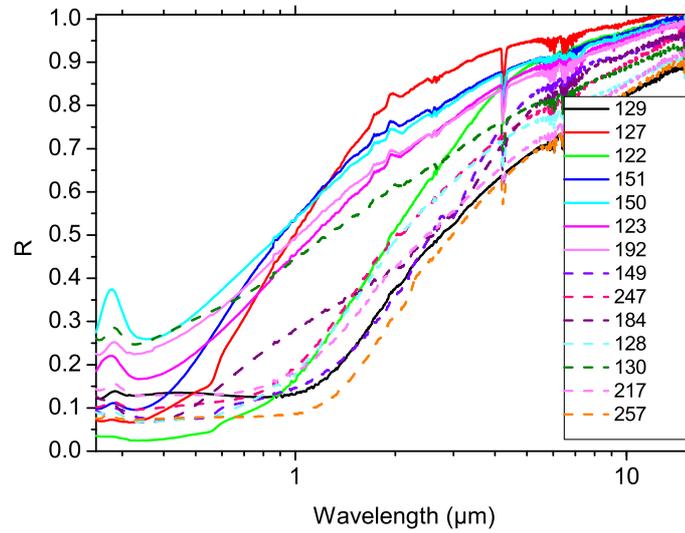


Figura 7.40: Spettri dei campioni che mostrano le migliori selettività. I campioni sono disposti in legenda in ordine di selettività decrescente.

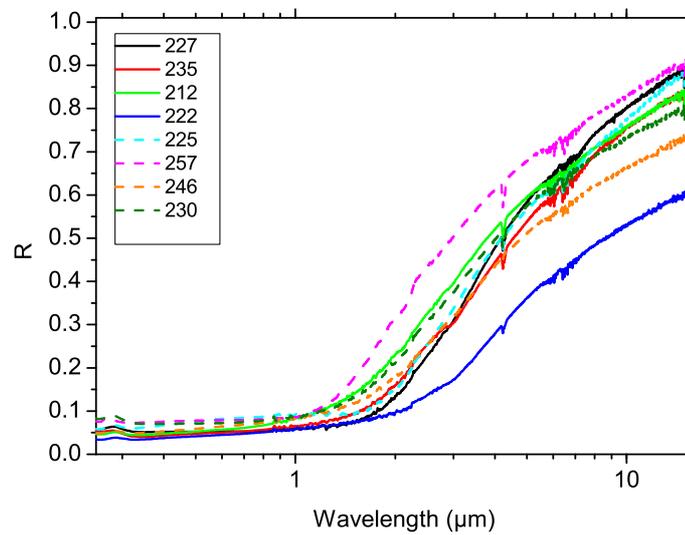


Figura 7.41: Spettri dei campioni che mostrano le migliori efficienze. I campioni sono disposti in legenda in ordine di η decrescente.

7.2 Composizione 1, seconda serie di deposizione

7.2.1 Densità di corrente e temperatura

Al fine di verificare la riproducibilità del processo di cromatura è stata effettuata una seconda serie di deposizioni utilizzando lo stesso bagno di cromatura e gli stessi parametri operativi.

Cominciando col prendere in considerazione gli strati di cromo nero depositi su Ni Watts vediamo che l'assorbanza α , riportata in Figura 7.42, mostra in generale un aumento all'aumentare della densità di corrente a cui si effettua la deposizione raggiungendo il massimo di assorbanza per densità di corrente comprese tra i 40 e i 60 A dm⁻².

Considerando invece l'andamento dell'emittanza ε_T riportata in Figura 7.43 notiamo come questa aumenti rapidamente all'aumentare della densità di corrente.

Questo si ripercuote sul parametro di selettività, il cui andamento è riportato in Figura 7.44: si nota che le migliori selettività si ottengono a 10 A dm⁻², ma si nota anche un andamento per cui le selettività migliorano al diminuire della densità di corrente utilizzata, seguono infatti un andamento contrario a quello dell'emittanza ε_T , in completo accordo con quanto discusso nella prima serie di deposizioni.

Valutando invece l'efficienza η è possibile vedere, come riportato in Figura 7.45, che gli andamenti sono analoghi a quanto mostrato nella prima serie di deposizioni, ovvero l'efficienza aumenta all'aumentare di J favorendo le temperature del bagno più basse.

Se si va a considerare gli spettri di riflessione dei campioni riportati in Figura 7.46, "omologhi" di quelli visti in Figura 7.4, si può notare come gli assorbimenti aumentino progressivamente all'aumentare della densità di corrente portando ad una diminuzione di pendenza nello "scalino" che separa la regione visibile da quella infrarossa. Non ostante il comportamento dei diversi campioni nella regione visibile dello spettro sia simile (infatti visivamente i campioni sono molto simili anche se quelli ottenuti a maggiore densità di corrente presentano una migliore uniformità del deposito) i campioni 200 e 203 mostrano degli assorbimenti molto più intensi lungo tutto lo spettro. Questo comportamento è in completo accordo a quanto già analizzato riguardo all'andamento di α in funzione dei parametri operativi: si vede infatti in Figura 7.42 che tra le deposizioni ottenute a J=19.61 A dm⁻² la maggiore assorbanza si ha in corrispondenza della temperatura di deposizione di 10 °C, seguita dai campioni ottenuti a 20 °C e 15 °C. Allo stesso modo se manteniamo costanti tutti i parametri di deposizione e facciamo variare solamente T vediamo in Figura 7.47 come cambiano gli spettri di riflessione. L'andamento è del tutto analogo a quanto mostrato nella prima serie di campioni, ovvero vediamo come la deposizione a bassa temperatura mostra l'assorbimento più importante e distribuito su tutto lo spettro,

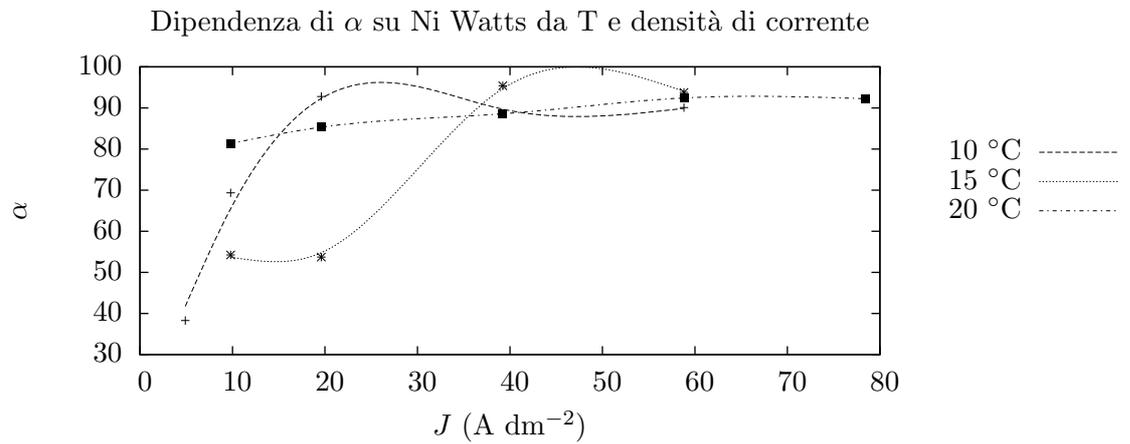


Figura 7.42: Andamento dell'assorbanza α dei vari campioni: in grafico sono riportate le assorbanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

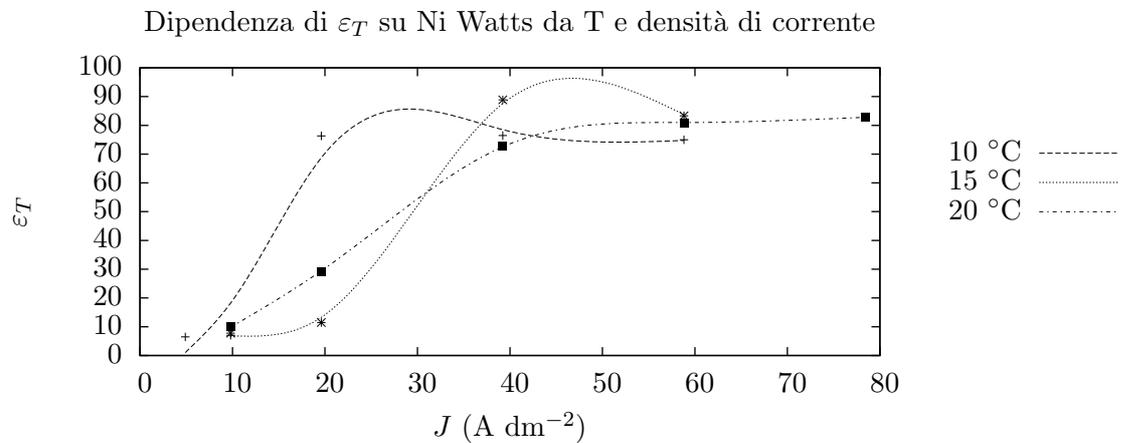


Figura 7.43: Andamento dell'emittanza ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportate le emittanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

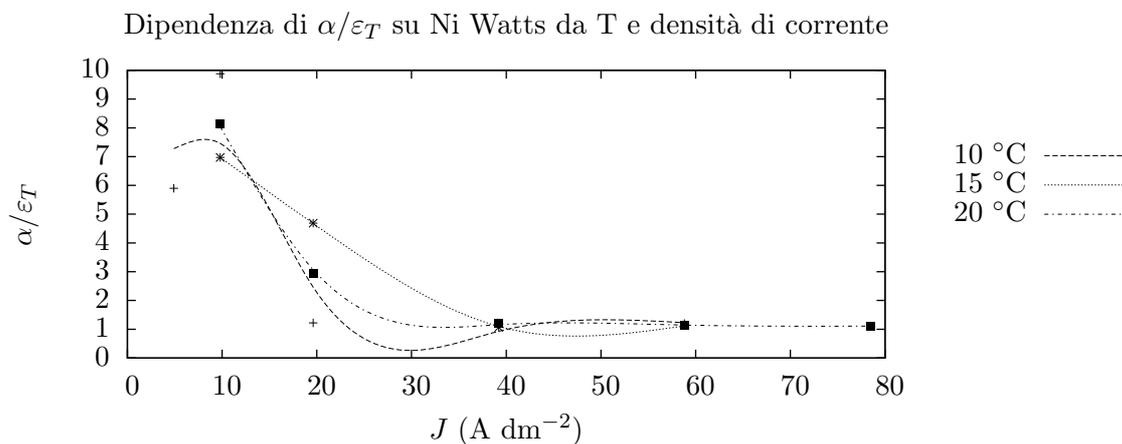


Figura 7.44: Andamento dell'indice di selettività α/ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di selettività del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

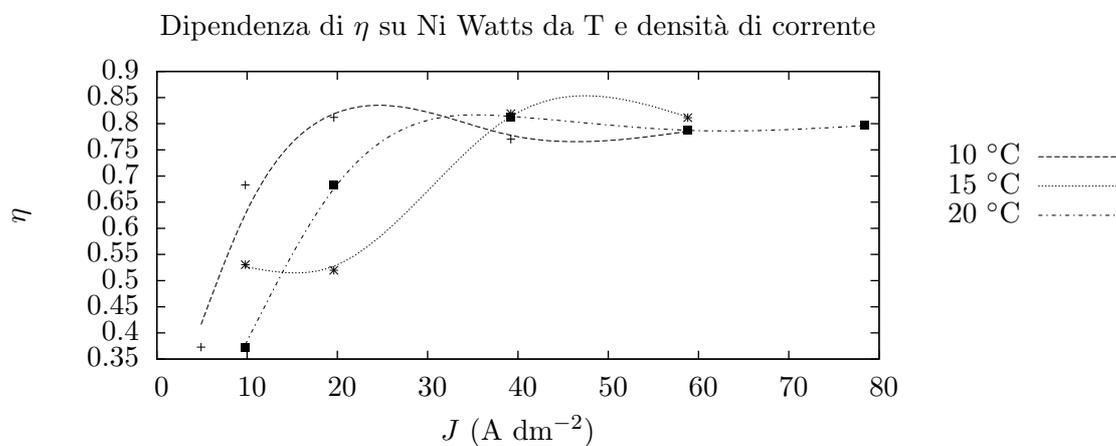


Figura 7.45: Andamento dell'efficienza η dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di η del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

mentre aumentando la temperatura di deposizione vediamo nel campione 199 come aumenta la pendenza dello spettro di assorbimento. Riguardo allo spettro del campione 137 si vede come la forma sia tipica di un riflettore infrarosso: infatti il campione presenta soltanto un annerimento superficiale, mentre è ben visibile lo strato riflettente sottostante.

Allo stesso modo di quanto appena fatto per il substrato di Ni Watts consideriamo i dati ottenuti per le cromature deposte su Cu. Dal grafico riportato in Figura 7.48 si vede come l'assorbanza α mostra un aumento all'aumentare della densità di corrente e della temperatura a cui si effettua la deposizione.

Considerando invece l'andamento dell'emittanza ε_T riportata in Figura 7.49 si nota che l'andamento è del tutto simile a quanto osservato nel precedente caso, ovvero con substrato di Ni Watts. Si nota infatti come ε_T aumenti rapidamente all'aumentare della densità di corrente.

Questi dati influenzano il parametro di selettività come riportato nel grafico di Figura 7.50: si vede come l'andamento dell'indice di selettività aumenti al diminuire della densità di corrente utilizzata, con i migliori risultati ottenuti alla temperatura di 15 °C.

Considerando invece l'efficienza η è possibile vedere, come riportato in Figura 7.51, che l'efficienza aumenta all'aumentare di J . Si può vedere inoltre come per $J > 40 \text{ A dm}^2$ non si abbiano significativi miglioramenti del valore di η per qualsiasi temperatura considerata.

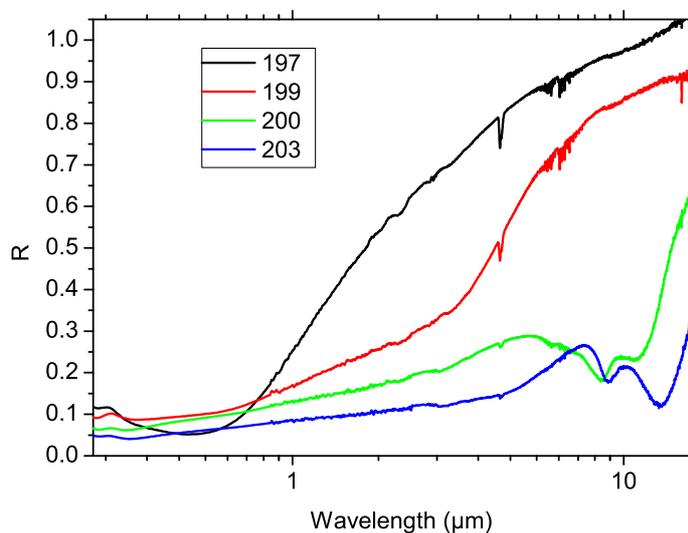


Figura 7.46: Effetto della densità di corrente sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a 20 °C, tempo di deposizione 1' e in assenza di agitazione. La densità di corrente aumenta scendendo lungo i campioni riportati in legenda.

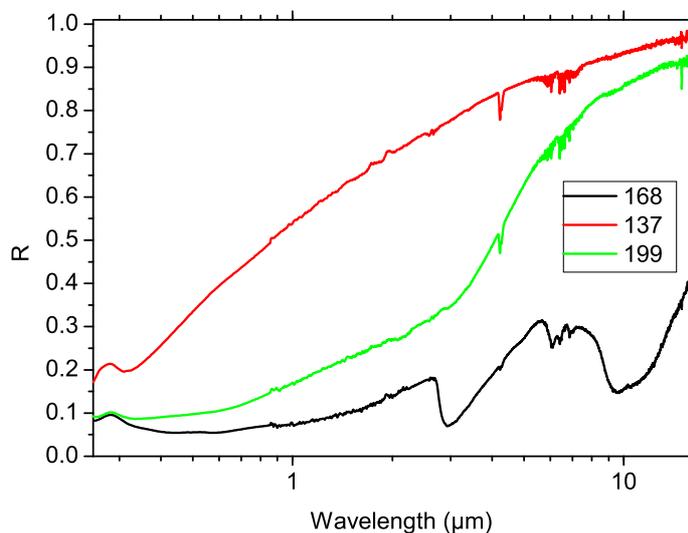


Figura 7.47: Effetto della temperatura di deposizione sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a 19.61 A dm^{-2} , tempo di deposizione 1' e in assenza di agitazione. La temperatura aumenta scendendo lungo i campioni riportati in legenda.

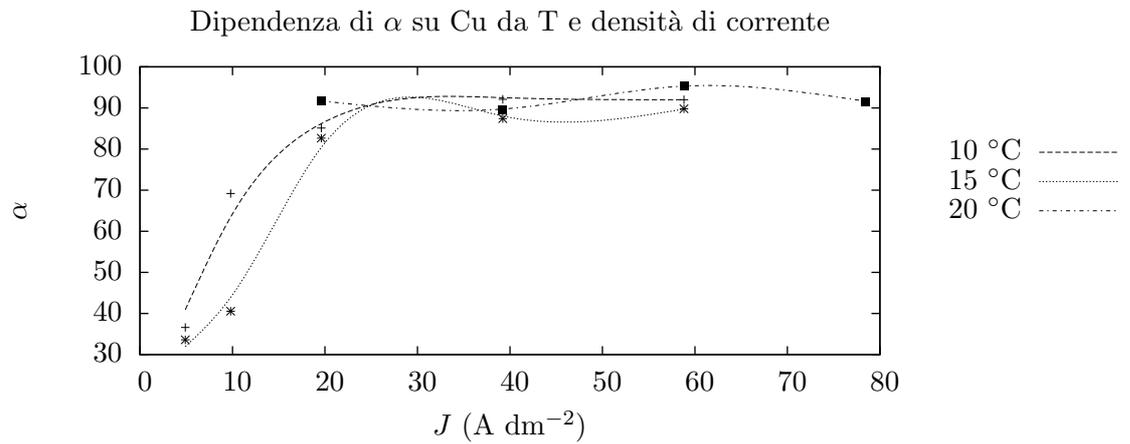


Figura 7.48: Andamento dell'assorbanza α dei vari campioni: in grafico sono riportate le assorbanze del cromo nero depositato su substrato di Cu in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

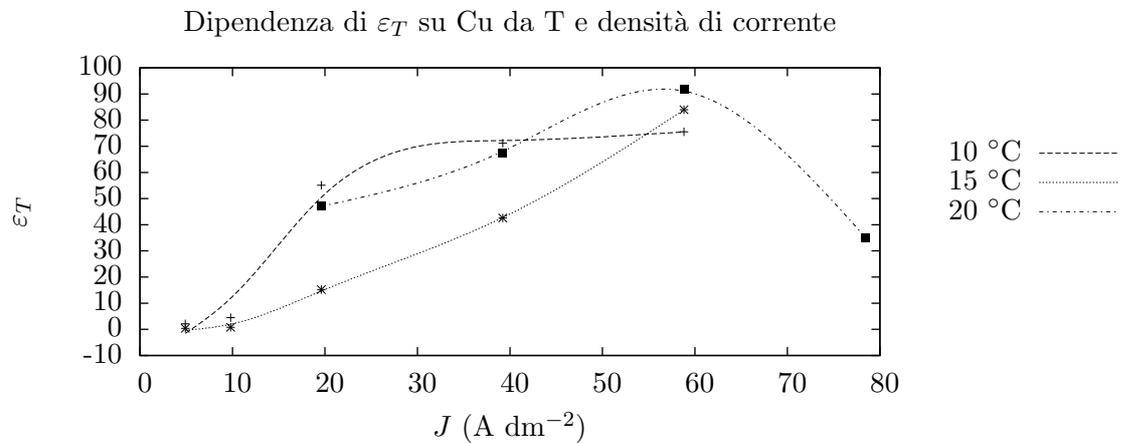


Figura 7.49: Andamento dell'emittanza ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportate le emittanze del cromo nero depositato su substrato di Cu in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

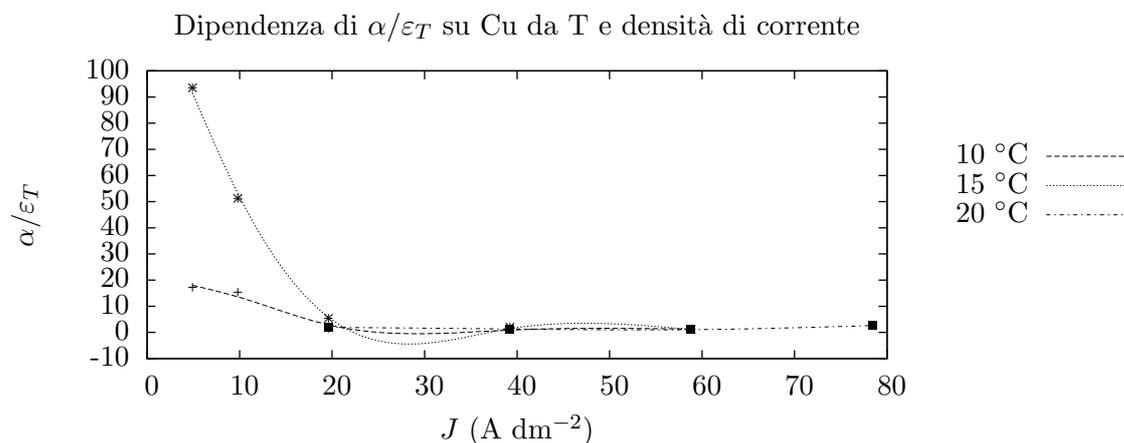


Figura 7.50: Andamento dell'indice di selettività α/ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di selettività del cromo nero depositato su substrato di Cu in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

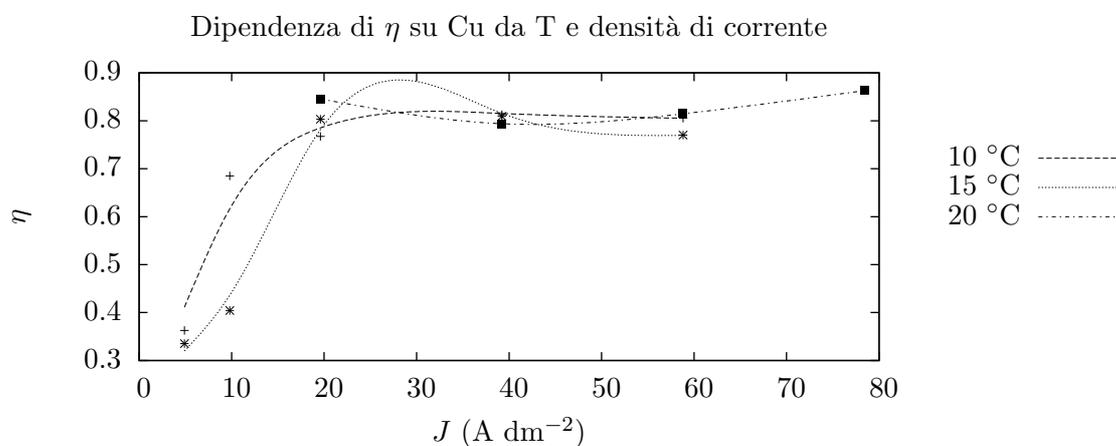


Figura 7.51: Andamento dell'efficienza η dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di η del cromo nero depositato su substrato di Cu in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

7.2.2 Riproducibilità delle deposizioni

Gli andamenti dei parametri ottici considerati sono del tutto analoghi a quanto descritto nella prima serie di deposizioni effettuate. Si vuole pertanto valutare quanto il processo di deposizione possa essere riproducibile: a tale scopo sono state calcolate le medie dei parametri ottici (α e ε_T , degli indici di prestazione (α/ε_T e η) e gli scostamenti da tali valori. Queste informazioni riguardanti le deposizioni su Ni Watts sono riportate in Tabella 7.2, mentre quelle relative alle deposizioni su Cu si trovano in Tabella 7.3.

Per ciascuno dei due substrati considerati le variazioni dei vari parametri presentano dei valori importanti per basse J, mentre vanno diminuendo all'aumentare della densità di corrente a cui è stata effettuata la deposizione. Questo andamento lo si ritrova per ogni temperatura presa in esame del bagno di deposizione. Nello specifico è possibile notare come α segua esattamente questo andamento, mentre ε_T mostri una tendenza un po' più caotica, condizionando quindi anche gli scostamenti dalla media dei parametri di selettività. Questo comportamento di ε_T è sicuramente legato anche all'ampio range spettrale preso in considerazione per il calcolo dell'emittanza, condizione che amplifica le differenze tra gli spettri. Molto più lineare è invece la riduzione degli scostamenti dalla media dell'efficienza all'aumentare di J: si vede quindi come questo parametro sia maggiormente riproducibile proprio per i campioni ottenuti con i parametri operativi per cui è garantita una maggiore efficienza.

