

## NANOMECHANICKÁ CHARAKTERIZACE MULTIVRSTEV PRO SYSTÉMY KONCENTRUJÍCÍ SOLÁRNÍ ENERGII

Reklamní článek firmy Anton-Paar

JAROSLAV ČECH<sup>a\*</sup>, JIŘÍ NOHAVA<sup>b</sup>,  
MIHAELA DUBUISSON<sup>b</sup> a MARTINA  
VILIMOVSKÁ<sup>c</sup>

<sup>a</sup> České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Katedra materiálů, Trojanova 13, 120 00 Praha 2, Česká republika, <sup>b</sup> Anton Paar TriTec, Rue de la Gare 4, 2034 Peseux, Švýcarsko, <sup>c</sup> Anton Paar, Strakonická 3309/2e, 150 00 Praha 5, Česká republika  
jaroslav.cech@fffi.cvut.cz, jiri.nohava@anton-paar.com, martina.vilimovska@anton-paar.com

Klíčová slova: nanoindentace, vrypové zkoušky, absorpční multivrstvy, solární energie

### Úvod

Systémy koncentrující solární energii (concentrating solar power systems, CSP) založené na konverzi sluneční tepelné energie na energii elektrickou jsou jedním z nejslibnějších a zároveň již využívaných zdrojů obnovitelné energie<sup>1–4</sup>. Technologie tzv. „parabolic trough solar collectors“ (PTSC) využívá zrcadla k přeměření a koncentraci slunečního záření, které ohřívá transportní kapalinu ve sběrném potrubí. Ohřátá kapalina následně slouží k produkci elektrické energie (obr. 1). Technologie PTSC byla úspěšně instalována v řadě zemí světa a jedná se o jeden z nejvíce vědecky a technicky prozkoumaných systémů CSP.

Současné PTSC systémy jsou navrženy na provozní teplotu transportní kapaliny 400 °C. Z důvodů udržení konkurenceschopnosti na trhu obnovitelné energie jsou vyvíjeny nové systémy s pracovní teplotou až 600 °C,

jejichž účinnost může být navýšena o 5 až 10 %. Při takto vysokých teplotách se však mohou objevit nové degradační procesy vedoucí ke snížení účinnosti<sup>6</sup>. Pochopení těchto procesů je pro další rozvoj PTSC systémů, jejichž životnost je plánována na minimálně 20 až 25 let, zásadní jak z technologického, tak ekonomického hlediska.

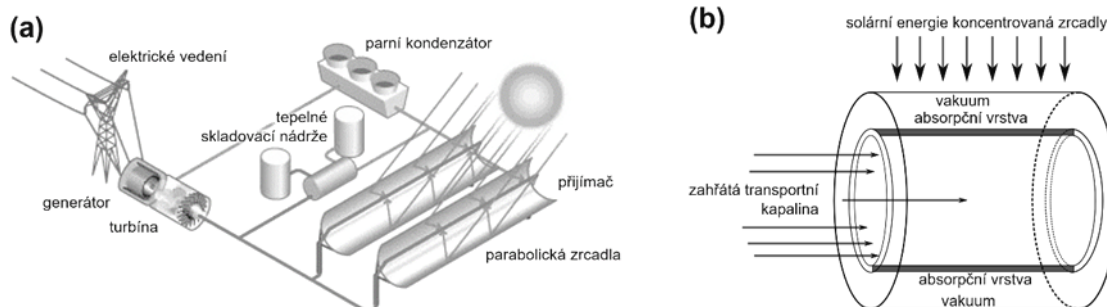
Klíčovým faktorem ovlivňujícím účinnost a životnost PTSC systémů je absorpční vrstva nanosená na korozi-vzdorném potrubí, ve kterém proudí transportní kapalina. Náročné požadavky na tuto součást systému mohou být splněny pouze použitím speciálních multivrstev<sup>7,8</sup>.

Optické vlastnosti a termální stabilita absorpčních vrstev již byly důkladně studovány, nicméně existuje pouze omezené množství informací o mechanických vlastnostech těchto multivrstev. Změny tvrdosti a Youngova modulu přitom mohou upozorňovat na zhoršování optických vlastností. Degradaci způsobuje především teplotní cyklování (rozdíl teplot den-noc), které může vést až k adhezivnímu porušení vrstvy.

Tento příspěvek je zaměřen na charakterizaci mechanických vlastností a adheze typické absorpční multivrstvy používané v PTSC. V rámci této práce byla vyvinuta metodika umožňující měření tvrdosti a Youngova modulu (nanoindentace) a adheze absorpční vrstvy (vrypové zkoušky) před a po urychlených testech stárnutí simulujících provoz celého systému v praxi.