T (°C)	Serie	J (A dm ⁻²)														
		4.90	9.80	19.61	39.22	58.82	4.90	9.80	19.61	39.22	58.82	4.90	9.80	19.61	39.22	58.82
		α					$\bar{\alpha}$					$\Delta\alpha\%$				
10	1	73.3	54.0	94.4	87.9	88.9	55.8	61.7	93.6	88.3	89.5	31.4	-12.4	0.8	-0.4	-0.7
	2	38.3	69.4	92.8	88.7	90.1										
15	1		58.5	58.0	87.7	95.2	56.3	55.9	91.6	94.5		3.7	3.8	-4.2	0.7	
	2		54.2	53.7	95.4	93.8										-3.7
20	1	48.6	72.0	78.0	88.2	90.9	76.6	81.7	88.3	91.7	-6.1	-4.5	-0.2	-0.9		
	2		81.3	85.4	88.5	92.5									6.1	4.5
		ε_T					$\bar{\varepsilon}_T$					$\Delta\varepsilon_T\%$				
10	1	15.3	8.5	65.7	76.1	73.9	10.9	7.8	71.0	76.3	74.4	40.4	9.4	-7.5	-0.3	-0.8
	2	6.5	7.0	76.3	76.5	75.0										
15	1		8.0	10.9	42.1	88.3	7.9	11.2	65.5	85.8		1.2	-2.6	-35.7	2.9	
	2		7.8	11.5	88.9	83.3										-1.2
20	1	7.2	8.8	17.9	72.9	77.6	9.3	23.5	72.9	79.2	-6.6	-23.8	-0.1	-2.0		
	2		10.0	29.1	72.9	80.8									6.6	23.8
		α/ε_T					$\bar{\alpha/\varepsilon_T}$					$\Delta(\alpha/\varepsilon_T)\%$				
10	1	4.80	6.37	1.44	1.16	1.20	5.35	8.12	1.33	1.16	1.20	-10.3	-21.6	8.3	0.0	0.0
	2	5.90	9.88	1.22	1.16	1.20										
15	1		7.34	5.34	2.08	1.08	7.15	5.02	1.58	1.10		2.6	6.5	32.1	-2.3	
	2		6.97	4.69	1.07	1.13										-2.6
20	1	6.77	8.22	4.36	1.21	1.17	8.18	3.65	1.21	1.15	0.6	19.5	0.0	1.3		
	2		8.13	2.94	1.21	1.14									-0.6	-19.5
		η					$\bar{\eta}$					$\Delta\eta\%$				
10	1	0.71	0.53	0.84	0.76	0.78	0.54	0.61	0.83	0.77	0.78	31.1	-12.9	1.9	-0.4	-0.6
	2	0.37	0.68	0.81	0.77	0.79										
15	1		0.57	0.56	0.81	0.82	0.55	0.54	0.82	0.81		3.8	4.0	-0.4	0.4	
	2		0.53	0.52	0.82	0.81										-3.8
20	1	0.47	0.71	0.75	0.77	0.79	0.54	0.72	0.79	0.79	30.9	4.9	-2.6	0.2		
	2		0.37	0.68	0.81	0.79									-30.9	-4.9

Tabella 7.2: Riproducibilità delle deposizioni su Ni Watts: in tabella sono indicati i parametri operativi (T e J) per le due serie di deposizioni, i valori dei parametri ottici (α , ε_T , α/ε_T ed η). Inoltre i parametri sopra segnati indicano la media delle due deposizioni, mentre nell'ultima parte della tabella si indicano gli scostamenti percentuali dei parametri ottici ottenuti per le due serie di deposizione dai valori medi.

T (°C)	Serie	J (A dm ⁻²)														
		4.90	9.80	19.61	39.22	58.82	4.90	9.80	19.61	39.22	58.82	4.90	9.80	19.61	39.22	58.82
		α					$\bar{\alpha}$					$\Delta\alpha\%$				
10	1	46.0	49.3	90.8	88.6	90.9	41.3	59.3	88.0	90.3	91.4	11.4	-16.7	3.2	-2.0	-0.6
	2	36.6	69.2	85.1	92.1	92.0						-11.4	16.7	-3.2	2.0	0.6
15	1	85.4	62.8	60.4	94.4	97.3	59.5	51.7	71.5	90.9	93.5	43.5	21.5	-15.6	3.8	4.0
	2	33.6	40.5	82.7	87.4	89.8						-43.5	-21.5	15.6	-3.8	-4.0
20	1	40.0	81.8	86.0	90.2	91.1			88.9	89.9	93.3			-3.3	0.4	-2.4
	2			91.7	89.6	95.5								3.3	-0.4	2.4
		ε_T					$\bar{\varepsilon_T}$					$\Delta\varepsilon_T\%$				
10	1	0.1		60.4	79.1	74.4	1.1		57.7	75.1	75.0	-91.9		4.5	5.2	-0.8
	2	2.1	4.5	55.1	71.2	75.5						91.9		-4.5	-5.2	0.8
15	1	9.4	4.2	17.5	78.6	91.3	4.9	2.5	16.3	60.6	87.7	92.7	68.5	6.9	29.7	4.2
	2	0.4	0.8	15.2	42.6	84.0						-92.7	-68.5	-6.9	-29.7	-4.2
20	1	4.4	9.1	16.3	74.6	76.4			31.7	71.8	84.1			-48.5	5.0	-9.2
	2			47.1	67.5	91.9								48.5	-5.0	9.2
		α/ε_T					$\bar{\alpha/\varepsilon_T}$					$\Delta(\alpha/\varepsilon_T)\%$				
10	1	516.66		1.50	1.12	1.22	266.96		1.52	1.21	1.22	93.5		-1.3	-7.1	0.0
	2	17.26	15.38	1.54	1.29	1.22						-93.5		1.3	7.1	0.0
15	1	9.05	14.87	3.45	1.20	1.07	51.28	33.05	4.44	1.62	1.07	-82.4	-55.0	-22.3	-26.2	0.0
	2	93.52	51.23	5.43	2.05	1.07						82.4	55.0	22.3	26.2	0.0
20	1	9.00	9.04	5.26	1.21	1.19			3.60	1.27	1.11			45.9	-4.7	6.7
	2			1.95	1.33	1.04								-45.9	4.7	-6.7
		η					$\bar{\eta}$					$\Delta\eta\%$				
10	1	0.46	0.50	0.82	0.77	0.80	0.41	0.59	0.79	0.79	0.80	11.8	-16.0	3.1	-3.0	-0.6
	2	0.36	0.69	0.77	0.81	0.81						-11.8	16.0	-3.1	3.0	0.6
15	1	0.84	0.62	0.58	0.82	0.83	0.59	0.51	0.69	0.82	0.80	42.9	21.2	-16.4	0.9	4.0
	2	0.34	0.40	0.80	0.81	0.77						-42.9	-21.2	16.4	-0.9	-4.0
20	1	0.39	0.80	0.83	0.79	0.79			0.84	0.79	0.80			-0.6	-0.3	-1.3
	2			0.85	0.79	0.81								0.6	0.3	1.3

Tabella 7.3: Riproducibilità delle deposizioni su Cu: in tabella sono indicati i parametri operativi (T e J) per le due serie di deposizioni, i valori dei parametri ottici (α , ε_T , α/ε_T ed η). Inoltre i parametri sopra segnati indicano la media delle due deposizioni, mentre nell'ultima parte della tabella si indicano gli scostamenti percentuali dei parametri ottici ottenuti per le due serie di deposizione dai valori medi.

Data la buona riproducibilità delle deposizioni gli andamenti delle caratteristiche ottiche al variare dei parametri operativi considerati in questa seconda serie di deposizioni sono del tutto analoghi a quelli analizzati per la prima serie di deposizioni: per questo motivo tale analisi non si riporta per brevità di esposizione. Comunque tutti i dati relativi alla seconda serie di deposizioni sono presenti in Tabella 7.4.

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε_T	α/ε_T	η
135	Ni Watts	15	7	no	4.90	69.9	24.1	2.91	0.66
136	Ni Watts	15	1	no	9.80	54.2	7.8	6.97	0.53
137	Ni Watts	15	1	no	19.61	53.7	11.5	4.69	0.52
138	Ni Watts	15	1	no	39.22	95.4	88.9	1.07	0.82
139	Ni Watts	15	1	no	58.82	93.8	83.3	1.13	0.81
140	Ni Watts	15	1	sì	58.82	95.4	90.7	1.05	0.82
141	Cu	15	1	no	4.90	33.6	0.4	93.52	0.34
142	Cu	15	6	no	4.90	61.0	15.8	3.85	0.59
143	Cu	15	1	no	9.80	40.5	0.8	51.23	0.40
144	Cu	15	1	no	19.61	82.6	15.2	5.43	0.80
145	Cu	15	1	no	39.22	87.4	42.6	2.05	0.81
146	Cu	15	1	sì	39.22	88.7	39.2	2.27	0.83
147	Cu	15	1	no	58.82	89.8	84.0	1.07	0.77
148	Cu	15	1	sì	58.82	95.6	93.2	1.03	0.81
165	Ni Watts	10	1	no	4.90	38.3	6.5	5.90	0.37
166	Ni Watts	10	6	no	4.90	83.6	29.8	2.81	0.79
167	Ni Watts	10	1	no	9.80	69.4	7.0	9.88	0.68
168	Ni Watts	10	1	no	19.61	92.8	76.3	1.22	0.81
169	Ni Watts	10	1	no	39.22	88.7	76.5	1.16	0.77
170	Ni Watts	10	1	sì	39.22	88.4	72.9	1.21	0.77
171	Ni Watts	10	1	no	58.82	90.1	75.0	1.20	0.79
172	Ni Watts	10	1	sì	58.82	90.0	75.6	1.19	0.79
173	Cu	10	1	no	4.90	36.6	2.1	17.26	0.36
174	Cu	10	6	no	4.90	70.0	18.8	3.73	0.67
175	Cu	10	1	no	9.80	69.2	4.5	15.38	0.69
176	Cu	10	1	no	19.61	85.1	55.1	1.54	0.77
177	Cu	10	1	no	39.22	92.1	71.2	1.29	0.81
178	Cu	10	1	sì	39.22	90.3	72.0	1.25	0.79
179	Cu	10	1	no	58.82	92.0	75.5	1.22	0.81
180	Cu	10	1	sì	58.82	91.1	75.5	1.21	0.80
197	Ni Watts	20	1	no	9.80	81.3	10.0	8.13	0.80
198	Ni Watts	20	6	no	9.80	88.1	49.6	1.78	0.81

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε_T	α/ε_T	η
199	Ni Watts	20	1	no	19.61	85.4	29.1	2.94	0.81
200	Ni Watts	20	1	no	39.22	88.5	72.9	1.21	0.77
201	Ni Watts	20	1	sì	39.22	89.2	70.7	1.26	0.78
202	Ni Watts	20	2	no	39.22	93.9	86.6	1.08	0.81
203	Ni Watts	20	1	no	58.82	92.5	80.8	1.14	0.80
204	Ni Watts	20	1	sì	58.82	92.3	80.0	1.15	0.80
213	Ni Watts	20	2	no	58.82	95.0	91.2	1.04	0.81
214	Ni Watts	20	1	no	78.43	92.2	82.8	1.11	0.80
205	Cu	20	6	no	9.80	94.5	68.9	1.37	0.84
206	Cu	20	1	no	19.61	91.7	47.1	1.95	0.85
207	Cu	20	1	no	39.22	89.6	67.5	1.33	0.79
208	Cu	20	1	sì	39.22	88.2	64.2	1.37	0.78
209	Cu	20	2	no	39.22	92.9	81.1	1.14	0.81
210	Cu	20	1	no	58.82	95.4	91.9	1.04	0.81
211	Cu	20	2	no	58.82	92.1	81.9	1.12	0.80
212	Cu	20	1	no	78.43	91.6	34.9	2.62	0.86

Tabella 7.4: Parametri di deposizione, caratteristiche ottiche ed efficienza dei campioni ottenuti con il trattamento di cromatura (composizione 1, seconda serie di deposizione).

Si riportano in Figura 7.52 gli spettri dei campioni che mostrano le migliori selettività mentre in Figura 7.52 sono riportati gli spettri dei campioni che mostrano le migliori η .

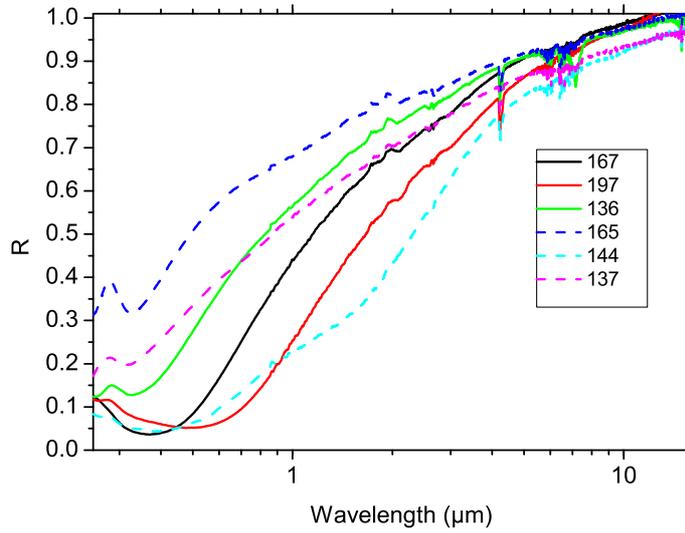


Figura 7.52: Spettri dei campioni che mostrano le migliori selettività. I campioni sono disposti in legenda in ordine di selettività decrescente.

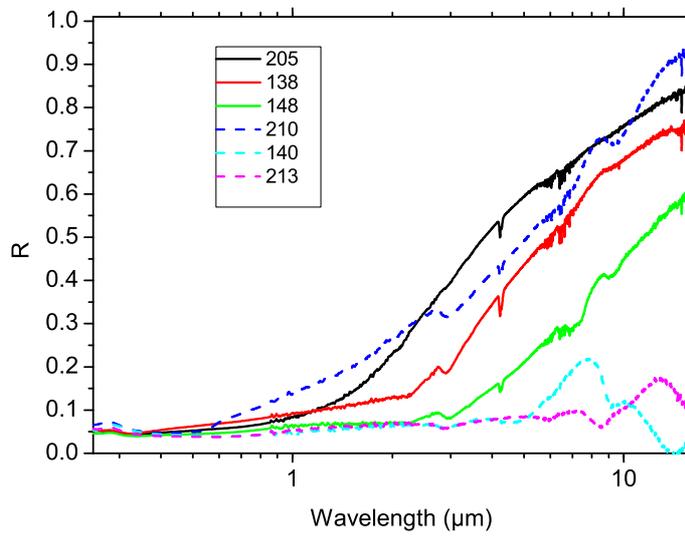


Figura 7.53: Spettri dei campioni che mostrano le migliori efficienze. I campioni sono disposti in legenda in ordine di η decrescente.

7.3 Composizione 2

In questa sezione è stato indagato il comportamento di un bagno galvanico in cui è presente soltanto il $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ad una concentrazione di 266 g l^{-1} . I problemi relativi alla stabilità in soluzione dello ione Cr^{+3} elencati nel Capitolo 6 sono superati in questa configurazione grazie all'utilizzo dell'anodo in grafite e al mantenimento del pH al valore naturale del bagno, ovvero inferiore a 0. I parametri operativi presi in considerazione sono soltanto densità di corrente, temperatura del bagno di deposizione e substrato.

7.3.1 Densità di corrente e temperatura

Dall'analisi degli strati di cromo nero depositi su Ni Watts l'andamento dell'assorbanza α , riportata in Figura 7.54, presenta un generale aumento all'aumentare della densità di corrente a cui si effettua la deposizione. Estendendo per questa composizione il campo di indagine a densità di corrente fino a 140 A dm^{-2} e a temperature fino a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, si vede come l'aumento di α con la densità di corrente sia pressoché monotono. Infatti le deposizioni effettuate alle diverse T presentano α che crescono con J fino ad un plateau che si attesta a valori attorno $85 \div 90\%$ di assorbanza. All'aumentare della temperatura il plateau viene raggiunto a J via via inferiori. Unica eccezione è presentata dalla deposizione avvenuta a $T=15 \text{ }^\circ\text{C}$: infatti a tale temperatura sono associati gli assorbimenti più bassi. Considerando invece l'andamento dell'emittanza ε_T riportata in Figura 7.55 notiamo come questa aumenti rapidamente all'aumentare della densità di corrente. Gli aumenti riportati dall'emittanza sono anche in questo caso in proporzione maggiori rispetto a quelli ottenuti dall'assorbanza all'aumentare di J. Le emittanze dei campioni ottenuti per temperature di deposizione di 15 e $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sono generalmente inferiori a quelle ottenute dai campioni depositi alle altre temperature.

Questo andamento delle deposizioni ottenute a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (buona assorbanza ma emittanza inferiore al resto dei campioni) fa sì che le selettività di questa serie di campioni siano le migliori. Comunque tutti i parametri di selettività seguono l'andamento riportato in Figura 7.56, ovvero diminuiscono all'aumentare di J, cioè un andamento inverso a quello mostrato da ε_T .

Poiché in η il contributo fondamentale è costituito da α queste due grandezze avranno un andamento simile (Figura 7.57), dove la migliore efficienza è ottenuta a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $J=120 \text{ A dm}^{-2}$, ma già a partire da densità di corrente di 60 A dm^{-2} si ottengono η molto vicine a questo valore.

Gli spettri di riflessione dei campioni più rappresentativi sono riportati in Figura 7.58: gli assorbimenti aumentano progressivamente all'aumentare della densità di corrente portando ad un red shift dello "scalino" che separa la regione visibile da quella infrarossa. Gli spettri riportati in Figura 7.59 sono ottenuti invece mantenendo costante la densità di corrente e facendo variare

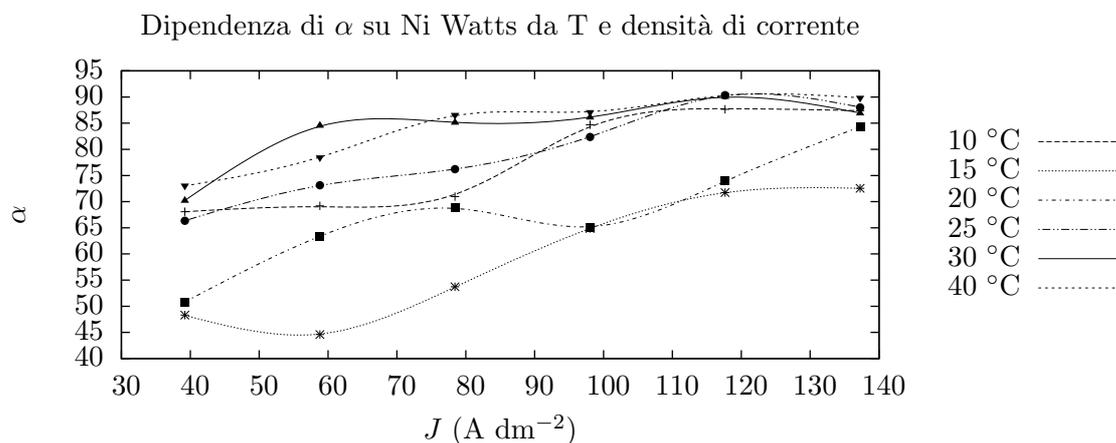


Figura 7.54: Andamento dell'assorbanza α dei vari campioni: in grafico sono riportate le assorbanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

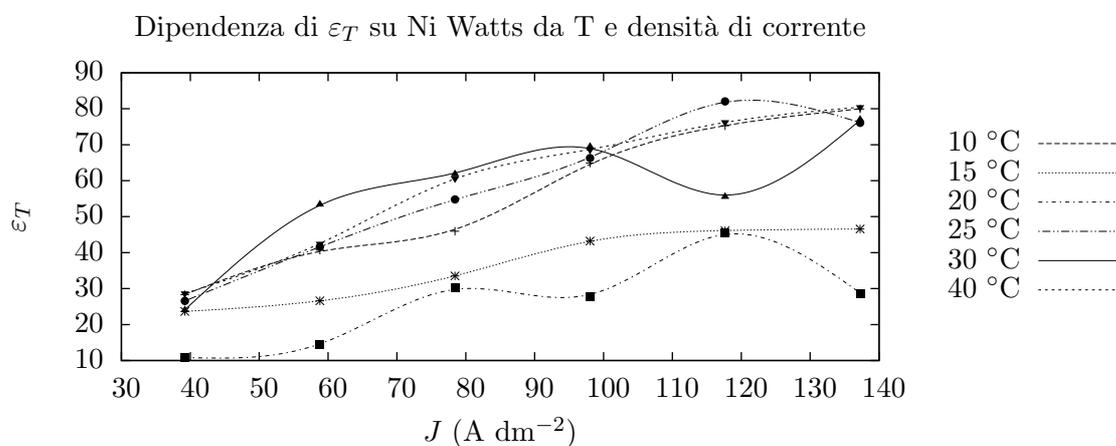


Figura 7.55: Andamento dell'emittanza ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportate le emittanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

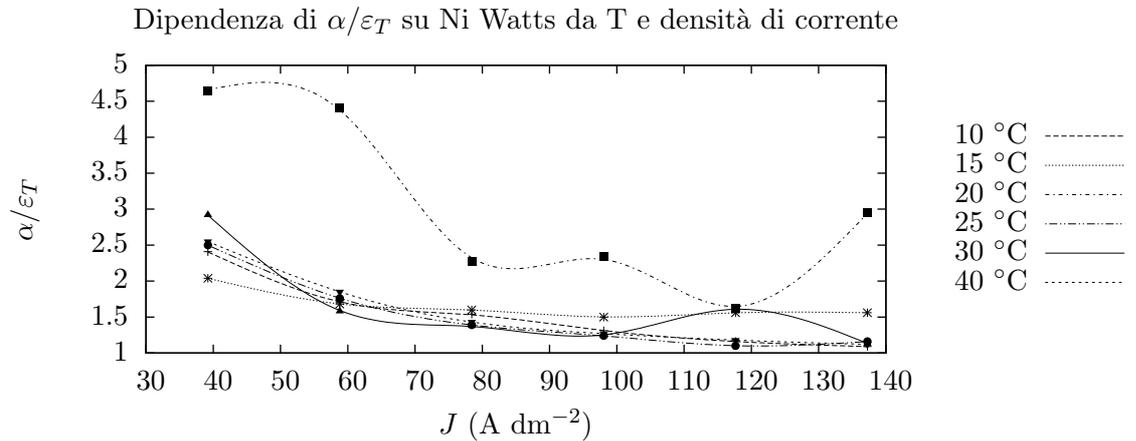


Figura 7.56: Andamento dell'indice di selettività α/ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di selettività del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

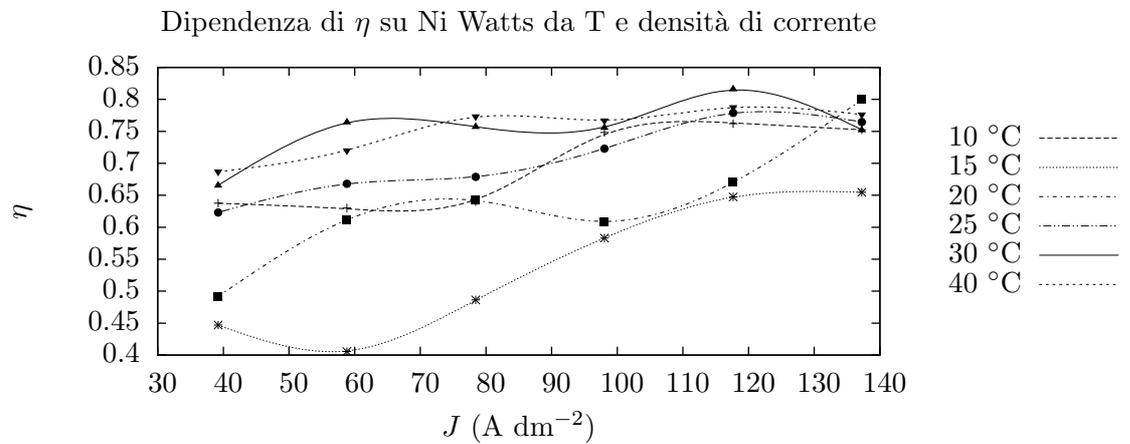


Figura 7.57: Andamento dell'efficienza η dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di η del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

la temperatura del bagno di deposizione. Generalmente gli assorbimenti aumentano all'aumentare della temperatura di deposizione.

La stessa analisi ripetuta per le cromature deposte su Ni Wood mostra, come riportato in grafico Figura 7.60, un aumento dell'assorbanza α all'aumentare della temperatura a cui si effettua la deposizione. La densità di corrente non sembra stavolta influenzare particolarmente α . L'andamento dell'emittanza ε_T riportata in Figura 7.61 è del tutto simile a quanto osservato nel precedente caso, ovvero con substrato di Ni Watts. Si nota infatti come ε_T aumenti rapidamente all'aumentare della densità di corrente.

Il parametro di selettività riportato in Figura 7.62 mostra un andamento più caotico rispetto a quanto visto per i campioni con substrato Ni Watts, ma comunque la tendenza è la stessa, ovvero la selettività diminuisce all'aumentare della densità di corrente.

L'efficienza η ha un andamento quasi indipendente dalla densità di corrente, mentre aumenta all'aumentare della temperatura (Figura 7.63). Questo perché probabilmente si sta analizzando una zona di densità di corrente in cui η è già nel plateau, mentre la zona della sua crescita si trova a J inferiori.

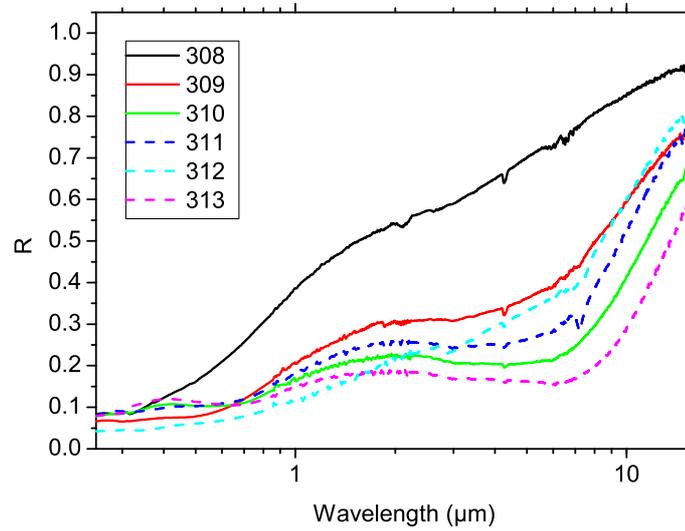


Figura 7.58: Effetto della densità di corrente sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo di deposizione $1'$ e in assenza di agitazione. La densità di corrente aumenta scendendo lungo i campioni riportati in legenda.

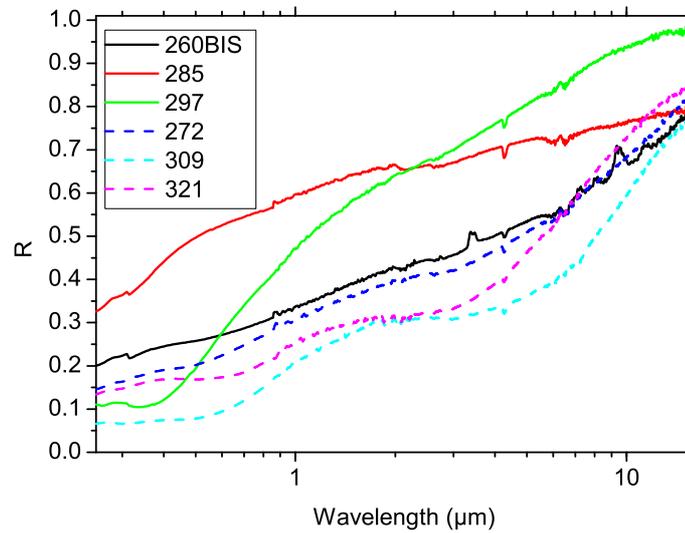


Figura 7.59: Effetto della temperatura di deposizione sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a 58.82 A dm^{-2} , tempo di deposizione $1'$ e in assenza di agitazione. La temperatura aumenta scendendo lungo i campioni riportati in legenda.

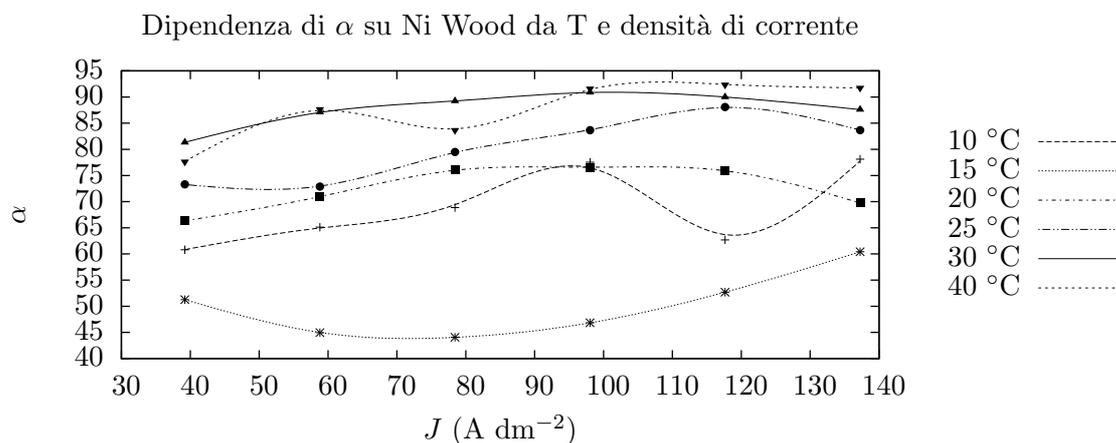


Figura 7.60: Andamento dell'assorbanza α dei vari campioni: in grafico sono riportate le assorbanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

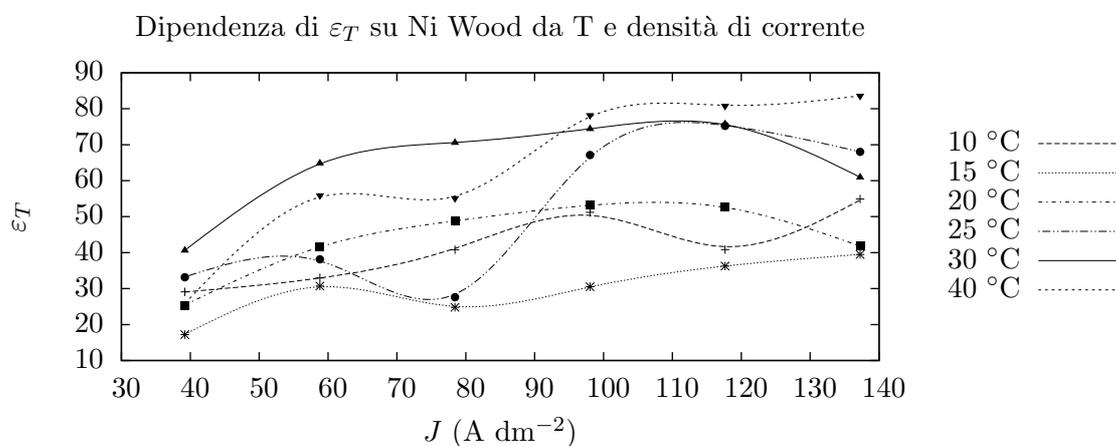


Figura 7.61: Andamento dell'emittanza ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportate le emittanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

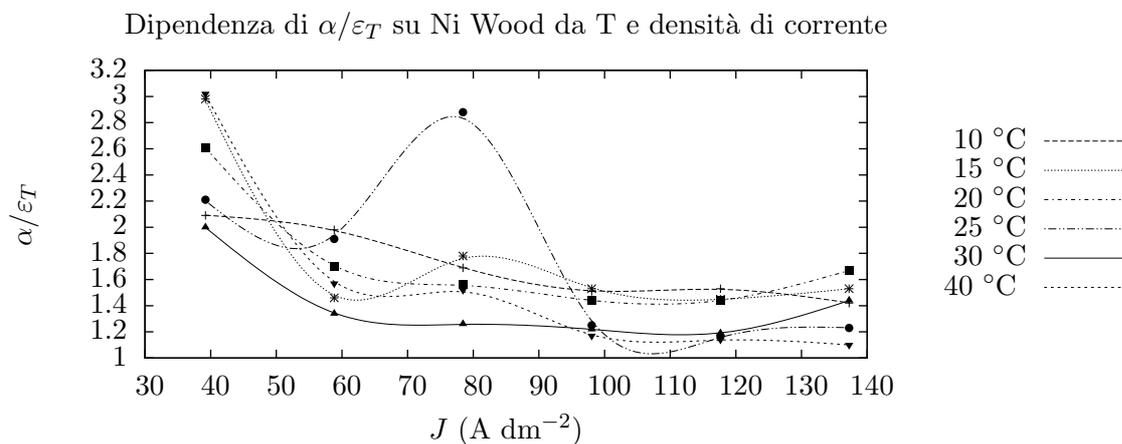


Figura 7.62: Andamento dell'indice di selettività α/ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di selettività del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

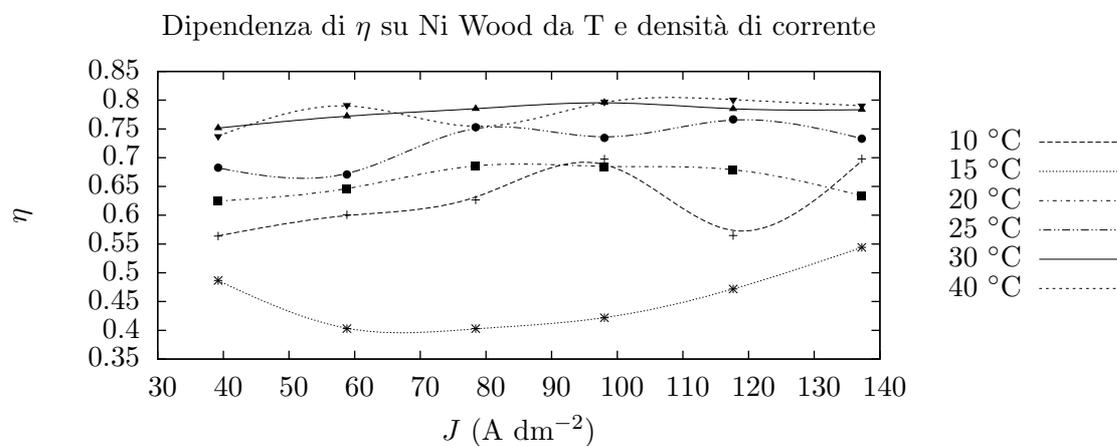


Figura 7.63: Andamento dell'efficienza η dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di η del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

7.3.2 Substrato

Dal confronto delle prestazioni ottiche dei campioni ottenuti effettuando la deposizione su substrati di Ni Watts e Ni Wood si nota che l'utilizzo di quest'ultimo substrato piuttosto che Ni Watts porta ad un aumento di α . Questo guadagno generalmente diminuisce all'aumentare di J , come riportato in Figura 7.64, portando anche, per J elevate, a dei valori negativi. $\Delta\varepsilon_T$ non sembra seguire un andamento correlabile ai parametri operativi (Figura 7.65).

Come risultato di questi due aspetti si ha che la selettività sembra non essere particolarmente influenzata dal cambio di substrato: infatti, come si può notare dai valori riportati in Figura 7.66 non si hanno delle variazioni significative. L'eccezione a questa valutazione è costituita dalle deposizioni alla temperatura di 20 °C: infatti in tale caso si ha un notevole peggioramento delle prestazioni passando da Ni Watts a Ni Wood come substrato. Un andamento un po' caotico è rappresentato dai $\Delta\eta$ riportati in Figura 7.67, ma da cui si può comunque evincere un leggero miglioramento dell'efficienza a basse J utilizzando Ni Wood come substrato, ed estrapolare una tendenza alla diminuzione di questo miglioramento al crescere della densità di corrente, fino ad ottenere degli effetti controproducenti nei casi delle deposizioni ottenute a più bassa temperatura.

Quanto descritto fin'ora si può valutare anche dagli spettri riportati in Figura 7.68 dove è possibile vedere come il substrato in Ni Wood comporti un aumento dell'assorbimento per lunghezze d'onda maggiori di 1 μm .

Tutti i dati riportati nei succitati grafici sono presenti in Tabella 7.5. In Figura 7.69 si possono confrontare gli spettri dei campioni che mostrano le migliori selettività, mentre in Figura 7.70 quelli che mostrano le migliori efficienze.

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε_T	α/ε_T	η
259BIS	Ni Watts	10	1	no	39.22	68.1	28.3	2.41	0.64
260BIS	Ni Watts	10	1	no	58.82	69.2	40.7	1.70	0.63
261BIS	Ni Watts	10	1	no	78.43	71.0	45.9	1.54	0.64
262BIS	Ni Watts	10	1	no	98.04	84.7	64.9	1.31	0.75
263	Ni Watts	10	1	no	117.65	87.6	75.3	1.16	0.76
264	Ni Watts	10	1	no	137.25	87.4	79.9	1.09	0.75
265	Ni Wood	10	1	no	39.22	60.8	29.1	2.09	0.56
266	Ni Wood	10	1	no	58.82	65.1	33.0	1.98	0.60
267	Ni Wood	10	1	no	78.43	68.9	40.8	1.69	0.63
268	Ni Wood	10	1	no	98.04	77.5	51.2	1.51	0.70
269	Ni Wood	10	1	no	137.25	78.1	54.9	1.42	0.70
270	Ni Wood	10	1	no	117.65	62.7	40.8	1.53	0.56

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε_T	α/ε_T	η
271	Ni Watts	25	1	no	39.22	66.4	26.6	2.50	0.62
272	Ni Watts	25	1	no	58.82	73.1	41.6	1.76	0.67
273	Ni Watts	25	1	no	78.43	76.2	54.8	1.39	0.68
274	Ni Watts	25	1	no	98.04	82.4	66.3	1.24	0.72
275	Ni Watts	25	1	no	117.65	90.4	82.0	1.10	0.78
276	Ni Watts	25	1	no	137.25	88.0	76.1	1.16	0.76
277	Ni Wood	25	1	no	39.22	73.3	33.1	2.21	0.68
278	Ni Wood	25	1	no	58.82	72.9	38.2	1.91	0.67
279	Ni Wood	25	1	no	78.43	79.5	27.6	2.88	0.75
280	Ni Wood	25	1	no	98.04	83.7	67.2	1.25	0.73
281	Ni Wood	25	1	no	117.65	88.1	75.2	1.17	0.77
282	Ni Wood	25	1	no	137.25	83.6	68.0	1.23	0.73
283	Ni Wood	25	5	no	78.43	95.7	95.5	1.00	0.81
284	Ni Watts	15	1	no	39.22	48.3	23.7	2.04	0.45
285	Ni Watts	15	1	no	58.82	44.6	26.6	1.68	0.41
286	Ni Watts	15	1	no	78.43	53.7	33.5	1.60	0.49
287	Ni Watts	15	1	no	98.04	64.9	43.2	1.50	0.58
288	Ni Watts	15	1	no	117.65	71.7	46.1	1.56	0.65
289	Ni Watts	15	1	no	137.25	72.5	46.6	1.56	0.65
290	Ni Wood	15	1	no	39.22	51.3	17.2	2.98	0.49
291	Ni Wood	15	1	no	58.82	45.0	30.7	1.46	0.40
292	Ni Wood	15	1	no	78.43	44.1	24.8	1.78	0.40
293	Ni Wood	15	1	no	98.04	46.8	30.5	1.53	0.42
294	Ni Wood	15	1	no	117.65	52.7	36.3	1.45	0.47
295	Ni Wood	15	1	no	137.25	60.4	39.5	1.53	0.54
296	Ni Watts	20	1	no	39.22	50.8	10.9	4.65	0.49
297	Ni Watts	20	1	no	58.82	63.4	14.4	4.41	0.61
298	Ni Watts	20	1	no	78.43	68.8	30.2	2.28	0.64
299	Ni Watts	20	1	no	98.04	65.0	27.8	2.34	0.61
300	Ni Watts	20	1	no	117.65	73.9	45.5	1.62	0.67
301	Ni Watts	20	1	no	137.25	84.3	28.6	2.95	0.80
302	Ni Wood	20	1	no	39.22	66.3	25.4	2.61	0.62
303	Ni Wood	20	1	no	58.82	70.9	41.6	1.70	0.65
304	Ni Wood	20	1	no	78.43	76.1	48.8	1.56	0.69
305	Ni Wood	20	1	no	98.04	76.5	53.1	1.44	0.68
306	Ni Wood	20	1	no	117.65	76.0	52.6	1.44	0.68
307	Ni Wood	20	1	no	137.25	69.7	41.8	1.67	0.63

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε_T	α/ε_T	η
308	Ni Watts	30	1	no	39.22	70.2	24.0	2.92	0.67
309	Ni Watts	30	1	no	58.82	84.5	53.4	1.58	0.76
310	Ni Watts	30	1	no	98.04	86.1	69.4	1.24	0.76
311	Ni Watts	30	1	no	78.43	85.1	61.8	1.38	0.76
312	Ni Watts	30	1	no	117.65	90.0	55.5	1.62	0.82
313	Ni Watts	30	1	no	137.25	86.9	77.0	1.13	0.75
314	Ni Wood	30	1	no	39.22	81.3	40.6	2.00	0.75
315	Ni Wood	30	1	no	58.82	87.1	64.8	1.34	0.77
316	Ni Wood	30	1	no	78.43	89.2	70.5	1.26	0.78
317	Ni Wood	30	1	no	98.04	90.9	74.4	1.22	0.80
318	Ni Wood	30	1	no	117.65	90.0	75.7	1.19	0.78
319	Ni Wood	30	1	no	137.25	87.6	60.9	1.44	0.78
320	Ni Watts	40	1	no	39.22	73.0	28.6	2.55	0.69
321	Ni Watts	40	1	no	58.82	78.4	42.4	1.85	0.72
322	Ni Watts	40	1	no	78.43	86.5	60.6	1.43	0.77
323	Ni Watts	40	1	no	98.04	87.1	68.6	1.27	0.77
324	Ni Watts	40	1	no	117.65	90.3	76.2	1.18	0.79
325	Ni Watts	40	1	no	137.25	89.8	80.4	1.12	0.78
326	Ni Wood	40	1	no	39.22	77.6	25.7	3.02	0.74
327	Ni Wood	40	1	no	58.82	87.6	55.9	1.57	0.79
328	Ni Wood	40	1	no	78.43	83.7	55.1	1.52	0.75
329	Ni Wood	40	1	no	98.04	91.6	78.2	1.17	0.80
330	Ni Wood	40	1	no	117.65	92.3	80.8	1.14	0.80
331	Ni Wood	40	1	no	137.25	91.7	83.6	1.10	0.79

Tabella 7.5: Parametri di deposizione, caratteristiche ottiche ed efficienza dei campioni ottenuti con il trattamento di cromatura (composizione 2).

Quindi, riepilogando, le migliori efficienze si ottengono all'aumentare della temperatura del bagno di deposizione, mentre la dipendenza dalla densità di corrente si verifica soltanto per $J < 60$ A dm⁻² per le deposizioni effettuate su Ni Watts e per $J < 40$ A dm⁻² per le deposizioni effettuate su Ni Wood: è quindi inutile aumentare la densità di corrente per cercare di aumentare l'efficienza. In entrambi i substrati considerati le peggiori efficienze sono rappresentate dalle cromature ottenute alle temperature di 15 e 20 °C.

Da queste deposizioni si capisce chiaramente il ruolo svolto dalle sostanze che vanno sotto il generico nome di "catalizzatori": infatti le deposizioni ottenute senza il loro utilizzo possiedono delle η inferiori a quelle ottenibili

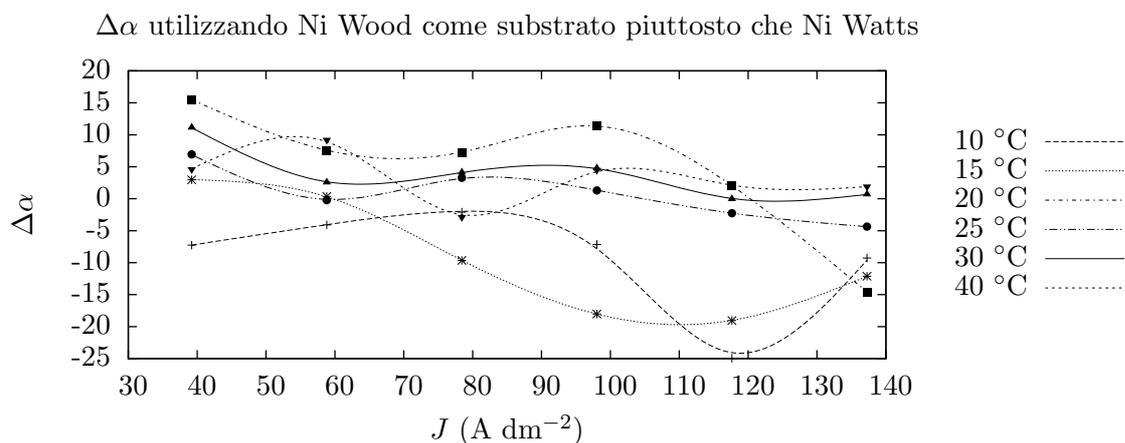


Figura 7.64: Variazione di α tra i campioni ottenuti utilizzando Ni Wood come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

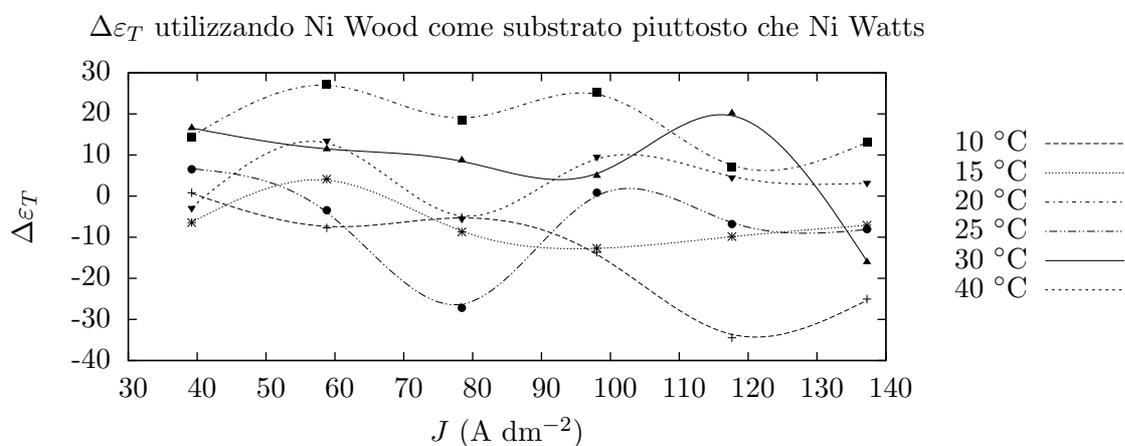


Figura 7.65: Variazione di ε_T tra i campioni ottenuti utilizzando Ni Wood come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

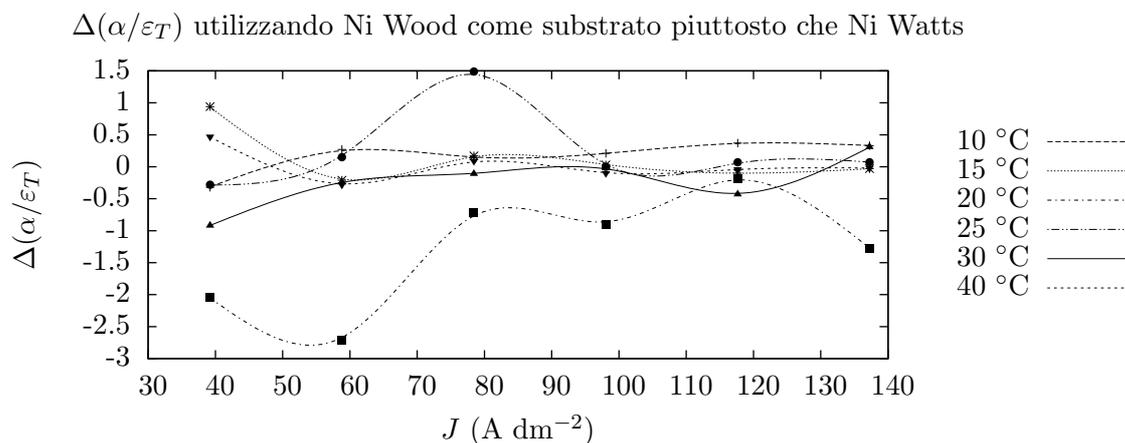


Figura 7.66: Variazione di α/ε_T tra i campioni ottenuti utilizzando Ni Wood come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

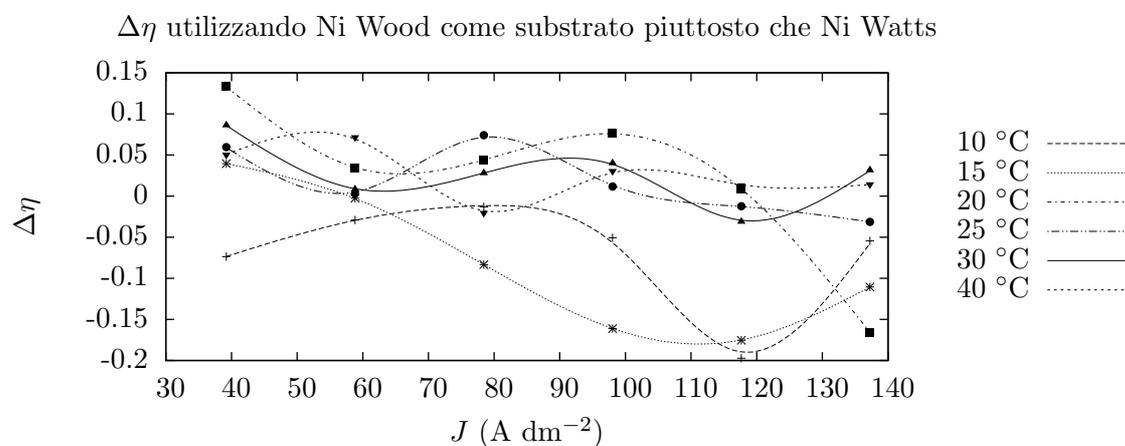


Figura 7.67: Variazione di η tra i campioni ottenuti utilizzando Ni Wood come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

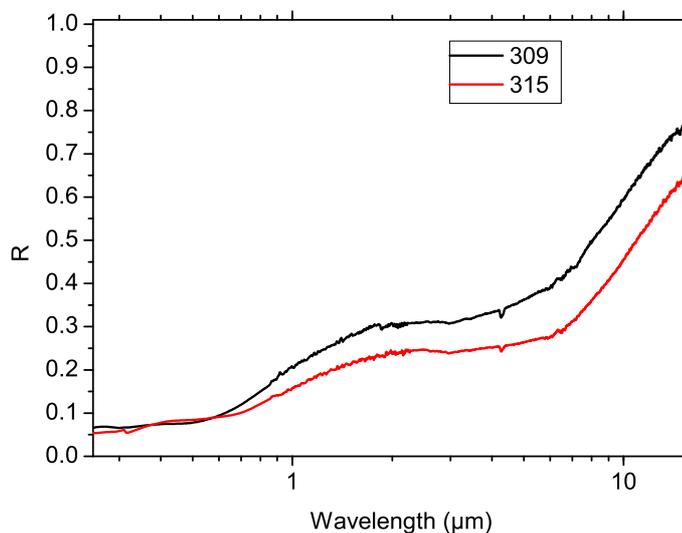


Figura 7.68: Effetto del substrato sullo spettro dei campioni ottenuti. I campioni sono stati ottenuti a 30 °C e 58.82 A dm^{-2} , tempo di deposizione 1' e in assenza di agitazione del bagno. In nero è riportato lo spettro del campione con substrato di Ni Watts e in rosso quello con substrato di Ni Wood.

quando i catalizzatori vengono impiegati. Inoltre, con questa composizione, per ottenere efficienze comparabili ai risultati ottenuti nelle precedenti sezioni (pur non raggiungendoli), è necessario utilizzare densità di corrente nettamente superiori, con conseguente notevole consumo di energia. I depositi ottenuti con l'utilizzo dei catalizzatori risultano essere di migliore qualità. Questa verifica si accorda perfettamente con quanto detto nella sezione 7.1: l'assenza di complessanti quali l'acido esafluorosilicico e lo ione fosfato rende più difficoltoso l'attraversamento dello strato catodico polarizzato da parte dello ione Cr^{3+} . Infatti è stato verificato come, in assenza di catalizzatori, per ottenere deposizioni di qualità comparabile sia necessario spingersi a densità di corrente decisamente superiori rispetto al caso di deposizioni da bagni galvanici in cui sono presenti. Inoltre, come effetto collaterale all'aumento della densità di corrente, si ha l'aumento della differenza di potenziale agli elettrodi, favorendo in tal caso l'evoluzione di idrogeno al catodo: in queste condizioni, ed anche a causa dell'elevata concentrazione in soluzione dello ione idronio, questa sarà la reazione di riduzione predominante. Ciò porta una serie di effetti negativi, primo fra tutti il notevole spreco energetico legato ad una reazione che per i fini in esame è una reazione collaterale. Da non sottovalutare è anche l'effetto Joule legato al passaggio di una corrente elevata: infatti in questi casi estremi diventa difficoltoso il controllo della temperatura del bagno di deposizione, a causa dell'elevata quantità di calore che deve essere smaltita.