### Experimentální postup

Absorpční multivrstva (tab. I) byla nanosená pomocí PVD (physical vapor deposition) magnetronového naprašování (IK4 Tekniker, Eibar, Španělsko) na vnější stranu trubek s vnitřním průměrem 80 mm a tloušťkou stěny 2 mm vyrobených z korozi-vzdorné oceli AISI 321. Ze 4 m dlouhých trubek používaných přímo ve skutečných provozních podmínkách PTSC byly vyříznuty přibližně



Obr. 1. (a) Schéma PTSC elektrárny<sup>5</sup>, (b) potrubí vedoucí transportní kapalinu

Tabulka I

Funkce, složení a tloušťka jednotlivých vrstev multivrstvy vytvořené PVD magnetronovým naprašováním

Vrstva	Složení	Tloušťka [nm]
Antireflexní (AR)	SiO <sub>2</sub>	75
Absorpční (AB)	Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60
Infrčervená odrazová (IRR)	Mo	200
Antidifuzní vrstva (AD)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150
Substrát (ocel AISI 321)		

20 cm dlouhé válce, které byly podrobeny testům urychleného stárnutí a mechanickým zkouškám. Testy urychleného stárnutí byly prováděny při teplotě 450 °C po dobu jednoho dne. Tlak kyslíku je klíčový pro oxidaci a poškození zkoumaných multivrstev, a proto byl udržován na konstantní úrovni 0,1 mbar.

### Nanoindentace

Nanoindentační testy, založené na vtlačování diamantového hrotu do povrchu zkoumaného materiálu, byly provedeny na zařízení UNHT (Ultra Nanoindentation Tester) společnosti Anton Paar (Peseux, Švýcarsko) pomocí Berkovičova trojbokého hrotu. Zkoušená tělesa byla uchycena ve speciálním stojanu, který byl vyvinut pro tento typ válcových vzorků (obr. 2). Tvrdost ( $H_{IT}$ ) a Youngův modul ( $E_{IT}$ ) byly získány analýzou experimentálních dat podle normy ISO 14577 (cit.<sup>9</sup>). Maximální úroveň zatížení byla volena tak, aby testované vrstvy nebyly ovlivněny vlastnostmi spodnějších vrstev a substrátu<sup>10,11</sup>. Maximální zatížení 0,02 mN vedlo k maximálním hloubkám vtisku při-



Obr. 2. Indentační zkouška na válcových vzorcích prováděná pomocí UNHT zařízení (válcový vzorek umístěn ve speciálním stojanu)

bližně 12 nm a bylo použito pro charakterizaci souboru dvou vrchních vrstev (AR+AB). Maximální zatížení 3 mN způsobilo penetraci hrotu do hloubky přibližně 130 nm a sloužilo tak k popisu vlastností multivrstvy jako celku. Nárůst síly na maximální hodnotu proběhl za 10 s, následovala výdrž na maximálním zatížení po dobu 5 s a odtížení během 10 s.

### Vrypové zkoušky

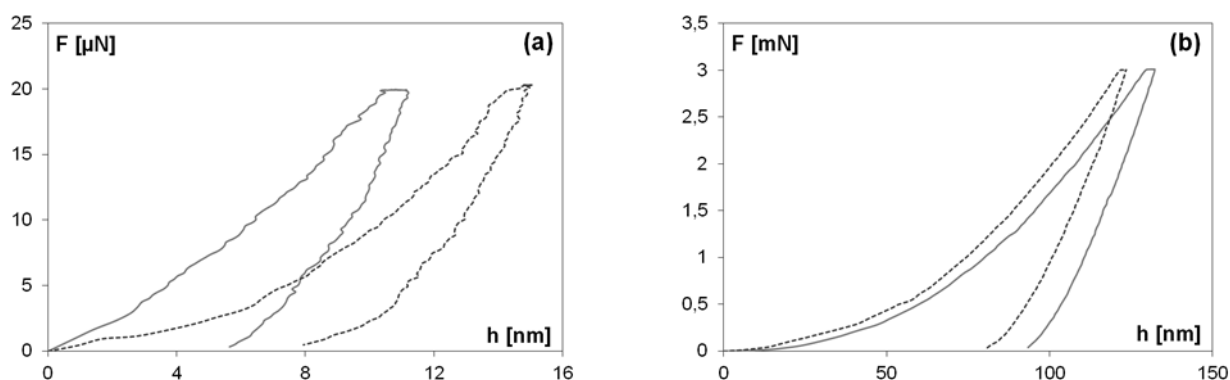
Vrypové zkoušky byly provedeny pomocí zařízení NST (Nano Scratch Tester) společnosti Anton Paar (Peseux, Švýcarsko). Jednotlivé vrypy o délce 1 mm byly vytvořeny diamantovým sféro-konickým hrotem o poloměru 10 μm. Zatížení během zkoušky postupně narůstalo rychlostí 1000 mN min<sup>-1</sup> z 2 mN na 500 mN. Součástí testu byla speciální „pre-scan“ a „post-scan“ procedura umožňující odstranění vlivu nerovností původního povrchu a vedoucí k získání hodnot celkové a zbytkové hloubky vrypu. Záznam naměřených veličin (celková hloubka, zbytková hloubka, třecí síla, normálová síla, atd.) byl synchronizován s obrazem z optického mikroskopu pomocí tzv. „Panorama“ záznamu. Následně bylo možné určit kritická zatížení ( $L_c$ ) definovaná jako minimální síla potřebná ke vzniku charakteristického typu porušení. Obvykle je možné identifikovat několik druhů porušení: první trhliny ve vrstvě (kohezní porušení), částečná delaminace (převážně adhezní porušení), celková delaminace vrstvy (kompletní ztráta adheze mezi vrstvou a substrátem).