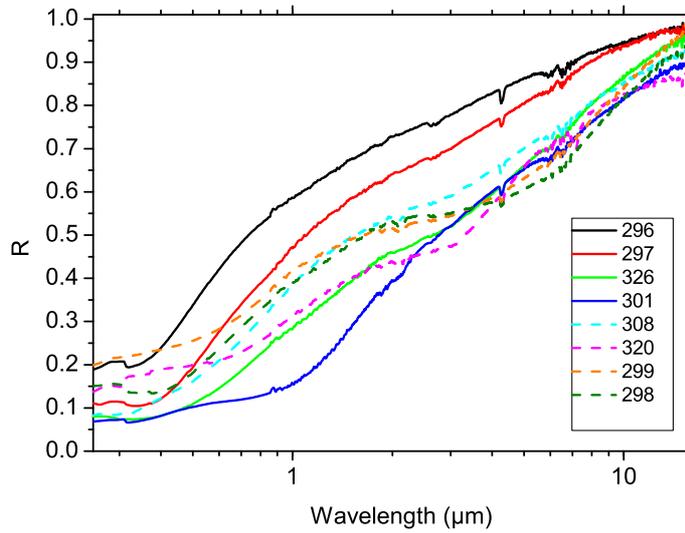


Figura 7.69: Spettri dei campioni che mostrano le migliori selettività. I campioni sono disposti in legenda in ordine di selettività decrescente.

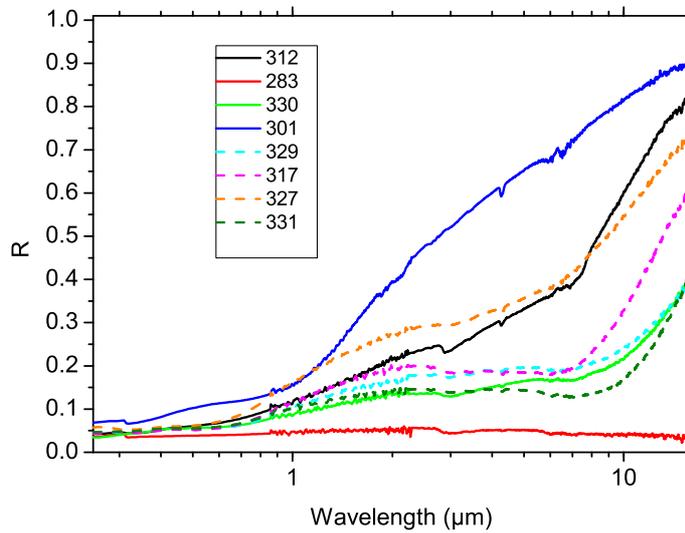


Figura 7.70: Spettri dei campioni che mostrano le migliori efficienze. I campioni sono disposti in legenda in ordine di η decrescente.

7.4 Composizione 3

Viste le conclusioni della precedente sezione (7.3) sull'importanza dell'utilizzo dei catalizzatori e avendone avuta una conferma sperimentale, si è eseguita una ulteriore serie di prove utilizzando un nuovo bagno galvanico.

La composizione del bagno presa in considerazione è molto simile a quella utilizzata nella sezione 7.1: il costituente base del bagno di cromatura rimane $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ad una concentrazione di 266 g l^{-1} , come additivi è stato utilizzato acido fluorosilicico H_2SiF_6 10 g l^{-1} , NaH_2PO_4 4 g l^{-1} , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15 g l^{-1} . Oltre a questi catalizzatori è stato introdotto anche NaF in concentrazione di 21 g l^{-1} . Lo ione fluoruro infatti favorisce l'attraversamento da parte del Cr^{3+} dello strato catodico polarizzato [8]. L'anodo utilizzato è sempre in grafite.

In analogia al precedente modo di operare, sono stati cromati numerosi campioni variando gli stessi parametri operativi, ovvero densità di corrente, temperatura, substrato e tempo di deposizione.

7.4.1 Densità di corrente e temperatura

Gli strati di cromo nero depositi su Ni Watts esibiscono dei valori di assorbanza α che sono riportati in Figura 7.71: il comportamento di questi strati è molto interessante. Prendendo in considerazione ognuna delle diverse temperature a cui sono state eseguite le deposizioni, si vede che presentano un massimo di assorbanza che si attesta sempre attorno al 90%. La cosa che varia è la densità di corrente a cui si raggiunge tale massimo. Alla temperatura di $10 \text{ }^\circ\text{C}$ il massimo viene raggiunto a basse densità di corrente, mentre poi aumentando la J si ha una diminuzione dell'assorbanza. Via via che si aumenta la temperatura di deposizione il massimo di α viene raggiunto a J sempre maggiori fino al caso limite della deposizione ottenuta a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, in cui la α massima si ottiene alla J massima indagata, ovvero 98 A dm^{-2} .

Il comportamento dell'emittanza ε_T riportata in Figura 7.72 è dato invece da una crescita con la densità di corrente fino al raggiungimento di una zona quasi stazionaria. Il raggiungimento di tale plateau si ha per densità di corrente tanto più basse quanto più bassa è la temperatura del bagno di deposizione. Questi andamenti non sono tutto sommato molto differenti da quelli ottenuti nelle sezioni 7.1 e 7.2, anche se stavolta sembrano ancor più accentuati.

Questi andamenti si ripercuotono quindi sul parametro di selettività mostrato in Figura 7.73: come già visto nei precedenti casi, le migliori α/ε_T si ottengono a basse densità di corrente, mentre poi si ha un rapido calo fino ad attestarsi su un valore tra 2 e 3 all'aumentare di J per qualsiasi T considerata.

Da un punto di vista delle efficienze il grafico di Figura 7.74 illustra come l'andamento di η sia del tutto analogo a quello di α , ma aumentando

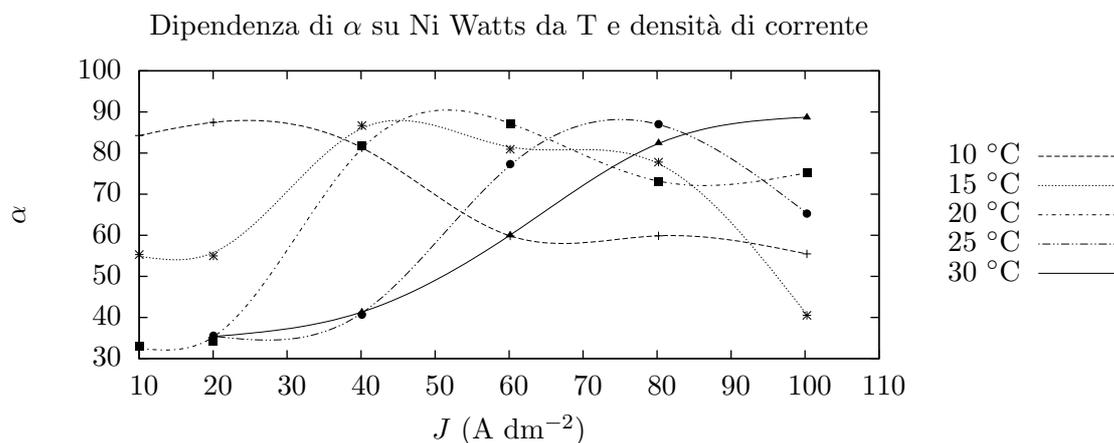


Figura 7.71: Andamento dell'assorbanza α dei vari campioni: in grafico sono riportate le assorbanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

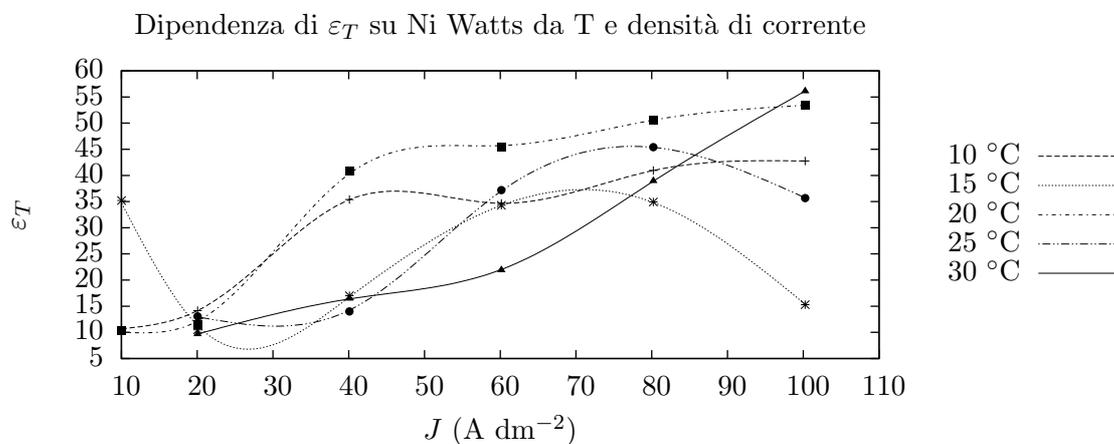


Figura 7.72: Andamento dell'emittanza ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportate le emittanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

J le efficienze vanno diminuendo poiché aumenta la dispersione energetica dovuta a ε_T . Per esempio la deposizione effettuata alla temperatura di 10 °C mostra $\eta \approx 0.85$ già a $J=20 \text{ A dm}^{-2}$. È quindi preferibile, per porsi nei migliori casi di efficienza, operare a basse temperature e basse densità di corrente.

Gli spettri di riflessione dei campioni ottenuti al variare di J sono riportati in Figura 7.75: all'aumentare di J lo spettro mostra un aumento dell'assorbimento nell'intervallo del visibile e della riflessione nella regione infrarossa assumendo la forma tipica dell'assorbitore selettivo alla densità di corrente di 40 A dm^{-2} . Aumentando ulteriormente la J lo scalino tipico dell'assorbitore selettivo mostrato dallo spettro diminuisce di pendenza. Infatti, alla temperatura considerata di 15 °C, per basse J si ha soltanto la cromatura lucida. Aumentando la densità di corrente si ottengono cromature nere con i migliori risultati ai parametri sopra esposti, mentre spostandosi a J ancora più elevate si ottengono nuovamente cromature lucide. Quest'ultimo fenomeno è probabilmente dovuto al copioso sviluppo di idrogeno che non permette la delicata adesione del cromo nero al substrato. Mantenendo costanti tutti i parametri di deposizione e facendo variare solamente T si vede in Figura 7.76 come cambiano gli spettri di riflessione. Le condizioni utilizzate per ottenere i primi tre campioni riportati in legenda permettono di ottenere cromature nere, dove l'optimum è dato dal secondo campione. All'aumentare della temperatura la forma degli spettri peggiora notevolmente e non si ha più la deposizione nera a causa soprattutto della cattiva adesione degli strati depositi.

Ancora una volta, come già fatto in precedenza, si ripete la stessa analisi eseguita sulle cromature deposte su Ni Watts anche su quelle ottenute con Ni Wood utilizzato come substrato. Il comportamento di tali campioni è identico a quanto presentato per i campioni omologhi ottenuti su Ni Watts. Si vede infatti come i massimi delle assorbanze si trovino a basse densità di corrente e si spostino a J maggiori all'aumentare della T di deposizione (Figura 7.77). Anche ε_T mostra un andamento identico (Figura 7.78): si individua sempre una crescita dell'emittanza all'aumentare della J, anche se il plateau e il suo raggiungimento in funzione della temperatura di deposizione è più velato rispetto al precedente caso.

Questi andamenti influenzano il parametro di selettività mostrato in Figura 7.79 che presenta un comportamento simile a quanto visto per la deposizione su Ni Watts, ovvero la selettività diminuisce all'aumentare della J di deposizione. Ancora una volta si vede come le migliori selettività si ottengono a basse densità di corrente e basse temperature. Anche il comportamento di η è del tutto analogo (Figura 7.80): ogni temperatura di deposizione mostra un massimo di efficienza legato alla densità di corrente, ovvero maggiore è T e maggiore è J a cui si raggiunge il massimo.

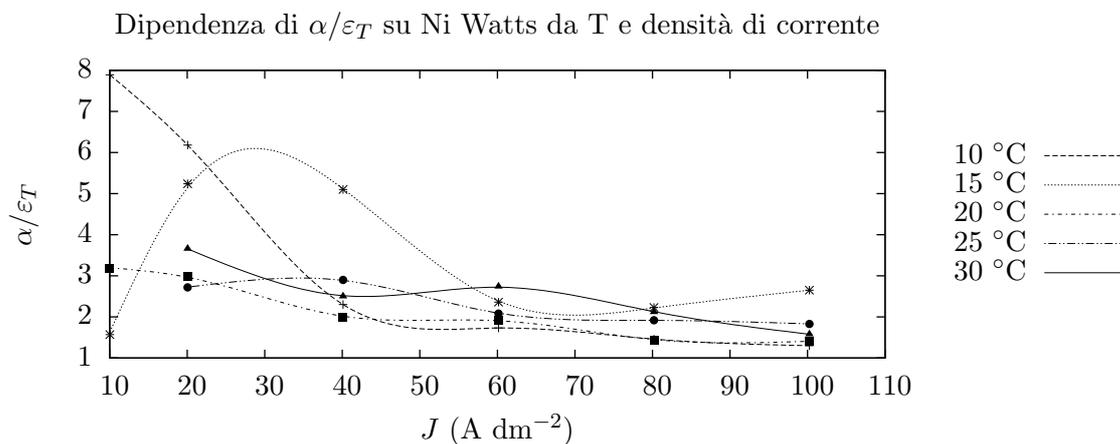


Figura 7.73: Andamento dell'indice di selettività α/ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di selettività del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

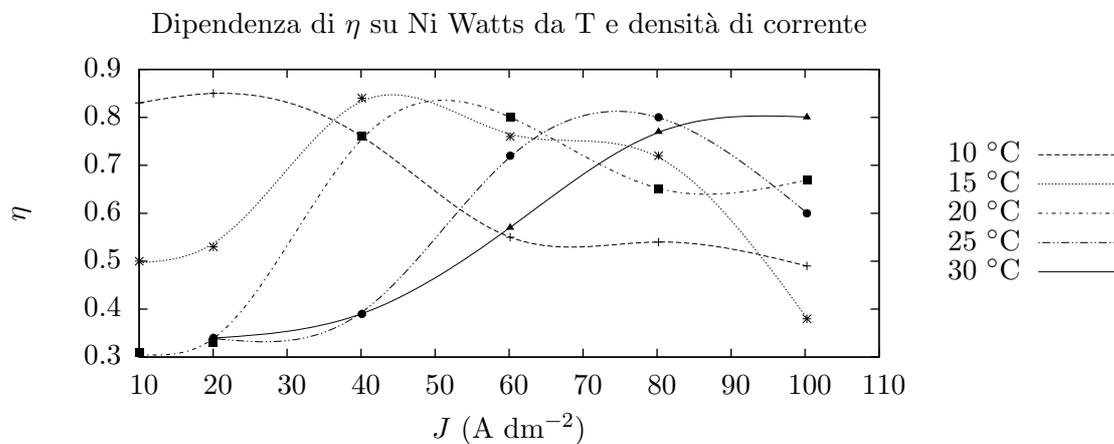


Figura 7.74: Andamento dell'efficienza η dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di η del cromo nero depositato su substrato di Ni Watts in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

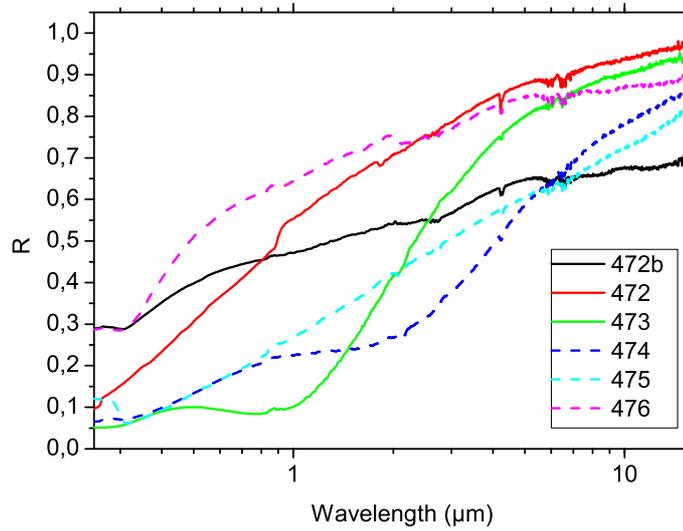


Figura 7.75: Effetto della densità di corrente sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a 15 °C, tempo di deposizione 1' e in assenza di agitazione. La densità di corrente aumenta scendendo lungo i campioni riportati in legenda.

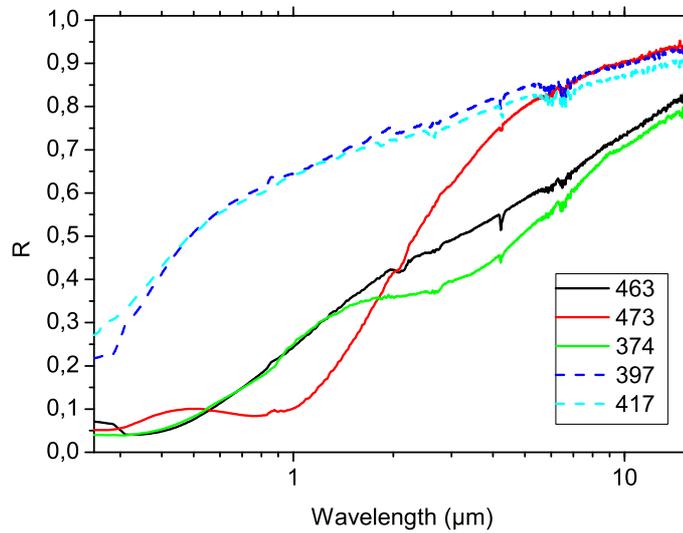


Figura 7.76: Effetto della temperatura di deposizione sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a 40.10 A dm⁻², tempo di deposizione 1' e in assenza di agitazione. La temperatura aumenta scendendo lungo i campioni riportati in legenda.

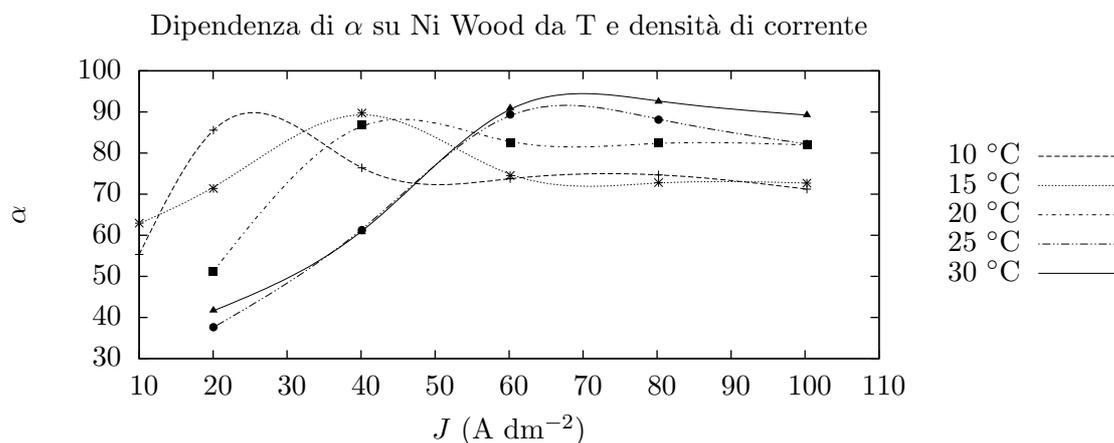


Figura 7.77: Andamento dell'assorbanza α dei vari campioni: in grafico sono riportate le assorbanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

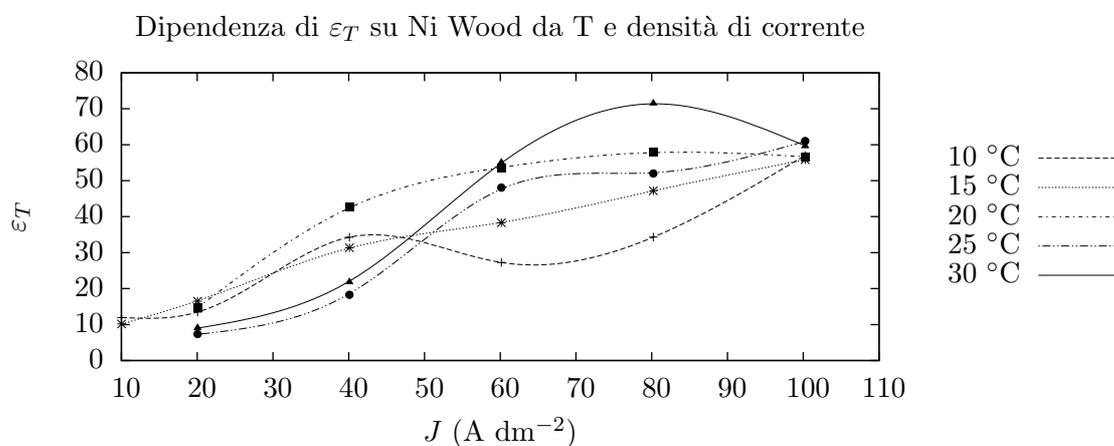


Figura 7.78: Andamento dell'emittanza ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportate le emittanze del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

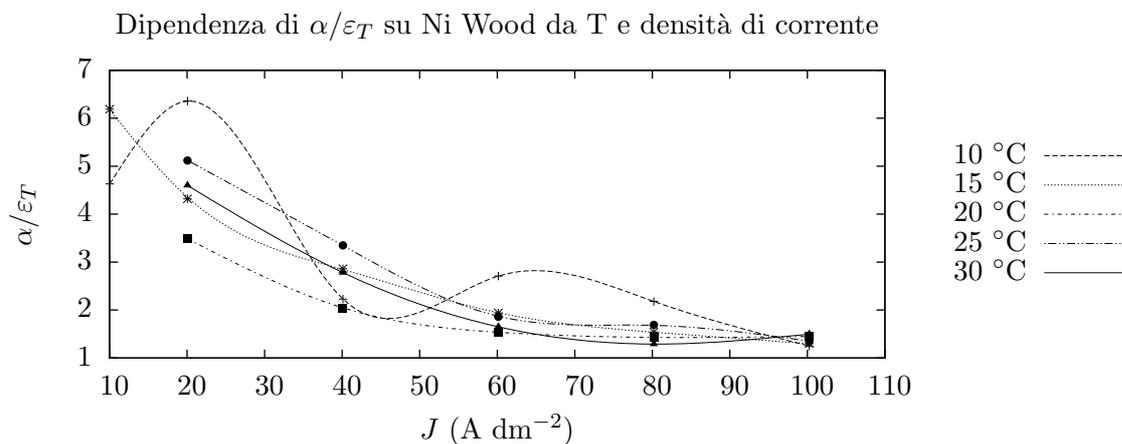


Figura 7.79: Andamento dell'indice di selettività α/ε_T dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di selettività del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

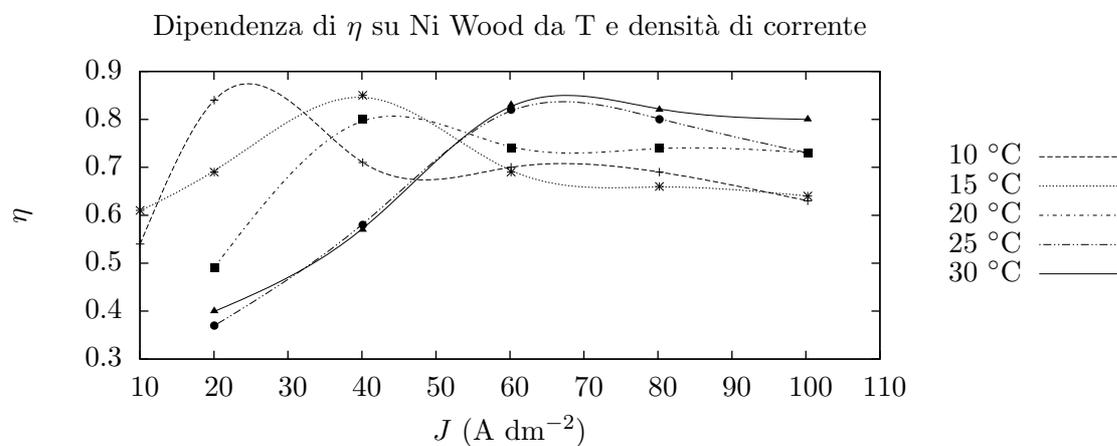


Figura 7.80: Andamento dell'efficienza η dei vari campioni: in grafico sono riportati i valori di η del cromo nero depositato su substrato di Ni Wood in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

7.4.2 Tempo di deposizione

Si vede che generalmente, per entrambi i substrati, si ha un peggioramento della selettività all'aumentare del tempo di deposizione (Figura 7.81, 7.82): questo è dovuto al notevole aumento di ε_T .

Le efficienze invece, mostrano dei miglioramenti importanti per l'aumento del tempo di deposizione da 0.5' a 1', in corrispondenza dei picchi di efficienza mostrati nella precedente sezione. Il tempo di deposizione si comporta quindi favorevolmente da un punto di vista dell'efficienza soltanto se la deposizione avviene già nelle migliori condizioni operative di temperatura e densità di corrente. Un ulteriore aumento del tempo di deposizione porta ad un nuovo peggioramento dell'efficienza: questo è l'esempio dei campioni 467 e 467d riportati in Tabella 7.6, per cui un ulteriore aumento del tempo di deposizione peggiora le caratteristiche ottiche. Tale andamento è in accordo a quanto descritto in sezione 7.1.3.

Queste considerazioni si possono verificare anche valutando gli spettri riportati in Figura 7.85: si nota infatti come l'aumento del tempo di deposizione comporti un generalizzato aumento dell'assorbimento nella zona visibile dello spettro.

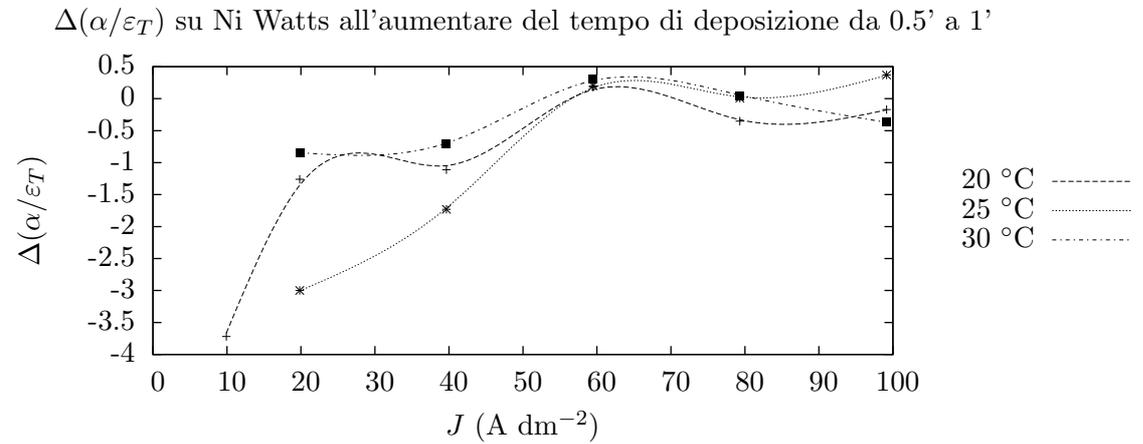


Figura 7.81: Variazione di α/ε_T tra i campioni all'aumentare del tempo di deposizione da 0.5' a 1'. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

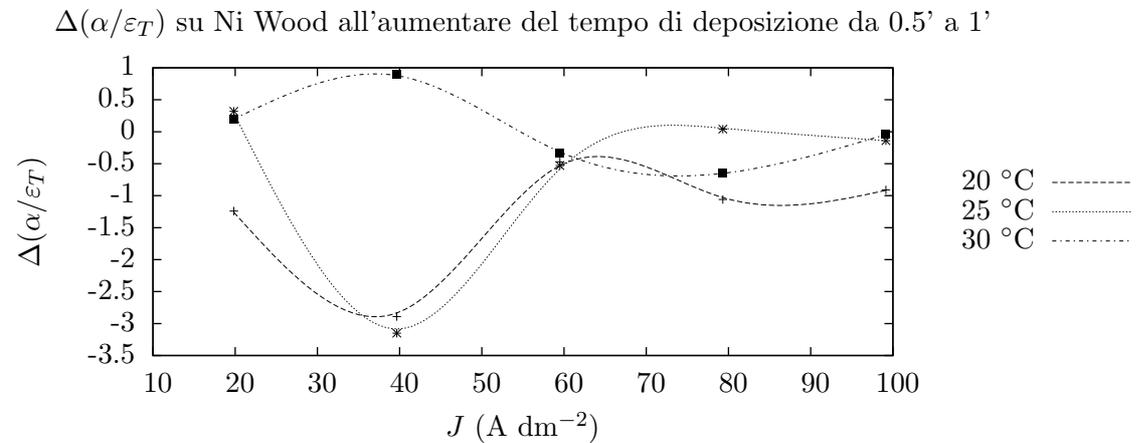


Figura 7.82: Variazione di α/ε_T tra i campioni all'aumentare del tempo di deposizione da 0.5' a 1'. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Wood. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

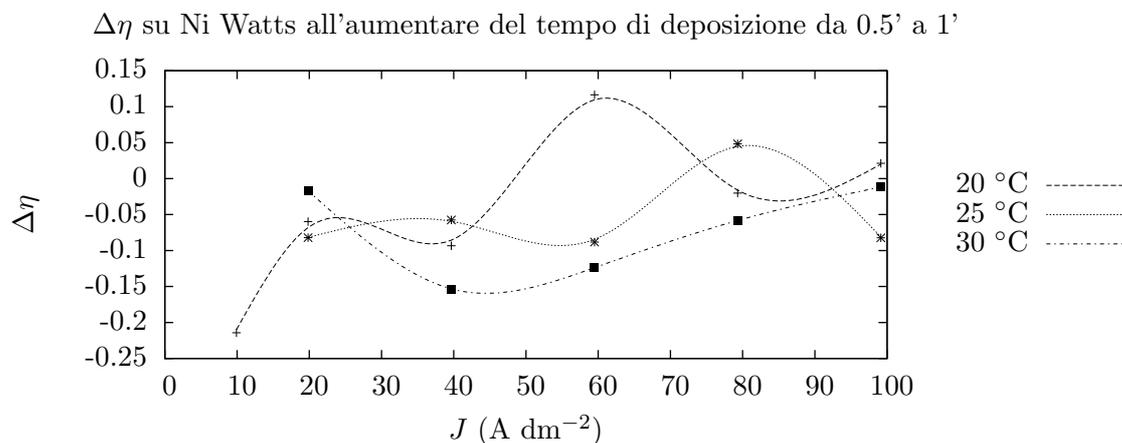


Figura 7.83: Variazione di η tra i campioni all'aumentare del tempo di deposizione da 0.5' a 1'. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

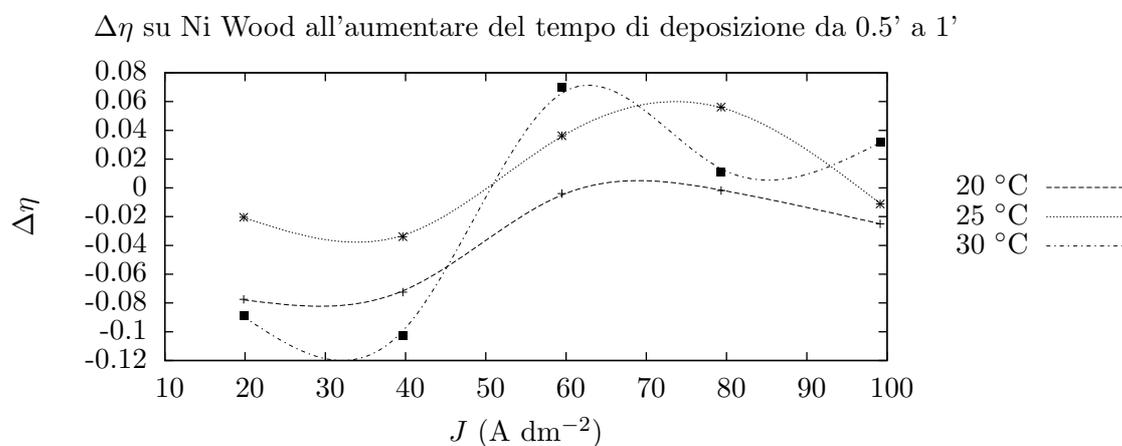


Figura 7.84: Variazione di η tra i campioni all'aumentare del tempo di deposizione da 0.5' a 1'. Le cromature sono state effettuate su substrato di Ni Wood. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

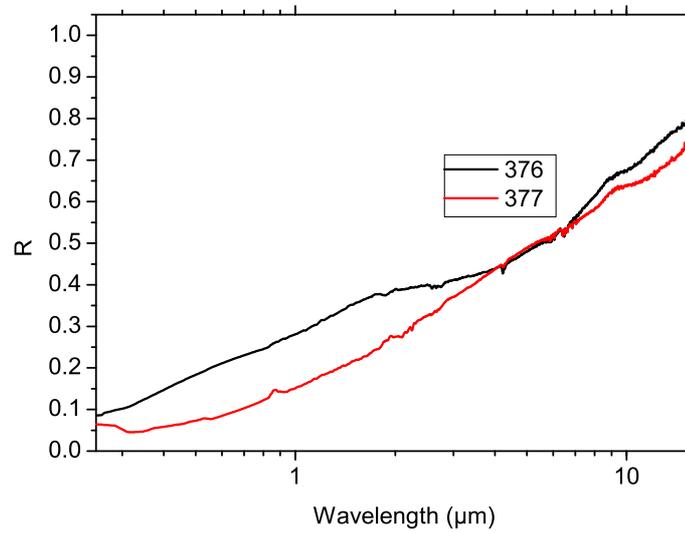


Figura 7.85: Effetto del tempo di deposizione sullo spettro dei campioni ottenuti su substrato di Ni Watts a 20 °C, 60.15 A dm^{-2} e in assenza di agitazione del bagno. In nero è riportato lo spettro del campione ottenuto con tempo di deposizione 0.5' e in rosso quello con tempo di deposizione 1'.

7.4.3 Substrato

L'utilizzo di substrati di Ni Wood piuttosto che Ni Watts non comporta particolari miglioramenti da un punto di vista delle selettività (Figura 7.86). La variazione delle efficienze η invece è pressoché nulla nelle condizioni operative alle quali si ottengono le deposizioni migliori. Si vede quindi che non si ottiene nessun miglioramento dalla variazione del substrato.

Quanto descritto fin'ora si può valutare anche dagli spettri riportati in Figura 7.88 dove è possibile vedere come il substrato in Ni Wood comporti un red shift dello scalino di transizione nella zona di separazione tra spettro visibile e infrarosso. Questo spostamento non modifica sostanzialmente l'efficienza dell'assorbitore: la zona ad alto assorbimento viene estesa infatti in un range spettrale in cui sia lo spettro solare che lo spettro di emissione del corpo nero sono poco energetici.

Tutti i dati riportati nei succitati grafici sono presenti in Tabella 7.6.

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε	α/ε	η
462	Ni Watts	10	1	no	20.05	87.5	14.2	6.18	0.85
462b	Ni Watts	10	1	no	10.02	64.3	6.0	10.72	0.63
462c	Ni Watts	10	3	no	10.02	84.3	10.7	7.89	0.83
463	Ni Watts	10	1	no	40.10	81.3	35.4	2.30	0.76
464	Ni Watts	10	1	no	60.15	59.8	34.7	1.73	0.55
465	Ni Watts	10	1	no	80.20	59.9	41.0	1.46	0.54
466	Ni Watts	10	1	no	100.25	55.5	42.7	1.30	0.49
467	Ni Wood	10	1	no	20.05	85.6	13.5	6.36	0.84
467b	Ni Wood	10	1	no	10.02	60.6	10.0	6.05	0.59
467c	Ni Wood	10	3	no	10.02	55.4	12.0	4.63	0.54
467d	Ni Wood	10	3	no	20.05	87.1	35.6	2.45	0.82
468	Ni Wood	10	1	no	40.10	76.4	34.3	2.23	0.71
469	Ni Wood	10	1	no	60.15	73.8	27.3	2.71	0.70
470	Ni Wood	10	1	no	80.20	74.7	34.3	2.18	0.69
471	Ni Wood	10	1	no	100.25	71.2	57.0	1.25	0.63
472	Ni Watts	15	1	no	20.05	55.0	10.5	5.24	0.53
472b	Ni Watts	15	1	no	10.02	55.3	35.2	1.57	0.50
473	Ni Watts	15	1	no	40.10	86.7	17.0	5.10	0.84
474	Ni Watts	15	1	no	60.15	80.9	34.3	2.36	0.76
475	Ni Watts	15	1	no	80.20	77.8	34.9	2.23	0.72
476	Ni Watts	15	1	no	100.25	40.5	15.3	2.65	0.38
477	Ni Wood	15	1	no	20.05	71.4	16.5	4.32	0.69
477b	Ni Wood	15	1	no	10.02	62.9	10.2	6.19	0.61
478	Ni Wood	15	1	no	40.10	89.7	31.4	2.86	0.85

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε	α/ε	η
479	Ni Wood	15	1	no	60.15	74.5	38.3	1.94	0.69
480	Ni Wood	15	1	no	80.20	72.8	47.2	1.54	0.66
481	Ni Wood	15	1	no	100.25	72.7	55.8	1.30	0.64
370	Ni Watts	20	0.5	no	10.02	54.1	7.8	6.91	0.53
371	Ni Watts	20	1	no	10.02	33.0	10.3	3.19	0.31
372	Ni Watts	20	0.5	no	20.05	39.9	9.4	4.24	0.38
373	Ni Watts	20	1	no	20.05	34.3	11.5	2.98	0.33
374	Ni Watts	20	1	no	40.10	81.7	40.8	2.00	0.76
375	Ni Watts	20	0.5	no	40.10	89.2	28.6	3.11	0.85
376	Ni Watts	20	0.5	no	60.15	75.2	43.4	1.73	0.69
377	Ni Watts	20	1	no	60.15	87.2	45.5	1.92	0.80
378	Ni Watts	20	0.5	no	80.20	73.6	41.1	1.79	0.67
379	Ni Watts	20	1	no	80.20	73.0	50.6	1.44	0.65
380	Ni Watts	20	0.5	no	100.25	72.0	45.7	1.58	0.65
381	Ni Watts	20	1	no	100.25	75.3	53.4	1.41	0.67
382	Ni Wood	20	2	no	80.20	45.0	11.5	3.91	0.43
383	Ni Wood	20	2	no	20.05	80.8	64.4	1.25	0.71
384	Ni Wood	20	0.5	no	20.05	58.5	12.4	4.73	0.57
385	Ni Wood	20	1	no	20.05	51.1	14.6	3.49	0.49
386	Ni Wood	20	0.5	no	40.10	90.4	18.3	4.93	0.88
387	Ni Wood	20	1	no	40.10	86.9	42.6	2.04	0.80
388	Ni Wood	20	0.5	no	60.15	80.9	40.3	2.01	0.75
389	Ni Wood	20	1	no	60.15	82.5	53.6	1.54	0.74
390	Ni Wood	20	0.5	no	80.20	78.6	31.6	2.48	0.74
391	Ni Wood	20	1	no	80.20	82.4	57.8	1.43	0.74
392	Ni Wood	20	0.5	no	100.25	81.1	34.5	2.35	0.76
393	Ni Wood	20	1	no	100.25	82.0	56.6	1.45	0.73
394	Ni Watts	25	0.5	no	20.05	42.9	7.5	5.72	0.42
395	Ni Watts	25	1	no	20.05	35.6	13.1	2.72	0.34
396	Ni Watts	25	0.5	no	40.10	45.8	9.9	4.64	0.44
397	Ni Watts	25	1	no	40.10	40.7	14.0	2.90	0.39
398	Ni Watts	25	0.5	no	60.15	87.6	46.7	1.87	0.80
399	Ni Watts	25	1	no	60.15	77.3	37.2	2.08	0.72
400	Ni Watts	25	0.5	no	80.20	81.8	42.8	1.91	0.75
401	Ni Watts	25	1	no	80.20	87.0	45.4	1.92	0.80
402	Ni Watts	25	0.5	no	100.25	76.0	51.9	1.46	0.68
403	Ni Watts	25	1	no	100.25	65.3	35.7	1.83	0.60

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	α	ε	α/ε	η
404	Ni Wood	25	0.5	no	20.05	39.8	8.3	4.79	0.39
405	Ni Wood	25	1	no	20.05	37.6	7.4	5.12	0.37
406	Ni Wood	25	0.5	no	40.10	63.4	9.7	6.51	0.62
407	Ni Wood	25	1	no	40.10	61.3	18.3	3.35	0.58
408	Ni Wood	25	0.5	no	60.15	83.8	35.0	2.39	0.78
409	Ni Wood	25	1	no	60.15	89.4	48.1	1.86	0.82
410	Ni Wood	25	0.5	no	80.20	82.1	49.7	1.65	0.75
411	Ni Wood	25	1	no	80.20	88.1	52.0	1.69	0.80
412	Ni Wood	25	0.5	no	100.25	82.5	55.6	1.48	0.74
413	Ni Wood	25	1	no	100.25	82.2	61.0	1.35	0.73
414	Ni Watts	30	0.5	no	20.05	36.8	8.2	4.50	0.36
415	Ni Watts	30	1	no	20.05	35.4	9.7	3.66	0.34
416	Ni Watts	30	0.5	no	40.10	56.9	17.7	3.22	0.54
417	Ni Watts	30	1	no	40.10	41.2	16.5	2.50	0.39
418	Ni Watts	30	0.5	no	60.15	73.6	30.2	2.44	0.69
419	Ni Watts	30	1	no	60.15	60.0	21.9	2.74	0.57
420	Ni Watts	30	0.5	no	80.20	88.9	43.1	2.06	0.82
421	Ni Watts	30	1	no	80.20	82.5	39.0	2.12	0.77
422	Ni Watts	30	0.5	no	100.25	88.2	45.1	1.95	0.81
423	Ni Watts	30	1	no	100.25	88.7	56.1	1.58	0.80
424	Ni Wood	30	0.5	no	20.05	50.9	11.6	4.41	0.49
425	Ni Wood	30	1	no	20.05	41.7	9.1	4.60	0.40
426	Ni Wood	30	0.5	no	40.10	73.7	39.2	1.88	0.68
427	Ni Wood	30	1	no	40.10	60.8	21.8	2.78	0.57
428	Ni Wood	30	0.5	no	60.15	81.9	41.3	1.98	0.76
429	Ni Wood	30	1	no	60.15	91.0	55.0	1.65	0.83
430	Ni Wood	30	0.5	no	80.20	87.4	44.9	1.95	0.81
431	Ni Wood	30	1	no	80.20	92.5	71.5	1.29	0.82
432	Ni Wood	30	0.5	no	100.25	85.4	55.6	1.54	0.77
433	Ni Wood	30	1	no	100.25	89.2	59.6	1.50	0.80

Tabella 7.6: Parametri di deposizione, caratteristiche ottiche ed efficienza dei campioni ottenuti con il trattamento di cromatura (composizione 3).

Quindi, riepilogando quanto esposto in precedenza, si nota come gli andamenti siano simili a quanto ottenuto nelle deposizioni decritte nelle sezioni 7.1 e 7.2, ma in questo caso il comportamento è ancora più definito: la selettività diminuisce all'aumentare di J , mentre l'efficienza presenta per ogni T di deposizione un massimo a J sempre crescenti all'aumentare della temperatura. Mentre l'impiego dei due substrati utilizzati è ininfluenza sul risultato

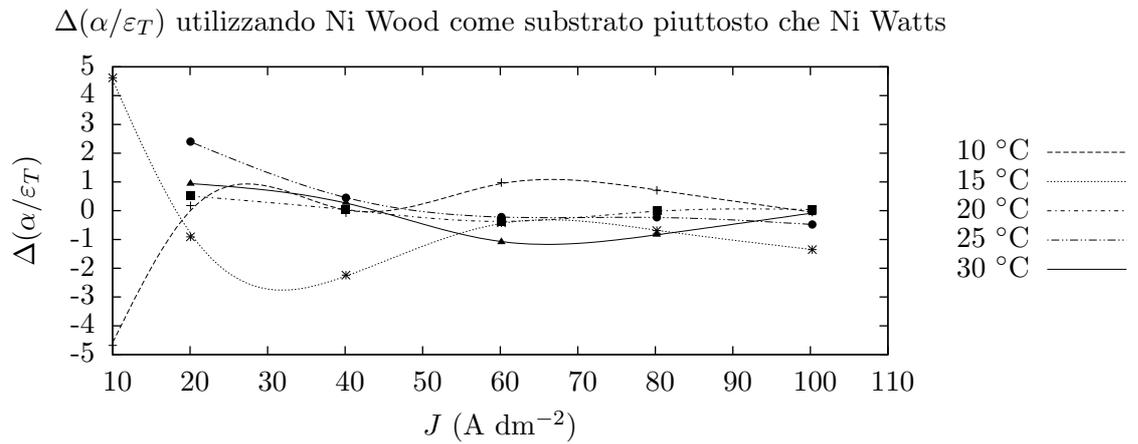


Figura 7.86: Variazione di α/ε_T tra i campioni ottenuti utilizzando Ni Wood come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

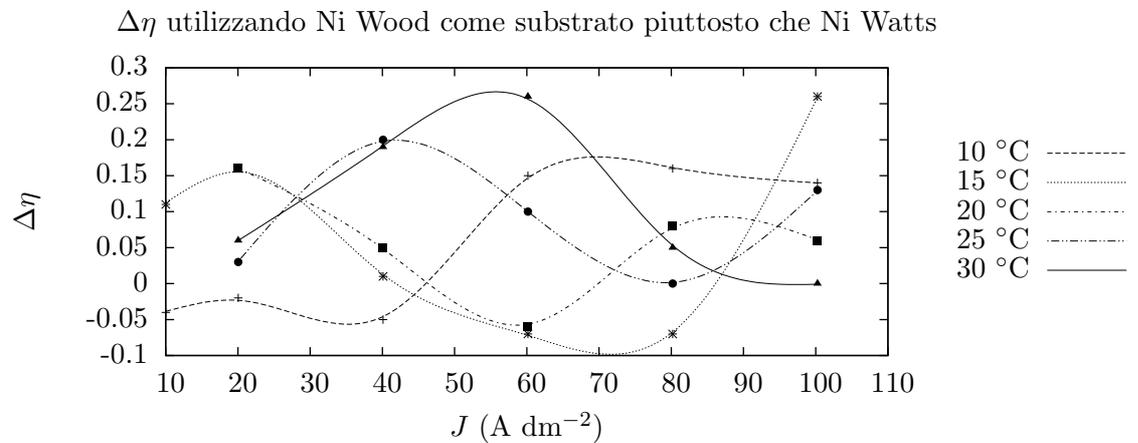


Figura 7.87: Variazione di η tra i campioni ottenuti utilizzando Ni Wood come substrato piuttosto che Ni Watts. In grafico sono riportati i risultati in funzione della temperatura di deposizione e della densità di corrente.

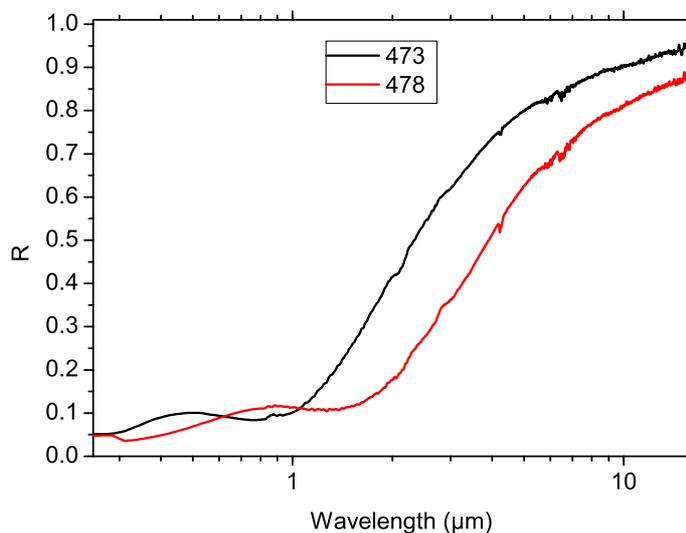


Figura 7.88: Effetto del substrato sullo spettro dei campioni ottenuti. I campioni sono stati ottenuti a 20 °C e 40.10 A dm^{-2} , tempo di deposizione 1' e in assenza di agitazione del bagno. In nero è riportato lo spettro del campione con substrato di Ni Watts e in rosso quello con substrato di Ni Wood.

ottenuto si è trovato che il tempo ottimale per la deposizione è 1', poiché sia a tempi inferiori che superiori le prestazioni, nelle condizioni di efficienza massima, peggiorano.

Dato che la composizione del bagno utilizzata in questa analisi differisce da quella descritta nelle sezioni 7.1 e 7.2 esclusivamente per la presenza degli ioni fluoruro, e dato non è stato tratto particolare beneficio in termini di efficienza dall'introduzione di questi ioni, si può concludere che l'impiego di F^- , il cui utilizzo è descritto in letteratura da Bayati [6] e Hamid [39], è superfluo. Si può comunque notare come la presenza degli ioni fluoruro abbia messo in maggior risalto il legame tra la J a cui si ottiene il massimo di assorbimento, e conseguentemente di η , e la T a cui si esegue la deposizione.

Si riportano quindi in Figura 7.89 gli spettri dei campioni che mostrano le migliori selettività e in Figura 7.90 quelli con le migliori efficienze.

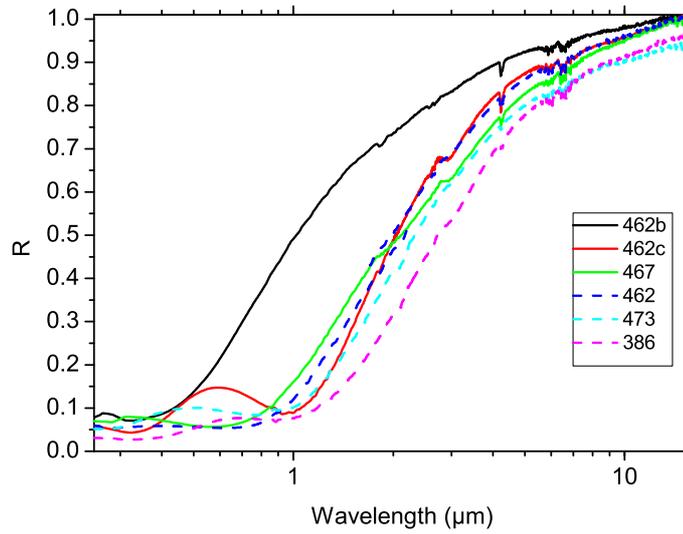


Figura 7.89: Spettri dei campioni che mostrano le migliori selettività. I campioni sono disposti in legenda in ordine di selettività decrescente.

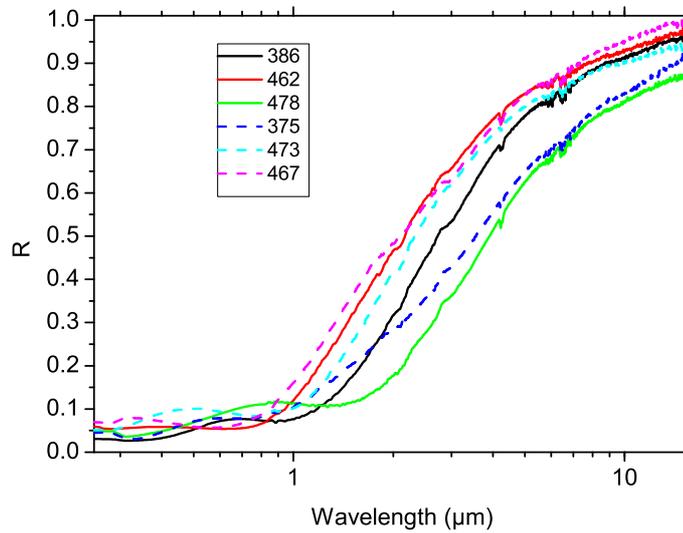


Figura 7.90: Spettri dei campioni che mostrano le migliori efficienze. I campioni sono disposti in legenda in ordine di η decrescente.