### Výsledky a diskuse

#### Nanoindentace

Typické indentační křivky síla-hloubka vtisku s maximálním zatížením 0,02 mN jsou znázorněny v obr. 3a. Maximální hloubka vtisků byla přibližně 12 nm, což je méně než desetina tloušťky dvou vrchních vrstev (AB+AR) a vliv spodnějších vrstev tak lze zanedbat. I přes velmi nízké hloubky vtisku křivky vykazovaly nízkou hladinu šumu a malý rozptyl, který byl pravděpodobně způsoben nehomogenní strukturou vrstev obsahujících póry a dutiny.

Ačkoliv rozdíly nejsou výrazné (tab. II), vyšší hloubka vtisku a tedy i nižší tvrdost byly pozorovány u vzorků



Obr. 3. Typické indentační křivky (síla-hloubka vtisku) vzorků před a po urychlených testech stárnutí: (a) maximální zatížení 0,02 mN, (b) maximální zatížení 3 mN, — nestárnuto, - - - stárnuto

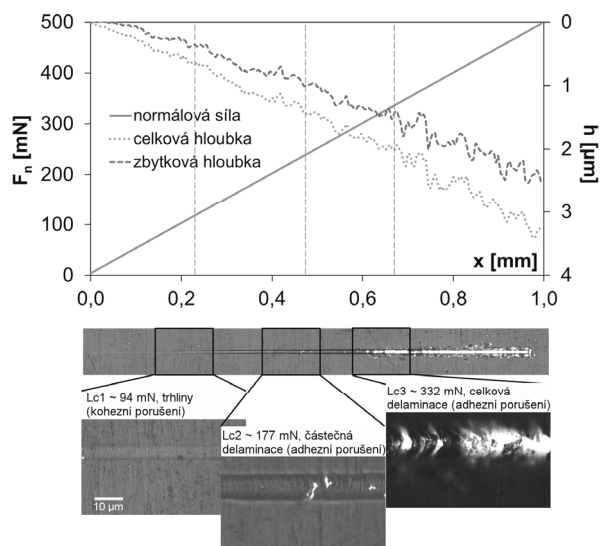
po urychlených zkouškách stárnutí. Mírně výraznější pokles nastal u hodnot Youngova modulu. Tento vývoj může být připsán strukturním změnám vrstev způsobených vystavením vysoké teplotě a oxidaci, nicméně změny zůstávají poměrně malé.

Je třeba zmínit nižší hodnoty tvrdosti vrchních vrstev. Zatímco v literatuře lze pro  $\text{SiO}_2$  nalézt hodnoty tvrdosti okolo 10 GPa, tvrdost měřená vrstvy nabývala pouze přibližně 3 GPa. To je pravděpodobně důsledkem přípravy vrstvy pomocí PVD magnetronového naprašování. V literatuře bylo pozorováno, že tímto procesem mohou vznikat různé struktury s různými mechanickými vlastnostmi v důsledku jiných parametrů nanášení<sup>12,13</sup>.

Indentace s maximálním zatížením 3 mN vedla k hloubkám vtisku přibližně 130 nm (obr. 3b) a sloužila tak k charakterizaci multivrstvy jako celku. Vzorky po zkouškách urychleného stárnutí měly vyšší tvrdost a Youngův modul v porovnání s nestárnutými vzorky (tab. II). Pravděpodobným důvodem je uvolnění vnitřních tahových pnutí v molybdenové IRR vrstvě způsobené dlouhodobým vystavením vysokým teplotám<sup>14</sup>. Zároveň to také naznačuje, že vrchní vrstvy (AR, AB) poskytují dostatečnou ochranu spodnějším vrstvám proti vysokoteplotní oxidaci, která by mohla způsobovat zhoršení mechanických a tím i optických vlastností.