Capitolo 8

Caratterizzazione della superficie

Le caratteristiche ottiche dei campioni ottenuti risultano dalla somma di diversi contributi. Infatti, come già riportato nel Capitolo 2 lo spettro di assorbimento del cromo nero sarà dato dalle caratteristiche intrinseche del materiale, ma anche dalla morfologia superficiale dello strato depositato. Le strutture superficiali dello strato assorbitore possono essere le responsabili di assorbimento dovuto a fenomeni di interferenza distruttiva, nel caso in cui la radiazione venga riflessa in strutture dendritiche, oppure di assorbimento risonante quando siano presenti strutture di forme e dimensioni particolari.

Al fine di fornire una spiegazione alle proprietà ottiche dei campioni analizzati si è indagata la superficie alla ricerca di strutture e parametri ricorrenti.

Prendendo in esame la prima composizione utilizzata per le deposizioni sono state misurate le rugosità di entrambe le serie di deposizione.

8.1 Misure di spessore

Uno tra i parametri che può essere interessante monitorare è lo spessore dello strato di cromo nero depositato. Come già fatto per le nichelature e le ramature lo strumento utilizzato per questa misura è il Calotest. Stavolta però l'utilizzo di questo strumento presenta ulteriori difficoltà: infatti con il Calotest si scava un cratere sulla superficie, le cui dimensioni vengono determinate tramite una misura al microscopio ottico. La difficoltà della misura consiste nel riuscire a determinare il bordo esterno del cratere scavato nel cromo nero poiché la differenza di colore tra la superficie e il bordo del cratere è minima. Per risolvere questo problema sono state raccolte diverse immagini di ogni cratere a diversi tempi di esposizione, in modo da enfatizzare le piccole differenze di colore della superficie nera. Da queste misure è stato possibile anche determinare gli spessori degli strati sottostanti di nichel e rame. Tutte le misure degli spessori dei campioni ottenuti con la prima composizione del bagno di deposizione sono riportate in Tabella 8.1: si nota che gli spessori dei depositi di cromo sono soggetti ad ampie variazioni al variare delle condizioni di deposizione, ma anche in condizioni simili. Si vede

inoltre che gli spessori dei substrati mostrano notevoli fluttuazioni. Come già descritto nel Capitolo 4 il substrato di Ni depositato con il metodo di Wood con il tempo di deposizione utilizzato (4 minuti) dovrebbe produrre un deposito di $1 \mu\text{m}$ di spessore. Nel caso di deposizione con il metodo di Watts allo strato di Ni Wood si somma lo strato di Ni lucido deposto per 2' per uno stato totale di $1.6 \mu\text{m}$ (sperimentalmente la media degli spessori ottenuti con questo tempo di deposizione è $2 \mu\text{m}$ come riportato in Tabella 4.3). Il substrato di rame, ottenuto dalla deposizione di Cu per 1' sullo strato di Ni Wood, dovrebbe presentare uno spessore di $0.5 \mu\text{m}$ come descritto nel Capitolo 5. In tutti questi casi, come già detto, oltre all'errore di misura dichiarato ($1 \div 5 \%$) bisogna tener di conto degli errori commessi nella lettura dei crateri e delle fluttuazioni vere e proprie degli spessori dovute alle differenze di densità di corrente che attraversano i diversi campioni.

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm^{-2}	Spess. Cr μm	Spess. Ni μm	Spess. Cu μm
76	Ni Watts		3		147.06	14.3		
84	Ni Watts		1		147.06	12.5		
88	Ni Wood	15	1		58.82	14.0		
114	Ni Watts	13	1		81.37	7.7		
121	Ni Watts	15	7	no	4.90	3.3		
124	Ni Watts	15	1	no	39.22	10.7	1.9	
126	Ni Watts	15	1	sì	58.82	1.8		
130	Cu	15	1	no	19.61	1.6		
131	Cu	15	1	no	39.22	2.1	2.1	
132	Cu	15	1	no	58.82	11.4		
134	Cu	15	1	sì	39.22	4.0		
151	Ni Watts	10	1	no	9.80	1.5		
152	Ni Watts	10	1	no	19.61	2.6		
153	Ni Watts	10	1	no	39.22	1.7		
154	Ni Watts	10	1	sì	39.22	1.5		
155	Ni Watts	10	1	no	58.82	2.3	1.6	
160	Cu	10	1	no	19.61	2.2		
161	Cu	10	1	no	39.22	1.9	2.1	
163	Cu	10	1	no	58.82	2.8		
184	Ni Watts	20	1	no	19.61	4.1		
185	Ni Watts	20	1	no	39.22	2.3		
187	Ni Watts	20	1	no	58.82	5.3		
192	Cu	20	1	no	19.61	2.4		
193	Cu	20	1	no	39.22	3.9		
195	Cu	20	1	no	58.82	2.2		
199	Ni Watts	20	1	no	19.61	9.9		
200	Ni Watts	20	1	no	39.22	2.1	1.7	

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	Spess. Cr μm	Spess. Ni μm	Spess. Cu μm
201	Ni Watts	20	1	sì	39.22	2.4	2.7	
203	Ni Watts	20	1	no	58.82	2.5	2.4	
206	Cu	20	1	no	19.61	0.7	1.3	0.5
207	Cu	20	1	no	39.22	1.2	1.4	
209	Cu	20	2	no	39.22	2.7	1.5	1.0
210	Cu	20	1	no	58.82	3.3	1.9	1.2
211	Cu	20	2	no	58.82	4.2	2.4	2.8
213	Ni Watts	20	2	no	58.82	3.8	3.1	
214	Ni Watts	20	1	no	78.43	4.4	2.3	
256	Ni Wood	20	2	no	19.61	2.9		
257	Ni Wood	20	1	no	39.22	0.3	2.8	
258	Ni Wood	20	2	no	39.22	2.7	3.1	
259	Ni Wood	20	1	no	58.82	3.2	2.8	
260	Ni Wood	20	2	no	58.82	0.6		
261	Ni Wood	20	1	no	78.43	2.7	2.8	
262	Ni Wood	20	2	no	78.43	1.6	3.2	
215	Ni Watts	25	1	no	19.61	3.2	3.9	
216	Ni Watts	25	2	no	19.61	7.8	3.3	
217	Ni Watts	25	1	no	39.22	3.5	3.4	
218	Ni Watts	25	2	no	39.22	2.7	2.5	
219	Ni Watts	25	1	no	58.82	5.5	3.0	
220	Ni Watts	25	2	no	58.82	0.7	3.5	
221	Ni Watts	25	1	no	78.43	0.7	3.3	
222	Ni Watts	25	2	no	78.43	0.7	3.2	
223	Cu	25	1	no	19.61	0.7	2.7	0.5
224	Cu	25	2	no	19.61	0.8	0.5	
225	Cu	25	1	no	39.22	0.4	2.5	0.5
226	Cu	25	2	no	39.22	0.8	0.4	
227	Cu	25	1	no	58.82	6.8	1.0	
228	Cu	25	2	no	58.82	0.8	2.8	0.4
229	Cu	25	1	no	78.43	0.6	0.6	
230	Cu	25	2	no	78.43	3.9	2.9	0.9
231	Ni Wood	25	1	no	19.61	4.7	1.7	
232	Ni Wood	25	2	no	19.61	0.8	2.2	
233	Ni Wood	25	1	no	39.22	0.4	2.1	
234	Ni Wood	25	2	no	39.22	0.8		
235	Ni Wood	25	1	no	58.82	0.4	2.7	
236	Ni Wood	25	2	no	58.82	0.8	4.3	
237	Ni Wood	25	1	no	78.43	0.5	2.7	

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	Spess. Cr μm	Spess. Ni μm	Spess. Cu μm
238	Ni Wood	25	2	no	78.43	0.6	3.2	
239	Ni Watts	30	1	no	19.61	0.4	2.7	
240	Ni Watts	30	2	no	19.61	0.3		
241	Ni Watts	30	1	no	39.22	1.0	4.3	
242	Ni Watts	30	2	no	39.22	2.5	3.7	
243	Ni Watts	30	1	no	58.82	2.6	3.5	
244	Ni Watts	30	2	no	58.82	1.7	3.6	
245	Ni Watts	30	1	no	78.43	1.7	3.3	
246	Ni Watts	30	2	no	78.43	1.2	3.8	
247	Cu	30	1	no	19.61	0.5	3.2	0.4
249	Cu	30	1	no	39.22	0.4	3.2	0.5
250	Cu	30	2	no	39.22	2.9	0.5	

Tabella 8.1: Parametri di deposizione e spessori dei depositi metallici.

Viste le ampie variazioni anche degli spessori dei substrati, si è verificata la bontà delle misure eseguite con il Calotest confrontandola con una misura diretta di una sezione analizzata al microscopio elettronico. Il campione 213 è stato quindi tagliato, inglobato in resina epossidica e lappato. Le immagini della sezione sono riportate in Figura 8.1. Mentre lo spessore del substrato di nichel misurato in tre punti è pressoché costante e prossimo a quanto misurato con il Calotest, il cromo nero presenta notevoli variazioni di spessore. Comunque il valore medio di queste misure ($3.7 \mu\text{m}$) è in buon accordo a quanto misurato con il Calotest. Da queste immagini si nota inoltre come l'aspetto del cromo nero sia quello di uno stato di materia soffice, non compatta, formata da globuli di piccole dimensioni aggregati tra loro e con numerosi interstizi vuoti.

Si può concludere quindi che le misure di spessore eseguite con il Calotest sono valide anche per le analisi condotte sul cromo nero, mentre l'estrema variabilità dello spessore è una caratteristica insita nella natura di questo materiale.

Una ulteriore conferma si ottiene tramite l'analisi elementare ottenuta al microscopio elettronico con la tecnica EDX: è stato selezionato un percorso su cui analizzare le composizioni. Il percorso e i risultati dell'analisi sono riportati in Figura 8.2. Il percorso di analisi ha avuto inizio dallo strato di acciaio, attraversa il substrato di Ni e il cromo nero per finire nella resina epossidica. Il substrato di Ni è facilmente misurabile e corrisponde alla zona in cui si ha una brusca crescita dell'abbondanza del Ni, ovvero tra 4 e $6.6 \mu\text{m}$, per uno spessore misurato di $2.6 \mu\text{m}$. In corrispondenza della diminuzione dell'abbondanza del Ni si ha una crescita dell'abbondanza del Cr fino a

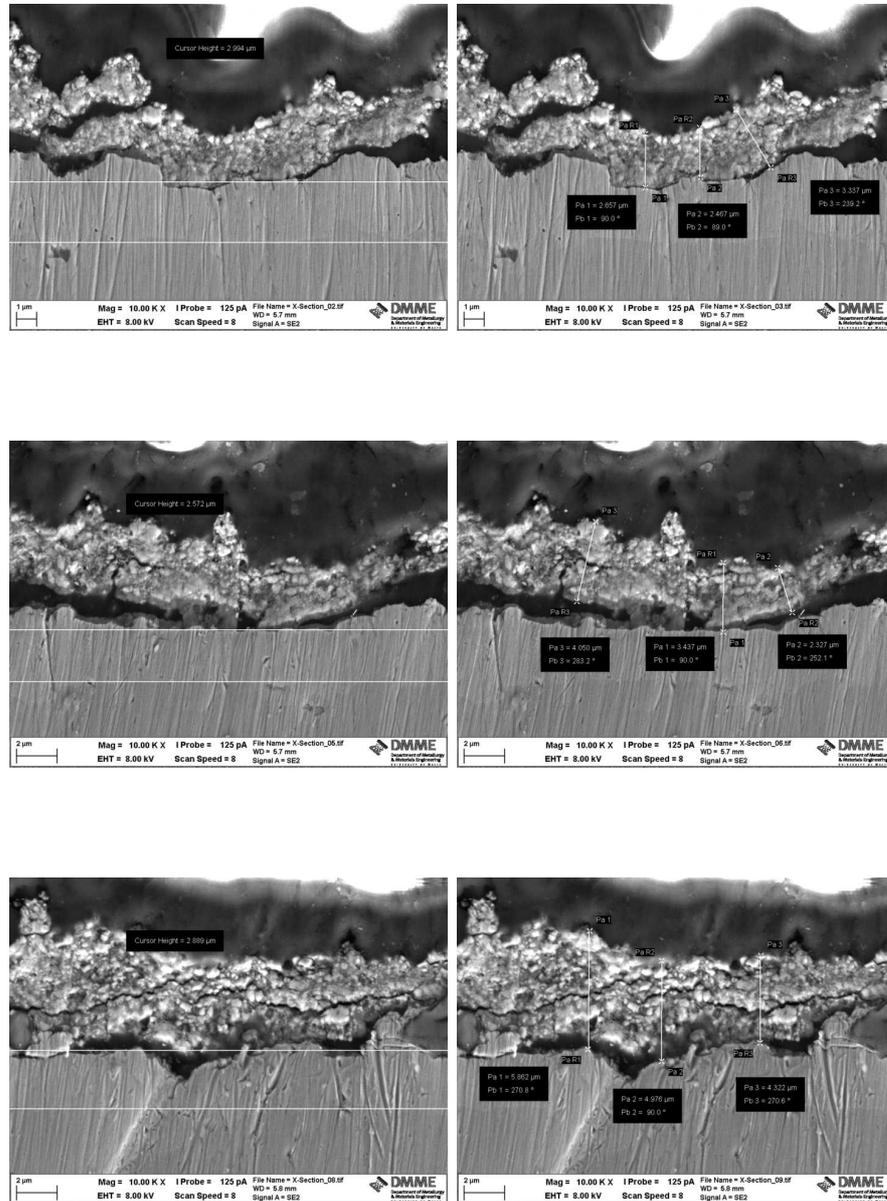


Figura 8.1: Immagini SEM di tre punti della sezione del campione 213: a sinistra sono riportati gli spessori del substrato di Ni mentre a destra è stato misurato lo spessore dello strato di cromo nero. Gli spessori del substrato di Ni sono rispettivamente, dall'alto verso il basso, 3.0 μm , 2.6 μm e 2.9 μm . Gli spessori dello strato di cromo nero sono invece 2.7 μm , 2.5 μm e 3.3 μm per l'immagine in alto, 4.1 μm , 3.4 μm e 2.3 μm per l'immagine nel centro, 5.9 μm , 5.0 μm e 4.3 μm per l'immagine in basso

quasi alla fine del percorso di indagine: lo spessore del cromo nero misurato con questa tecnica è infatti di circa $4\ \mu\text{m}$, valore non molto differente da quanto trovato con il Calotest. La discrepanza è principalmente dovuta a due motivi: la zona analizzata dal pennello elettronico non è puntuale ma presenta un piccolo raggio di azione in cui rientra anche la punta di cromo nero che è presente al centro della Figura 8.2 e adiacente al percorso di analisi. Il secondo motivo è costituito dal fatto che si sta analizzando una zona in cui c'è stato un parziale distacco dello strato di cromo nero: questo si può notare oltre che dalla zona scura presente tra lo strato di Ni e lo strato di Cr nero (Figura 8.2 - percorso di analisi) anche da un improvviso aumento dell'abbondanza del carbonio in corrispondenza dell'interfase Ni-Cr. La presenza del C in questo punto è data dalla resina epossidica che ha riempito la zona lasciata vuota dal distacco del cromo nero dal substrato. Per questi due motivi la misura risulta in parte falsata.

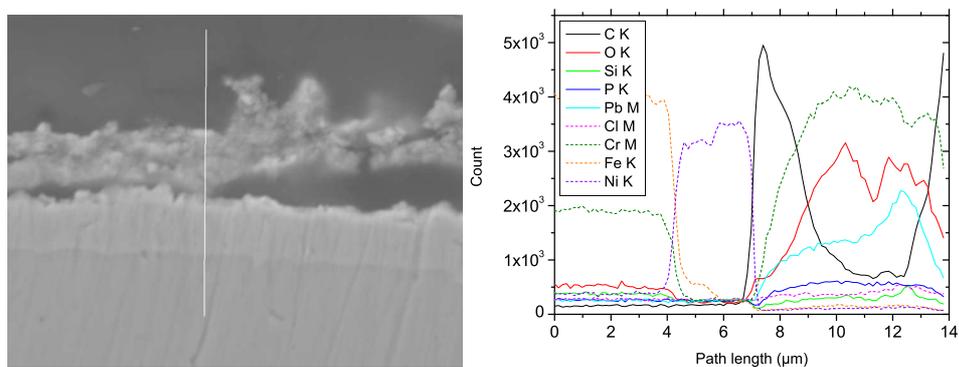


Figura 8.2: Percorso di analisi EDX effettuato sulla sezione del campione 213: nell'immagine a sinistra è riportato il percorso di analisi, mentre nel grafico a destra si ha l'abbondanza degli elementi analizzati lungo il percorso.

8.2 Morfologia superficiale

L'aspetto estremamente frastagliato della superficie del cromo nero messo in evidenza tramite la microscopia elettronica, ha portato ad indagare la rugosità superficiale dei campioni con il rugosimetro "Hommel Tester W55 Jenoptic": i risultati sono riassunti in Tabella 8.2. Nella stessa tabella sono stati nuovamente riportate le condizioni operative con cui sono stati ottenuti i campioni, lo spessore misurato dello strato di cromo nero e le relative proprietà ottiche. Dall'analisi di questi dati si è cercato di trovare una possibile correlazione tra le proprietà ottiche dei campioni e l'aspetto dello strato di cromo nero depositato. Innanzitutto si nota come la selettività α/ε_T diminuisca all'aumentare dello spessore dello strato di cromo nero. Andamento esattamente contrario è quello presentato dall'efficienza η , la quale aumenta all'aumentare dello spessore dello strato assorbitore. Questi comportamenti dimostrano come lo spessore sia legato all'assorbanza α con una proporzionalità diretta poiché maggiore sarà il percorso della radiazione elettromagnetica attraverso il materiale assorbente e maggiore sarà la sua attenuazione.

Un'altra correlazione esiste tra selettività e rugosità: α/ε_T diminuisce all'aumentare di Rz. Questo comportamento è intuitivamente prevedibile, infatti ad elevati valori di Rz saranno associate superfici frastagliate con interstizi di grandi dimensioni. Tali interstizi si possono considerare, in analogia al corpo nero, le cavità in cui avviene l'assorbimento: a cavità di dimensioni maggiori corrisponde una maggiore attenuazione della radiazione dovuta a un maggior numero di riflessioni all'interno della cavità. Si ha quindi, conseguentemente ad un aumento della rugosità, un avvicinamento al comportamento del corpo nero da cui deriva la diminuzione del rapporto α/ε_T .

Un comportamento che sembra non avere una semplice relazione con Rz è quello mostrato dall'efficienza η : questa infatti mostra andamenti contrastanti a seconda anche delle condizioni operative con cui sono stati ottenuti i campioni. Poiché esiste una relazione tra α/ε_T e Rz mentre la relazione tra η ed Rz non è di semplice comprensione si è indotti a pensare che la variazione della selettività con Rz sia causata principalmente alla variazione di ε_T : infatti l'avvicinamento al comportamento di corpo nero, e quindi la diminuzione della selettività, per dei materiali che presentano già elevate assorbanze come quelli presi in esame può essere dovuto soltanto all'aumento dell'emittanza.

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	Spess. Cr μm	Rz μm	α/ε_T	η
114	Ni Watts	13	1		81.37	7.7	9.4	1.02	0.82
124	Ni Watts	15	1	no	39.22	10.7	2.6	2.08	0.81

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	Spess. Cr μm	Rz μm	α/ε_T	η
125	Ni Watts	15	1	no	58.82		12.6	1.08	0.82
131	Cu	15	1	no	39.22	2.1	7.9	1.20	0.82
132	Cu	15	1	no	58.82	11.4	6.8	1.07	0.83
134	Cu	15	1	sì	39.22	4.0	5.5	1.15	0.81
152	Ni Watts	10	1	no	19.61	2.6	2.0	1.44	0.84
153	Ni Watts	10	1	no	39.22	1.7	2.3	1.16	0.76
154	Ni Watts	10	1	sì	39.22	1.5	2.8	1.15	0.77
155	Ni Watts	10	1	no	58.82	2.3	4.9	1.20	0.78
160	Cu	10	1	no	19.61	2.2	2.0	1.50	0.82
161	Cu	10	1	no	39.22	1.9	2.8	1.12	0.77
163	Cu	10	1	no	58.82	2.8	3.9	1.22	0.80
184	Ni Watts	20	1	no	19.61	4.1	2.0	4.36	0.75
185	Ni Watts	20	1	no	39.22	2.3	2.8	1.21	0.77
187	Ni Watts	20	1	no	58.82	5.3	3.2	1.17	0.79
192	Cu	20	1	no	19.61	2.4	2.0	5.26	0.83
193	Cu	20	1	no	39.22	3.9	5.8	1.21	0.79
195	Cu	20	1	no	58.82	2.2	2.2	1.19	0.79
197	Ni Watts	20	1	no	9.80		1.7	8.13	0.80
198	Ni Watts	20	6	no	9.80		1.6	1.78	0.81
199	Ni Watts	20	1	no	19.61	9.9	3.0	2.94	0.81
200	Ni Watts	20	1	no	39.22	2.1	1.9	1.21	0.77
202	Ni Watts	20	2	no	39.22		3.1	1.08	0.81
203	Ni Watts	20	1	no	58.82	2.5	6.6	1.14	0.80
206	Cu	20	1	no	19.61	0.7	4.3	1.95	0.85
207	Cu	20	1	no	39.22	1.2	3.2	1.33	0.79
209	Cu	20	2	no	39.22	2.7	5.3	1.14	0.81
210	Cu	20	1	no	58.82	3.3	7.6	1.04	0.81
211	Cu	20	2	no	58.82	4.2	9.5	1.12	0.80
213	Ni Watts	20	2	no	58.82	3.8	6.0	1.04	0.81
214	Ni Watts	20	1	no	78.43	4.4	5.3	1.11	0.80
255	Ni Wood	20	1	no	19.61		4.7	3.11	0.80
256	Ni Wood	20	2	no	19.61	2.9	3.0	1.80	0.81
257	Ni Wood	20	1	no	39.22	0.3	5.1	3.32	0.85
258	Ni Wood	20	2	no	39.22	2.7	12.8	2.10	0.84
259	Ni Wood	20	1	no	58.82	3.2	3.8	3.21	0.82
260	Ni Wood	20	2	no	58.82	0.6	7.4	1.86	0.85
261	Ni Wood	20	1	no	78.43	2.7	3.5	2.41	0.84
262	Ni Wood	20	2	no	78.43	1.6	4.4	1.54	0.81
215	Ni Watts	25	1	no	19.61	3.2	6.0	3.40	0.71

(Continua alla pagina successiva)

(Continua dalla pagina precedente)

Camp.	Sub.	T °C	t Cr min	Agitaz.	J A dm ⁻²	Spess. Cr μm	Rz μm	α/ε_T	η
216	Ni Watts	25	2	no	19.61	7.8	4.9	2.37	0.81
217	Ni Watts	25	1	no	39.22	3.5	6.0	3.35	0.78
218	Ni Watts	25	2	no	39.22	2.7	5.5	1.33	0.79
219	Ni Watts	25	1	no	58.82	5.5	5.6	3.00	0.81
220	Ni Watts	25	2	no	58.82	0.7	4.7	1.23	0.80
221	Ni Watts	25	1	no	78.43	0.7	4.3	2.87	0.85
222	Ni Watts	25	2	no	78.43	0.7	3.2	1.64	0.86
223	Cu	25	1	no	19.61	0.7	7.6	2.16	0.82
224	Cu	25	2	no	19.61	0.8	5.4	1.51	0.80
225	Cu	25	1	no	39.22	0.4	2.9	2.54	0.85
226	Cu	25	2	no	39.22	0.8	8.0	1.28	0.81
227	Cu	25	1	no	58.82	6.8	1.6	2.74	0.88
228	Cu	25	2	no	58.82	0.8	5.4	1.22	0.82
229	Cu	25	1	no	78.43	0.6	2.5	3.18	0.85
230	Cu	25	2	no	78.43	3.9	4.0	2.44	0.85
231	Ni Wood	25	1	no	19.61	4.7	4.3	3.16	0.80
232	Ni Wood	25	2	no	19.61	0.8	5.7	1.41	0.80
233	Ni Wood	25	1	no	39.22	0.4	5.6	2.44	0.82
234	Ni Wood	25	2	no	39.22	0.8	3.8	1.25	0.80
235	Ni Wood	25	1	no	58.82	0.4	3.9	2.43	0.87
236	Ni Wood	25	2	no	58.82	0.8	6.8	1.76	0.84
237	Ni Wood	25	1	no	78.43	0.5	4.7	3.08	0.75
238	Ni Wood	25	2	no	78.43	0.6	5.4	2.52	0.81
239	Ni Watts	30	1	no	19.61	0.4	5.6	4.31	0.60
240	Ni Watts	30	2	no	19.61	0.3	4.5	2.79	0.79
241	Ni Watts	30	1	no	39.22	1.0	7.8	3.53	0.66
242	Ni Watts	30	2	no	39.22	2.5	5.8	1.64	0.80
243	Ni Watts	30	1	no	58.82	2.6	3.9	3.22	0.74
244	Ni Watts	30	2	no	58.82	1.7	5.8	1.78	0.83
245	Ni Watts	30	1	no	78.43	1.7	4.4	3.00	0.81
246	Ni Watts	30	2	no	78.43	1.2	2.9	2.11	0.85
247	Cu	30	1	no	19.61	0.5	1.9	4.40	0.79
249	Cu	30	1	no	39.22	0.4	4.3	2.48	0.82
250	Cu	30	2	no	39.22	2.9	3.3	1.16	0.80

Tabella 8.2: Parametri di deposizione, spessore del cromo nero, rugosità Rz e proprietà ottiche dei campioni analizzati.

Vista la rugosità della superficie del cromo nero è stata eseguita una ulteriore indagine acquisendo una serie di immagini SEM delle superfici dei campioni allo scopo di indagare le strutture microscopiche presenti. Le im-

postazioni del microscopio elettronico utilizzate sono state: accelerating voltage di 15.0 kV, rapporto di ingrandimento di 20000x. Due delle immagini acquisite sono riportate in Figura 8.3: come è possibile osservare in queste immagini i campioni indagati sono caratterizzati dalla presenza di formazioni globulari sulla superficie.

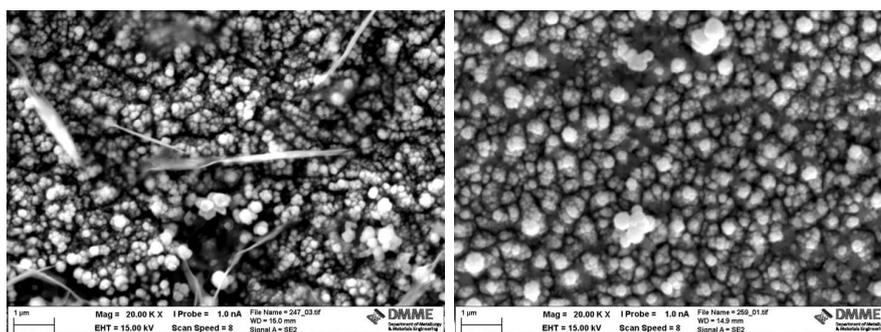


Figura 8.3: Superficie dei campioni 247 (a sinistra) e 259 (a destra) osservati al microscopio elettronico con 20K ingrandimenti.

Approssimando queste formazioni globulari a figure sferiche è stato possibile eseguire uno studio sulla distribuzione di dimensioni di tali oggetti. È stato quindi messo a punto con il programma “Matlab” uno script che esegua una analisi dell’immagine SEM in modo da conteggiare gli oggetti sferici che presentano un determinato diametro. Le distribuzioni delle dimensioni ottenute per i precedenti due campioni analizzati sono riportate in Figura 8.4: si vede come i raggi presentano un picco di frequenza tra $0.11\mu\text{m}$ e $0.16\mu\text{m}$, mentre la probabilità di trovare particelle di dimensioni maggiori diminuisce all’aumentare del raggio.

8.3 Analisi elementare

Una interessante osservazione può derivare dall’analisi elementare eseguita con la tecnica EDX relativa al percorso riportato in Figura 8.2: i costituenti principali del cromo nero sono Cr ed O, il che lascia intuire la presenza di composti di questi due elementi, in come già descritto nel Capitolo 2 ed in accordo a quanto riportato in letteratura [34, 28]. Si nota inoltre come nella parte più profonda dello strato assorbitore, ovvero nella zona a contatto con il substrato di Ni, l’abbondanza del cromo subisca una repentina crescita mentre l’ossigeno comincia ad avere una abbondanza considerevole soltanto in punti meno profondi. Questo andamento porta a pensare, in accordo a quanto riportato da Ignatiev *et al.* [34], che negli stra-

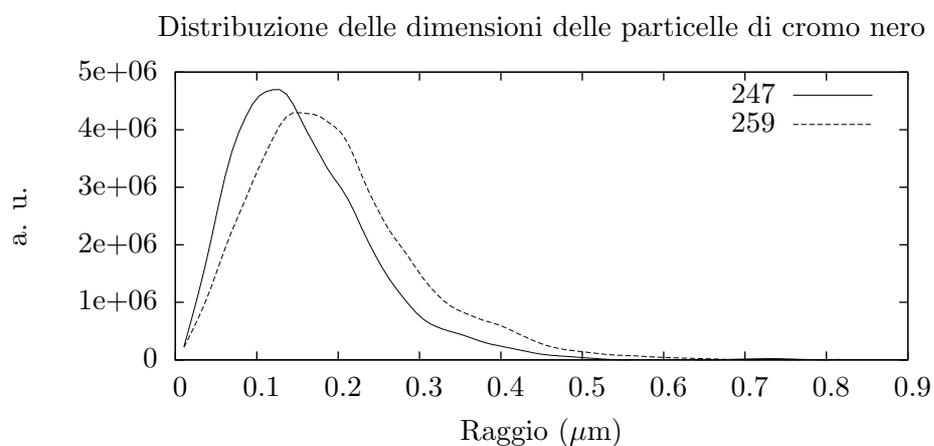


Figura 8.4: Distribuzione delle dimensioni delle formazioni globulari presenti sulla superficie dei campioni analizzati.

ti più profondi del deposito si abbia una prevalenza di cromo metallico, la cui concentrazione diminuisce spostandosi verso la superficie in favore alla presenza via via maggiore di ossidi e idrossidi di Cr.

Nello strato di cromo nero, in minor concentrazione, si ritrova anche il fosforo derivante dalla composizione del bagno galvanico e introdotto come NaH_2PO_4 . Si nota anche la presenza del Pb derivante dal parziale inquinamento del bagno galvanico dovuto all'utilizzo di questo materiale come anodo nelle prove preliminari di cromatura.

Capitolo 9

Invecchiamento ad opera della temperatura

Nei precedenti capitoli sono stati studiati numerosi aspetti legati al cromo nero, a partire dai substrati più appropriati per l'assorbitore, le composizioni delle soluzioni utilizzate per i bagni galvanici, passando per le proprietà ottiche dei campioni ottenuti alle varie condizioni operative utilizzate cercando infine di dare una spiegazione a tali proprietà analizzando la morfologia della superficie degli assorbitori. Nulla però è stato finora detto riguardo al comportamento del materiale prodotto una volta che viene messo in esercizio. In questo capitolo si vuole quindi indagare il possibile deterioramento della superficie e delle caratteristiche ottiche dell'assorbitore quando viene portato a delle plausibili temperature di esercizio. Questo tipo di indagine è di fondamentale importanza poiché costituisce l'ultimo esame prima di un possibile sfruttamento reale delle caratteristiche del materiale. L'interesse verso questa indagine è documentato in letteratura dove si trovano numerosi studi sulla conduzione dell'"accelerated life testing" [54, 55, 56, 57, 58, 1, 59, 60] che hanno portato alla stesura anche di una norma ISO (ISO/CD 12592.2) per la previsione del tempo di vita del materiale. Questi studi sono però incentrati sull'analisi dell'invecchiamento rapido di pannelli solari piani ad uso domestico. Le temperature descritte sono dunque quelle tipiche di questo settore del solare termico e non si adattano a materiali come quelli in esame il cui settore di impiego è il solare a media temperatura.

In letteratura sono presenti anche studi analoghi riferiti al settore del solare termico a media temperatura, ma gli autori non sono concordi sulla procedura adottata: Trakulcoo *et al.* [61] si è limitato a valutare i cambiamenti delle proprietà ottiche mantenendo l'assorbitore alla temperatura di esercizio prevista per lungo tempo mentre Boström *et al.* [62] ha utilizzato una temperatura di prova molto più alta della temperatura di esercizio ed ha verificato la variazione delle proprietà ottiche a vari intervalli temporali. Infine altri autori hanno stabilito arbitrariamente un tempo di prova a cui sottoporre i materiali prendendo in considerazione diverse temperature, tra

cui la temperatura probabile di esercizio e temperature superiori [25, 4, 10]. Nessuno di questi studi eseguiti su materiali destinati al solare a media temperatura permette però di stimare il tempo di vita dell'assorbitore.

Poiché nel caso in esame l'interesse principale è stato quello di determinare le variazioni delle caratteristiche ottiche dell'assorbitore causate dalla temperatura di esercizio e valutare le conseguenze dell'esposizione del materiale anche a temperature maggiori, quest'ultima metodica di indagine è stata ritenuta la più appropriata.

Per condurre tale studio sono stati scelti, per ogni serie di deposizione, dei campioni con buone caratteristiche di selettività ed efficienza. Su ciascuno di questi campioni è stata eseguita una analisi della morfologia superficiale tramite microscopia a scansione elettronica. Successivamente, poiché lo strato assorbitore sarà probabilmente destinato a tubi evacuati, sono stati eseguiti due trattamenti termici sotto vuoto: i campioni sono stati introdotti in muffola per 48 h alle temperature di 300 °C e 400 °C raggiunte con rampe di riscaldamento e raffreddamento di 10 °C min⁻¹. Dopo ogni ciclo termico sono state verificate le proprietà ottiche e la morfologia superficiale.

9.1 Variazione delle proprietà ottiche

Gli spettri dei campioni trattati termicamente subiscono delle modifiche rispetto agli spettri del materiale appena depresso. I cambiamenti che si verificano possono essere di diverso tipo ed entità, ma si può anche evidenziare che in buona parte dei campioni il trattamento termico comporta un aumento degli assorbimenti nella regione visibile dello spettro elettromagnetico collegato ad una diminuzione degli assorbimenti nel range infrarosso. Questo andamento è mostrato per esempio negli spettri dei campioni 259 e 251BIS riportati in Figura 9.1.

Per entrambi i campioni si nota quindi che il trattamento termico comporta una più netta separazione tra la regione di assorbimento solare e la zona di riflessione infrarossa che dovrebbe portare quindi ad un aumento del parametro α/ε_T . Non sempre però il trattamento termico ha prodotto una variazione degli spettri nella direzione appena descritta: una tra le eccezioni è costituita per esempio dal campione 350 per cui l'invecchiamento non ha portato ad una modifica sostanziale dello spettro di riflessione (Figura 9.2). L'unica variazione che si può notare facilmente è la messa in evidenza, successiva ai trattamenti termici, della banda di assorbimento del Cr³⁺ il cui picco massimo si trova a circa 540 nm [63].

Tutti i dati dei parametri ottici relativi ai campioni che hanno subito trattamento termico sono riportati in Tabella 9.1.

Il trattamento termico del materiale alla temperatura di 300 °C comporta un generale miglioramento della selettività, in accordo alle variazioni degli spettri appena descritte: si vede infatti in Tabella 9.1 come il $\Delta(\alpha/\varepsilon_T)$ collegato al primo ciclo termico abbia valore quasi sempre positivo. Con

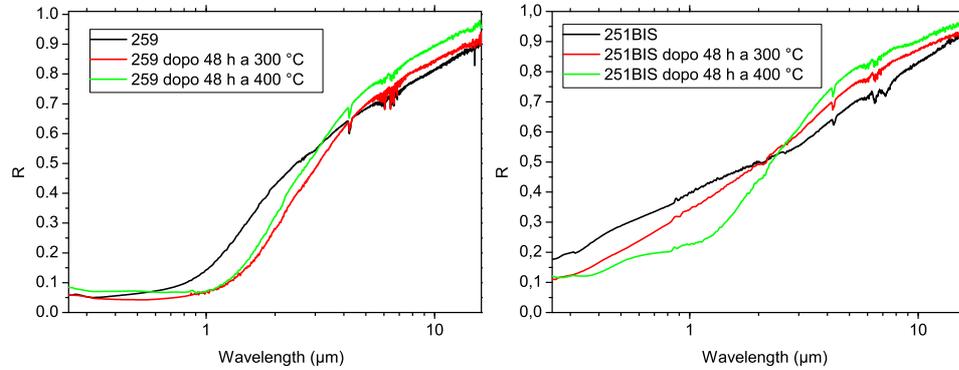


Figura 9.1: Effetto dell'invecchiamento termico sullo spettro dei campioni 259 (a sinistra) e 251BIS (a destra): in nero è riportato lo spettro dell'assorbitore appena depositato mentre in rosso e verde sono riportati gli spettri dei campioni che hanno subito trattamento termico rispettivamente a 300 °C e 400 °C.

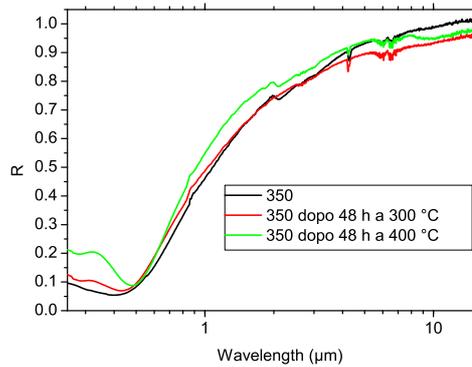


Figura 9.2: Effetto dell'invecchiamento termico sullo spettro del campione 350: in nero è riportato lo spettro dell'assorbitore appena depositato mentre in rosso e verde sono riportati gli spettri dei campioni che hanno subito trattamento termico rispettivamente a 300 °C e 400 °C.

il successivo trattamento a temperatura superiore invece aumentano i casi in cui si ha un peggioramento della selettività. Si nota inoltre che i casi in cui, a causa del trattamento termico a 400 °C, si ha un peggioramento delle caratteristiche ottiche sono accomunati dall'impiego di Ni Wood come substrato: infatti non si ha mai un $\Delta(\alpha/\varepsilon_T)$ negativo in corrispondenza di campioni in cui è stato utilizzato Ni Watts come substrato. Questo è in pieno accordo a quanto descritto da Bayati *et al.* [6] e già riportato nel Capitolo 4.

Un comportamento differente è mostrato dall'efficienza η : questa non mostra un generalizzato aumento come presentato da α/ε_T . Analizzando i dati di $\Delta\eta$ per il trattamento termico a 300 °C riportati in Tabella 9.1 si vede che si ha un miglioramento dell'efficienza più frequentemente per quei campioni che, appena depositi erano caratterizzati da un valore di η abbastanza basso. Andamento esattamente opposto è mostrato invece dai campioni che prima del trattamento termico mostravano le migliori η . Variazioni di η dello stesso genere si ottengono anche dopo il successivo trattamento a 400 °C. L'esposizione alle alte temperature si comporta quindi come una sorta di "livellante" nei confronti di η : le differenze di efficienza tra un campione e l'altro dopo i trattamenti termici sono mediamente inferiori rispetto a quanto presentato dai campioni appena depositi.

Una informazione interessante è quella che si può ricavare mettendo a confronto, tra quelli sottoposti a trattamento termico, i campioni ottenuti dalle tre differenti composizioni del bagno galvanico utilizzate: dopo il trattamento termico alla temperatura di esercizio elettiva (300 °C) le efficienze più elevate sono possedute dai campioni ottenuti con la prima composizione utilizzata e descritta nella sezione 7.1. I valori mediamente più bassi di η sono invece posseduti dai campioni ottenuti con la terza composizione del bagno galvanico utilizzata e descritta nella sezione 7.4. Poiché l'unica differenza tra queste due composizioni è costituita dall'utilizzo di NaF come fonte di ioni fluoruro, le evidenze sperimentali portano a pensare che la presenza di questi ioni, nonostante faciliti la riproducibilità della deposizione del cromo nero, peggiori la sua resistenza alle alte temperature.

Infine, il campione che presenta la migliore efficienza alla temperatura di esercizio è il campione 259: dopo entrambi i trattamenti termici si ha un miglioramento sia dell'efficienza che della selettività. Si può quindi affermare che le condizioni operative utilizzate per ottenere questo campione sono sicuramente le migliori per ottenere un assorbitore solare con buona efficienza e stabilità alla temperatura.

Camp.	Sub.	300 °C								400 °C			
		α	ε_T	α/ε_T	η	α/ε_T	$\Delta\alpha/\varepsilon_T$	η	$\Delta\eta$	α/ε_T	$\Delta\alpha/\varepsilon_T$	η	$\Delta\eta$
84 f	Ni Watts	88.1	20.0	4.41	0.85	4.07	-0.34	0.85	0.00	5.22	0.81	0.88	0.02
88 f	Ni Wood	93.8	23.3	4.02	0.90	4.60	0.58	0.85	-0.05	3.31	-0.71	0.79	-0.11
114 f	Ni Watts	96.9	95.0	1.02	0.82	1.23	0.21	0.82	0.00	1.38	0.36	0.83	0.00
259 f	Ni Wood	86.5	26.9	3.21	0.82	3.59	0.38	0.88	0.06	4.36	1.15	0.87	0.05
248 f	Cu	87.4	48.6	1.80	0.80	2.32	0.52	0.81	0.01	1.39	-0.41	0.70	-0.10
251 BIS	Ni Watts	64.4	26.3	2.45	0.60	3.36	0.91	0.67	0.07	4.55	2.10	0.75	0.15
301	Ni Watts	84.3	28.6	2.95	0.80	3.83	0.88	0.81	0.01	5.06	2.11	0.76	-0.04
320	Ni Watts	73.0	28.6	2.55	0.69	6.98	4.43	0.81	0.13	5.54	2.99	0.81	0.12
326	Ni Wood	77.6	25.7	3.02	0.74	6.98	3.96	0.81	0.07	4.99	1.97	0.82	0.08
338	Ni Wood	91.9	40.1	2.29	0.86	3.99	1.70	0.83	-0.02	3.46	1.17	0.86	0.00
350	Ni Watts	68.1	5.5	12.47	0.67	6.72	-5.75	0.64	-0.03	9.77	-2.70	0.61	-0.06
351	Ni Watts	86.5	20.7	4.17	0.83	4.41	0.24	0.79	-0.05	5.09	0.92	0.78	-0.05
362	Ni Wood	89.6	31.6	2.84	0.85	4.45	1.62	0.82	-0.03	3.02	0.18	0.78	-0.07
375	Ni Watts	89.2	28.7	3.11	0.85	3.49	0.37	0.67	-0.18	3.60	0.49	0.55	-0.30
386	Ni Wood	90.4	18.3	4.93	0.88	7.11	2.19	0.74	-0.13	3.66	-1.27	0.69	-0.19
406	Ni Wood	63.4	9.7	6.51	0.62	10.30	3.80	0.73	0.11	4.38	-2.12	0.72	0.10
407	Ni Wood	61.3	18.3	3.35	0.58	5.51	2.16	0.78	0.19	3.24	-0.12	0.70	0.12
418	Ni Watts	73.6	30.2	2.44	0.69	2.81	0.37	0.76	0.07	2.61	0.18	0.67	-0.02
424	Ni Wood	50.9	11.5	4.41	0.49	1.38	-3.03	0.71	0.22	2.07	-2.34	0.78	0.29

Tabella 9.1: Parametri di deposizione, caratteristiche ottiche ed efficienza dei campioni ottenuti con il trattamento di cromatura (composizione 1, prima serie di deposizione).

Un comportamento interessante è quello mostrato dal campione 248, l'unico con substrato di rame tra quelli analizzati: il primo trattamento termico apporta all'assorbitore un beneficio sia per quanto riguarda la selettività che per l'efficienza. Il secondo trattamento a temperatura più alta invece provoca un netto peggioramento delle caratteristiche ottiche. Visivamente il campione dopo quest'ultimo trattamento termico ha acquisito un aspetto che differisce molto da quello del campione appena deposto e da quello successivo al primo trattamento termico (Figura 9.3).

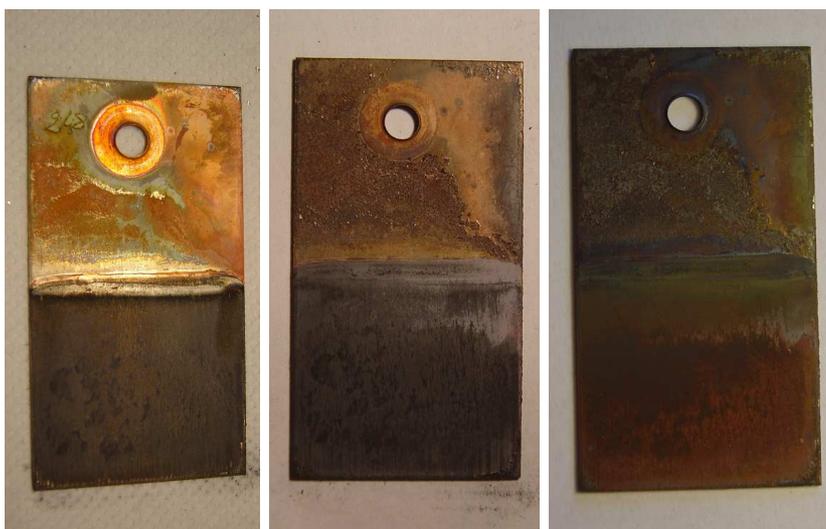


Figura 9.3: Effetto dell'invecchiamento termico sul campione 248: a sinistra si ha il campione con il cromo nero appena deposto, al centro il campione dopo il trattamento termico a 300 °C mentre a destra lo stesso dopo il trattamento a 400 °C.

Per meglio capire il radicale mutamento subito dal campione durante l'ultimo ciclo termico si sono indagate le immagini SEM della superficie: nella Figura 9.4 si osserva la grande differenza morfologica della superficie prima e dopo il trattamento a 400 °C. Prima del trattamento termico infatti la superficie è caratterizzata da particelle di piccole dimensioni tra di loro molto simili, mentre dopo il trattamento termico, a queste particelle si affiancano globuli di dimensioni molto maggiori e con un aspetto "spugnoso". Nella terza immagine riportata è mostrato un differente punto della superficie dove è affiorato il substrato di rame: infatti l'aspetto di questo punto è del tutto simile alla superficie del substrato di Cu mostrato in Figura 5.9 di cui è stato discusso nel Capitolo 5. Si può ipotizzare quindi che l'innalzamento della temperatura fino a 400 °C comporti l'interdiffusione dei metalli cromo e rame, come descritto da Lampert *et al.* [21] e soprattutto da Lee *et al.* [10]. Nell'immagine in alto a destra di Figura 9.4 i globuli dall'aspetto

spugnoso sono verosimilmente cristalli di rame ricoperti da un sottile strato di ossidi e idrossidi di cromo.

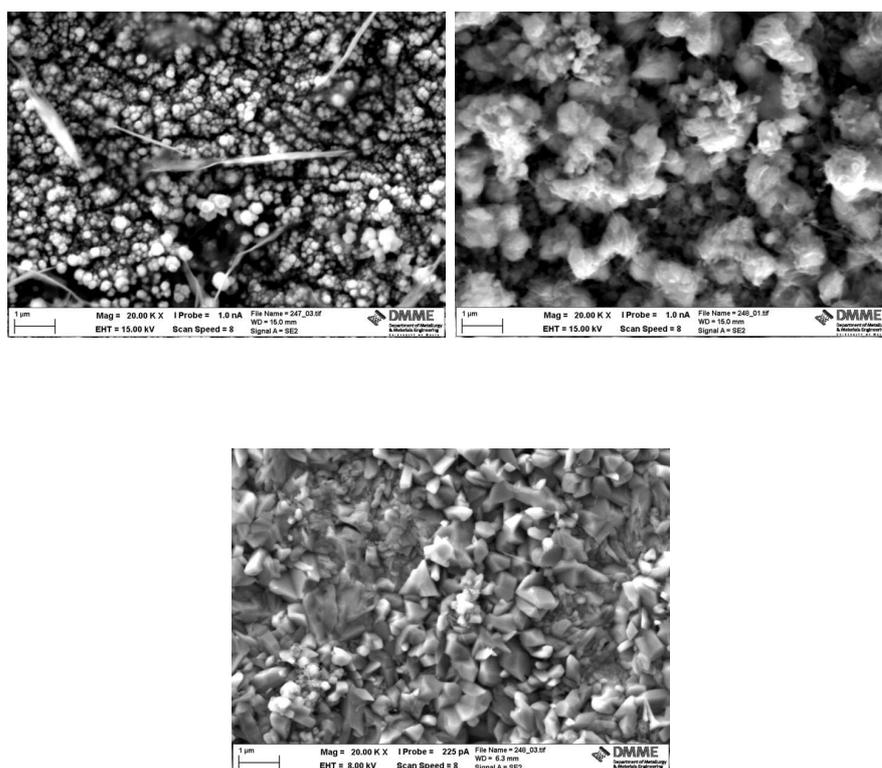


Figura 9.4: Confronto tra le immagini SEM della superficie del campione 248 prima e dopo i trattamenti termici: in alto a sinistra si ha il campione con il cromo nero appena deposto mentre in alto a destra è riportata l'immagine SEM della superficie dopo il trattamento termico a 400 °C. In basso è riportata l'immagine SEM di un diverso punto della superficie del campione, sempre dopo il trattamento a 400 °C, dove si ha affioramento del substrato di rame.

A completamento di questa indagine una conferma giunge anche dall'analisi elementare ottenuta con la tecnica EDX: dai dati riportati in Figura 9.5 e Tabella 9.2 si osserva che dopo il trattamento termico ad alta temperatura sul campione 248 non si riesce a rilevare la presenza del Cr la cui concentrazione è ridotta quindi a delle tracce, mentre il metallo in maggiore abbondanza è il rame.

Da queste analisi si può concludere come il substrato di rame non sia idoneo per applicazioni in cui l'assorbitore possa trovarsi a temperature superiori ai 300 °C.

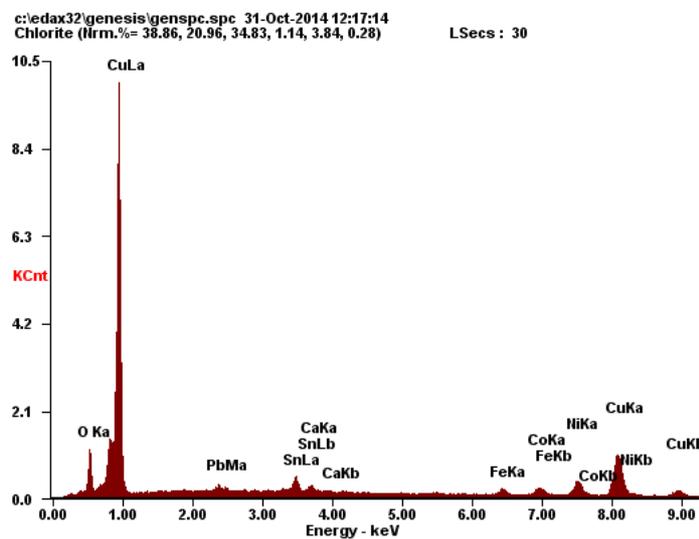


Figura 9.5: Grafico dell'analisi EDX del campione 248: il picco più intenso corrisponde al rame.

Element	Wt %	At %
O K	07.64	25.14
Pb M	01.82	00.46
Sn L	06.44	02.85
Ca K	00.12	00.16
Fe K	03.18	02.99
Co K	05.45	04.87
Ni K	15.68	14.06
Cu K	59.67	49.44

Tabella 9.2: Composizione elementare del campione 248: con “Wt” si indica la composizione in massa mentre con “At” si indica la composizione atomica.

9.2 Variazione della morfologia superficiale

Nel Capitolo 8 ed in precedenza si è asserito che esiste una relazione tra le caratteristiche morfologiche della superficie e le proprietà ottiche del materiale. Dato che a seguito dei trattamenti termici effettuati si ha variazione delle proprietà ottiche, si è voluto indagare in questa sezione le modifiche presentate dalla superficie. Dato che in letteratura si dichiara di poter prevedere le proprietà ottiche dei campioni di cromo nero a partire dalle dimensioni delle particelle che si trovano sulla superficie [34, 21], si è eseguita un'analisi sulla variazione delle dimensioni di tali particelle causata dai trattamenti termici.

Il campione 259 presenta una distribuzione delle dimensioni il cui massimo si ha per particelle di raggio circa $0.15 \mu\text{m}$ mentre il trattamento termico a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ produce su questo campione una diminuzione del raggio delle particelle a $0.1 \mu\text{m}$ con una minore dispersione delle dimensioni medie (si può notare in Figura 9.6 una diminuzione della larghezza del picco). Il trattamento termico a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ invece comporta nuovamente un aumento del raggio medio delle particelle fino a $0.19 \mu\text{m}$. Il primo trattamento termico provoca quindi una diminuzione delle dimensioni probabilmente collegata alla perdita dell'umidità residua del campione e alla perdita di acqua degli idrossidi di cromo. Il secondo trattamento invece comporta un nuovo aumento delle dimensioni ad un valore di poco maggiore di quello iniziale: Lampert *et al.* [23] spiega questo accrescimento con la formazione in superficie di Cr_2O_3 . Confrontando sia le variazioni delle proprietà ottiche riportate in Tabella 9.1 che gli spettri del campione (Figura 9.1) risulta difficile trovare una correlazione unicamente con le dimensioni medie delle particelle da cui è formata la superficie: infatti le variazioni delle proprietà ottiche vanno nella stessa direzione dopo entrambi i trattamenti termici, mentre i raggi delle particelle prima diminuiscono e poi aumentano.

A sostenere la tesi della mancanza di correlazione unicamente tra dimensione delle particelle e proprietà ottiche si ha il comportamento del campione 251BIS riportato in Figura 9.7: in questo caso già con il primo trattamento termico si ha una perdita della selettività nelle dimensioni delle particelle. Le proprietà ottiche (α/ε_T e η) invece migliorano dopo ciascun ciclo termico.

Questo comportamento porta a pensare quindi che la componente di assorbimento legato alla risonanza plasmonica non sia influente rispetto all'assorbimento totale. Chiarezza su questo aspetto potrebbe essere fatta tramite lo studio degli spettri di assorbimento di risonanza plasmonica simulati a partire dalla teoria di Maxwell-Garnett [34, 21] e con la teoria di Mie [64].

A conclusione di questa indagine si può affermare che l'esposizione degli assorbitori alla temperatura di esercizio comporta generalmente un aumento della selettività ed una azione livellante nei confronti di η il cui valore medio si attesta a circa 0.8. Si è visto anche che la composizione del bagno galvanici-

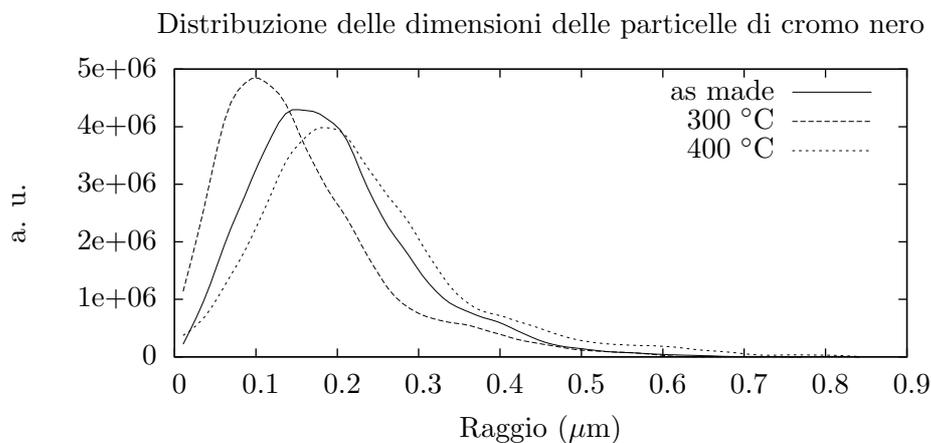


Figura 9.6: Distribuzione delle dimensioni delle particelle di cromo nero presenti nel campione 259: sono riportate le dimensioni delle particelle dello strato assorbitore appena deposto e dopo i due trattamenti termici.

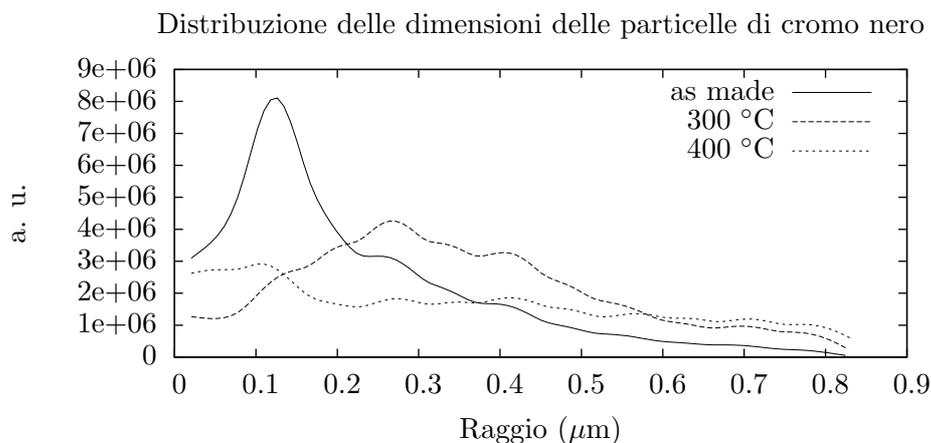


Figura 9.7: Distribuzione delle dimensioni delle particelle di cromo nero presenti nel campione 251BIS: sono riportate le dimensioni delle particelle dello strato assorbitore appena deposto e dopo i due trattamenti termici.

co che garantisce all'assorbitore la migliore resistenza alla temperatura è la composizione con catalizzatori ma senza ioni fluoruro. Si è inoltre appurato che il rame, a causa della sua facile interdizione con altri metalli, non è un substrato appropriato per applicazioni che possano trovarsi a temperature superiori ai 300 °C ma può essere considerato in caso di temperature ope-

rative più basse. Si è visto infine come l'esposizione alle alte temperature ed in particolare a temperature maggiori di 300 °C comporti una perdita di selettività nella distribuzione delle dimensioni delle particelle costituenti la superficie dell'assorbitore.

Capitolo 10

Conclusioni

Alla fine di questo lavoro è stato possibile mettere in evidenza numerosi punti salienti relativi agli aspetti analizzati. Innanzitutto, poiché l'assorbitore che è stato studiato è un assorbitore a base di cromo nero, e questo rientra nella categoria dei "tandem-absorber", lo studio è cominciato dal substrato. Infatti, come già visto, questa categoria di assorbitori è costituita da un substrato riflettente su cui è deposto lo strato assorbitore vero e proprio.

Lo studio del substrato ha portato quindi alla comprensione delle caratteristiche che questo deve possedere e quali sono le condizioni operative per ottenerle. Il substrato per il cromo nero deve possedere appropriate caratteristiche ottiche, ovvero bassa emittanza, ma deve anche favorire la deposizione e l'adesione dell'assorbitore. I materiali candidati a questo scopo sono stati il nichel, ottenuto con due diversi processi di deposizione e il rame. Poiché questi tre materiali favoriscono egualmente deposizione ed adesione del cromo nero, è da preferire il materiale che garantisce la minore emittanza, ovvero il nichel ottenuto con il processo di deposizione di Watts ($\varepsilon_{300\text{ }^\circ\text{C}} \approx 0.4$). Si è mostrato inoltre, facendo chiarezza rispetto a quanto riportato in letteratura, come gli spessori dei substrati non influenzino le caratteristiche ottiche. Quindi al fine di contenere i costi di produzione è da preferire il minore spessore che garantisca una buona adesione del substrato e questo è stato individuato in uno spessore di $2\ \mu\text{m}$.

Si sono poi trattate le caratteristiche ottiche dell'assorbitore, ponendo particolare attenzione al contesto in cui questo verrà utilizzato: infatti il parametro di selettività, comunemente utilizzato in letteratura per il confronto degli assorbitori solari selettivi, non fornisce indicazioni valide sul comportamento dell'assorbitore nell'impianto solare. Si è quindi introdotto il parametro di efficienza η che tiene conto delle condizioni in cui verrà impiegato l'assorbitore. Ipotizzando un plausibile caso di lavoro con temperatura di esercizio $300\text{ }^\circ\text{C}$ e rapporto di concentrazione di 40, si è mostrato come sia necessario cercare di massimizzare l'assorbanza del materiale assorbitore al fine di ottimizzare l'efficienza, piuttosto che limitarne l'emittanza.

L'analisi dei parametri di deposizione che ha portato a determinare l'in-

sieme di condizioni da cui deriva la migliore efficienza ha mostrato la fondamentale importanza della composizione chimica del bagno galvanico: infatti, oltre alla presenza del costituente principale, ovvero il Cr^{+3} , si è verificato il contributo determinante apportato dai “catalizzatori”. Questi facilitano il trasporto dello ione principale in soluzione e la sua deposizione al catodo, limitando al contempo le reazioni collaterali. In questo modo si riesce ad ottenere il cromo nero con un miglioramento di η del $5\div 8\%$ ed a densità di corrente molto inferiori rispetto al caso in cui i catalizzatori non sono presenti.

Densità di corrente e temperatura del bagno galvanico sono i parametri principali su cui operare: questi sono legati tra loro poiché per ogni temperatura si ha un massimo di efficienza. La densità di corrente a cui si ottiene tale massimo è tanto minore quanto minore è la temperatura del bagno. I migliori risultati sono stati ottenuti a $20\text{ }^\circ\text{C}$ con una densità di corrente di 60 A dm^{-2} .

Mentre l’agitazione della soluzione durante la deposizione non si è rivelata un parametro che influenza la qualità del deposito, il tempo della deposizione è molto importante: infatti, dagli studi condotti, il tempo ottimale di deposizione è 1 minuto, poiché sia per tempi minori che maggiori si ha un peggioramento dell’efficienza.

Dall’analisi della superficie si è visto che il cromo nero è uno strato di materia soffice, non compatta, con aspetto estremamente frastagliato e composta da globuli di piccole dimensioni costituiti da un nucleo di cromo metallico circondato da uno strato di ossidi e idrossidi di cromo. L’aspetto della superficie influenza le caratteristiche ottiche del materiale: infatti esiste una correlazione tra la rugosità superficiale e α/ε_T secondo cui all’aumentare di R_z si ha una perdita di selettività.

Numerose e importanti informazioni si sono ottenute dalla valutazione degli effetti provocati dai trattamenti termici: infatti per un assorbitore solare è di fondamentale importanza conoscere le caratteristiche ottiche alla temperatura di funzionamento. Il cromo nero analizzato è caratterizzato da un miglioramento della selettività dopo essere stato esposto alle alte temperature ($300\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$) soprattutto nei casi in cui il substrato sia Ni Watts. Si è potuto valutare anche che il rame non è un buon substrato per applicazioni che possano trovarsi a temperature superiori ai $300\text{ }^\circ\text{C}$ a causa della sua facile interdiffusione con altri metalli.

L’esposizione dell’assorbitore alla temperatura di esercizio si comporta inoltre come una sorta di livellante nei confronti di η il cui valore medio si attesta a circa 0.8. Infatti il trattamento termico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ provoca un miglioramento delle efficienze degli assorbitori che inizialmente possedevano delle η abbastanza basse e un cambiamento esattamente opposto per gli assorbitori che appena depositi presentavano le migliori efficienze.

La presenza dello ione fluoruro nella composizione del bagno galvanico comporta invece una minore resistenza dello strato assorbitore nei confronti

della temperatura. Alla luce di queste considerazioni la composizione ottimale del bagno galvanico individuata è costituita da $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 266 g l^{-1} , H_2SiF_6 10 g l^{-1} , NaH_2PO_4 4 g l^{-1} e $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15 g l^{-1} .

Infine, nonostante in precedenza si sia individuato il miglior substrato in base alle sue caratteristiche ottiche, si è visto sperimentalmente come questo parametro non si rifletta in maniera determinante sull'efficienza finale. Infatti, come già detto, è importante massimizzare l'assorbimento piuttosto che limitare l'emissione dell'assorbitore. Per questo motivo e considerate le prove effettuate, si può affermare che i substrati considerati sono tra loro equivalenti. Alla luce di ciò il substrato più adatto è il nichel ottenuto con il metodo di Wood, poiché è quello che necessita di minor lavorazione e non presenta le limitazioni riguardo alle temperature di utilizzo viste per il rame.

Il miglior campione ottenuto, che rispetta le condizioni appena elencate, presenta una efficienza di conversione energetica $\eta=0.88$: questo valore non è molto lontano, e talvolta migliore, delle efficienze dei ben più costosi CER-MET ($\eta=0.85 \div 0.93$), oltre ad essere migliore delle efficienze dei campioni ottenuti da cromo esavalente.

Rimane tuttavia ancora aperto un possibile vasto argomento di indagine che non è stato trattato in questo lavoro, ovvero la predizione teorica degli spettri dell'assorbitore tramite le teorie di Maxwell-Garnett e di Mie a partire dalle dimensioni delle particelle di cromo nero. Dall'analisi della superficie si è messo in evidenza come le particelle costituenti l'assorbitore abbiano una distribuzione di dimensioni abbastanza definita e come l'esposizione a temperature superiori ai $300 \text{ }^\circ\text{C}$ comporti generalmente la perdita della selettività di tali dimensioni, ma in mancanza di spettri simulati non si è potuto correlare tali caratteristiche al comportamento ottico del materiale.

Bibliografia

- [1] T. Tesfamichael. *Characterization of selective solar absorbers: experimental and theoretical modeling*. PhD thesis, University of Uppsala, Sweden, 2001.
- [2] D. Fissi. *Studio e modellazione termo-fluidodinamica del tubo ricevitore di un collettore parabolico lineare (PTC) di piccola taglia per la produzione di calore industriale a media temperatura*. PhD thesis, Università degli studi di Firenze scuola di dottorato in ingegneria industriale, 2012.
- [3] G. Gukhman M. Koltun and A. Gavrilina. Stable selective coating black nickel for solar collector surfaces. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 33(1):41 – 44, 1994.
- [4] Ewa Wäckelgård. Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 56(1):35–44, 1998.
- [5] S.N. Patel, O.T. Inal, A.J. Singh, and A. Scherer. Optimization and thermal degradation study of black nickel solar collector coatings. *Solar Energy Materials*, 11(5–6):381–399, 1985.
- [6] M.R. Bayati, M.H. Shariat, and K. Janghorban. Design of chemical composition and optimum working conditions for trivalent black chromium electroplating bath used for solar thermal collectors. *Renewable Energy*, 30(14):2163–2178, 2005.
- [7] Glen E. McDonald. Spectral reflectance properties of black chrome for use as a solar selective coating. *Solar Energy*, 17(2):119–122, 1975.
- [8] P.M. Driver. An electrochemical approach to the characterisation of black chrome selective surfaces. *Solar Energy Materials*, 4(2):179–202, 1981.
- [9] A. Muehlratzer, G.P. Goerler, E. Erben, and H. Zeilinger. Selection of a black chrome bath for continuous tube-plating and the properties of the coatings deposited from it. *Solar Energy*, 27(2):115 – 120, 1981.

- [10] Kil Dong Lee, Won Chae Jung, and Jong Heon Kim. Thermal degradation of black chrome coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63(2):125 – 137, 2000.
- [11] R.B. Pettit, R.R. Sowell, and I.J. Hall. Black chrome solar selective coatings optimized for high temperature applications. *Solar Energy Materials*, 7(2):153–170, 1982.
- [12] <http://www.energie-solaire.com/>.
- [13] C. E. Kennedy. Review of mid-to-high temperature solar selective absorber materials. *National Renewable Energy Laboratory*, 2002.
- [14] Carl M. Lampert. Coatings for enhanced photothermal energy collection i. selective absorbers. *Solar Energy Materials*, 1(5–6):319 – 341, 1979.
- [15] Walter F. Bogaerts and Carl M. Lampert. Materials for photothermal solar energy conversion. *Journal of Materials Science*, 18:2847–2875, 1983. 10.1007/BF00700767.
- [16] Nenad V. Mandich and Donald L. Snyder. *Electrodeposition of Chromium*, pages 205–248. John Wiley Sons, Inc., 2010.
- [17] V.K. Gupta, A.K. Shrivastava, and Neeraj Jain. Biosorption of Chromium(VI) from aqueous solutions by green algae spirogyra species. *Water Research*, 35(17):4079 – 4085, 2001.
- [18] E. Bertorelle. *Trattato di galvanotecnica*. 1977.
- [19] L. Paracchini. *Manuale di trattamenti e finiture*. 2003.
- [20] Carl M. Lampert. Microstructure on a black chrome solar selective absorber. SPIE 22nd International Technical Symposium, San Diego, CA, August 28-31, 1978, 1978. <http://www.escholarship.org/uc/item/0fp6z832>.
- [21] Carl M. Lampert and Jack Washburn. Microstructure of a black chrome solar selective absorber. *Solar Energy Materials*, 1(1–2):81 – 92, 1979.
- [22] C.M. Lampert and J. Washburn. Microstructure and optical properties of black chrome before and after exposure to high temperatures. volume 19. Solar Energy Research Institute, SERI/TP-49-182, Golden, CO, 1979.
- [23] Carl M. Lampert. Metallurgical analysis and high temperature degradation of the black chrome solar selective absorber. *Thin Solid Films*, 72(1):73 – 82, 1980.

- [24] G. Zajac, G. B. Smith, and A. Ignatiev. Refinement of solar absorbing black chrome microstructure and its relationship to optical degradation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 51(10):5544–5554, 1980.
- [25] P.H. Holloway, K. Shanker, R.B. Pettit, and R.R. Sowell. Oxidation of electrodeposited black chrome selective solar absorber films. *Thin Solid Films*, 72(1):121 – 128, 1980.
- [26] M. Palomar-Pardavé L. Huerta M. Aguilar, E. Barrera and S. Muhl. Characterization of black and white chromium electrodeposition films: surface and optical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 329(1–3):31 – 38, 2003. 7th Int. Workshop on non-crystalline solids.
- [27] C Anandan, V.K William Grips, K.S Rajam, V Jayaram, and Parthasarathi Bera. Investigation of surface composition of electrodeposited black chrome coatings by x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*, 191(1-4):254–260, 2002.
- [28] B. N. Popov, R. E. White, D. Slavkov, and Z. Koneska. Reduction of chromium (vi) when solar selective black chromium is deposited in the presence of organic additive. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(1):91–98, 1992.
- [29] A. Liang Z. Zeng and J. Zhang. A review of recent patents on trivalent chromium plating. *Recent Patents on Materials Science*, 2:50–57, 2009.
- [30] R. Cloots V. Moise and A. Rulmont. Study of the electrochemical synthesis of selective black coatings absorbing solar energy. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(8):1323 – 1329, 2001.
- [31] S. Surviliene, L. Orlovskaja, and S. Biallozor. Black chromium electrodeposition on electrodes modified with formic acid and the corrosion resistance of the coating. *Surface and Coatings Technology*, 122(2-3):235–241, 1999.
- [32] Roberto Giovanardi, Ercole Soragni, Claudio Fontanesi, Valentina De Renzi, Umberto Del Pennino, and Maria Luisa Foresti. On the electroreduction mechanism of Cr(VI) aqueous solutions on iron and copper cathodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 576(2):243–252, 2005.
- [33] M. Aguilar-Sánchez, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, M.T. Ramírez-Silva, E. Barrera, and B.R. Scharifker. Electrochemical nucleation and growth of black and white chromium deposits onto stainless steel surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 647(2):128–132, 2010.

- [34] A. Ignatiev, P. O'Neill, and G. Zajac. The surface microstructure optical properties relationship in solar absorbers: black chrome. *Solar Energy Materials*, 1(1–2):69 – 79, 1979.
- [35] Y.B Song and D.-T Chin. Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. *Electrochimica Acta*, 48(4):349 – 356, 2002.
- [36] Agnès Rousseau and Patrick Benaben. Electrochemical study of a trivalent chromium bath for compositionally modulated multilayer application. *Metal Finishing*, 100(2):92–97, 2002.
- [37] Sònia Eugènio, Carmen Mireya Rangel, Rui Vilar, and Ana Maria Botelho do Rego. Electrodeposition of black chromium spectrally selective coatings from a Cr(III)-ionic liquid solution. *Thin Solid Films*, 519(6):1845–1850, 2011.
- [38] G. Saravanan and S. Mohan. Structure, current efficiency, and corrosion properties of brush electrodeposited (BED) Cr from Cr(III)dimethyl formamide (DMF)-bath. *J Appl Electrochem*, 40:1–6, 2010.
- [39] Z. Abdel Hamid. Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt. *Surface and Coatings Technology*, 203(22):3442 – 3449, 2009.
- [40] Roberto Giovanardi and Gianpaolo Orlando. Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions. *Surface and Coatings Technology*, 205(15):3947 – 3955, 2011.
- [41] G. Kirchhoff. Ueber das verhältniss zwischen dem emissionsvermögen und dem absorptionsvermögen der körper für wärme und licht. *Annalen der Physik*, 185(2):275–301, 1860.
- [42] J. R. Davis, editor. *ASM Specialty Handbook: nickel, cobalt and their alloys*. 2000.
- [43] *81st Metal Finishing Guidebook*, volume 111. 2013.
- [44] Robert B. Ross. *Handbook of metal treatments and testing*. Chapman and Hall, New York, 1988.
- [45] G. A. Di Bari. *Modern Electroplating*, chapter Electrodeposition of Nickel, pages 79–114. John Wiley & Sons, 2010.
- [46] W.E. Gettys, F.J. Keller, M.J. Skove, and T. Cannillo. *Fisica classica e moderna*. Number v. 1 in Fisica classica e moderna. McGraw-Hill Companies, 1998.

- [47] S. Pratesi E. Sani and M. De Lucia. Optical and structural characterization of nickel coatings for solar collector receivers. *International Journal of Photoenergy*, page 7, 2014. Article ID 834128, doi:10.1155/2014/834128.
- [48] J. M. Behaghel J. Lafait and S. Berthier. Le chrome noir et la sélectivité aux moyennes températures (100-250 °C). *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, 15(403-409), 1980. DOI: 10.1051/rphysap:01980001503040300.
- [49] Xuefeng Wang and Lester Andrews. Infrared spectra and structures of the coinage metal dihydroxide molecules. *Inorganic Chemistry*, 44(24):9076–9083, 2005. PMID: 16296863.
- [50] American Society for Testing and Materials (ASTM). Extraterrestrial spectrum, terrestrial global 37 deg south facing tilt direct normal + circumsolar. <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [51] EPA. Locating and estimating air emissions from sources of chromium (supplement). Technical report, Office of Air Quality Planning and Standards - Office of Air and Radiation - U.S. Environmental Protection Agency, 1989.
- [52] Hans Stuenzi, Leone Spiccia, Francois P Rotzinger, and Werner Marty. Early stages of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution. 4. The stability constants of the hydrolytic dimer, trimer, and tetramer at 25 °C and I= 1.0 M. *Inorganic Chemistry*, 28(1):66–71, 1989.
- [53] Leone Spiccia and Werner Marty. The fate of active chromium hydroxide, $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in aqueous suspension. study of the chemical changes involved in its aging. *Inorganic Chemistry*, 25(3):266–271, 1986.
- [54] U. Frei B. Carlsson, K. Moeller and M. Koehl. Accelerated life testing of solar absorber coatings. pages 79–90, 1994.
- [55] B. Carlsson K. Möller M. Köhl S. Brunold, U. Frei. Results of a Round Robin on accelerated testing of absorber surface durability. 1998.
- [56] Michael Köhl, Markus Heck, Kenneth Möller, Bo Carlsson, Stefan Brunold, Ueli Frei, Ole Holck, Svend Svendsen, Henk Oversloot, and Gary Jorgensen. Materials in solar thermal collectors. *Proceedings (CD-ROM) of Eurosun*, 2000.
- [57] S. Brunold, U. Frei, B. Carlsson, K. Möller, and M. Köhl. Accelerated life testing of solar absorber coatings:: Testing procedure and results. *Solar Energy*, 68(4):313 – 323, 2000.

- [58] B Carlsson, K Möller, U Frei, S Brunold, and M Köhl. Comparison between predicted and actually observed in-service degradation of a nickel pigmented anodized aluminium absorber coating for solar dhw systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61(3):223 – 238, 2000.
- [59] Bo Carlsson. Durability assessment of solar energy materials based on general methodology of accelerated life testing: Introduction. In *NRC and IEA SHC Task 27 Workshop on Recent research activities in IEA Task 27 October*, 2002.
- [60] Bo Carlsson. Recommended qualification test procedure for solar absorber surface durability. In *Task 27 Performance of Solar Façade Components*. IEA Solar Heating and Cooling Program, 2004. Project: Service life prediction tools for Solar Collectors.
- [61] S. Niemsorn K. Trakulcoo and P. Pitaksenpanich. Optical properties and aging characteristics of blackchrome surfaces. *ASEAN journal on science and technology for development*, 4(2):73–81, 1987.
- [62] T. K. Boström, Ewa Wäckelgård, and G. Westin. Durability tests of solution-chemically derived spectrally selective absorbers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89(2–3):197 – 207, 2005.
- [63] aa. vv. *Metodi analitici per le acque*. Consiglio Nazionale delle Ricerche, 1979.
- [64] Gustav Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.