### Vrypové zkoušky

Vrypové zkoušky s postupně vzrůstajícím normálovým zatížením byly provedeny s cílem porovnat kohezní



Obr. 4. Typický vryp vytvořený v nestárnutém vzorku: záznam měřených veličin, Panorama obraz celého vrypu a detaily porušení odpovídající jednotlivým kritickým zatížením

### Tabulka II

Tvrdost ( $H_{IT}$ ) a Youngův modul ( $E_{IT}$ ) vzorků před a po testech urychleného stárnutí pro maximální zatížení 0,02 mN a 3 mN

Vzorek	0,02 mN		3 mN	
	$H_{IT}$ [MPa]	$E_{IT}$ [GPa]	$H_{IT}$ [MPa]	$E_{IT}$ [GPa]
Nestárnuté	$3017,7 \pm 497,8$	$70,4 \pm 13,1$	$9590,5 \pm 1081,8$	$177,0 \pm 14,3$
Stárnuté	$2531,7 \pm 278,0$	$57,6 \pm 11,1$	$12462,9 \pm 608,1$	$190,2 \pm 10,3$

Tabulka III  
Kritická zatížení vzorků před a po testech urychleného stárnutí

Vzorek	$L_{c1}$ [mN]	$L_{c2}$ [mN]	$L_{c3}$ [mN]
Nestárnuté	94,4 ± 17,4	177,1 ± 49,2	331,7 ± 36,8
Stárnuté	136,3 ± 22,8	236,2 ± 13,2	376,7 ± 24,2

a adhezní vlastnosti multivrstvy před a po urychlených testech stárnutí<sup>15,16</sup>. Díky unikátní „Panorama“ technologii je možné jednotlivé vrypy studovat i zpětně po provedení testů, a tak mohou být přesně určena kritická zatížení pro jednotlivé stejné typy porušení vrstvy. Na studovaných vzorcích byly pozorovány tři typy porušení odpovídající kritickým zatížením (obr. 4):

- $L_{c1}$ : první trhliny vycházející z hrany vrypu,
- $L_{c2}$ : částečná delaminace (částečné odkrytí substrátu),
- $L_{c3}$ : celková delaminace (odkrytí substrátu v celé šířce vrypu).

Oba typy porušení – kohezní trhliny ( $L_{c1}$ ) i ztráta adheze vrstvy ( $L_{c2}$  a  $L_{c3}$ ) – jsou důležité pro funkci celého systému. Kohezní trhliny vytvářejí přednostní oblasti, ve kterých mohou probíhat degradační procesy jako např. koroze a jejich vznik je tedy kritický pro životnost systému. Delaminace vrstvy způsobuje kompletní ztrátu funkčnosti a optických vlastností systému a během provozu by k ní nemělo docházet.

Výsledky vrypových zkoušek nestárnutých a stárnutých vzorků jsou porovnány v tab. III. Stárnutím došlo překvapivě ke zvýšení kritických zatížení potřebných k porušení vrstev. Relativně největší nárůst byl pozorován pro kritická zatížení  $L_{c1}$  a  $L_{c2}$ . U zatížení  $L_{c3}$  byl nárůst méně výrazný. Tato změna naznačuje zlepšení soudržnosti vrstev, které je následkem působení vysoké teploty během urychlených testů stárnutí. Použité podmínky stárnutí tak pravděpodobně nejsou dostatečně náročné, aby negativně ovlivnily soudržnost jednotlivých vrstev systému i multivrstvy a substrátu jako celku.

## Závěr

V této práci byly studovány mechanické vlastnosti a soudržnost typické multivrstvy používané v CSP elektrárnách (technologie PTSC) založených na konverzi sluneční tepelné energie na elektrickou. Cílem práce bylo vyvinout metodiku měření mechanických vlastností a přílnavosti a zároveň posoudit vliv provozních podmínek simulovaných testy urychleného stárnutí probíhajících při teplotě 450 °C na životnost systému. I přes velmi nízké tloušťky vrstev se podařilo určit jejich tvrdost, Youngův modul, kohezní a adhezní vlastnosti.

Hlavní výsledky indentačních a vrypových zkoušek mohou být shrnuty takto:

- tvrdost a Youngův modul dvou vrchních vrstev se po stárnutí mírně snížily,
- tvrdost a Youngův modul multivrstvy jako celku se po stárnutí mírně zvýšily,

- vrchní vrstva představuje dobrou ochranu spodních částí multivrstvy proti vysokoteplotní oxidaci,
- kohezní a adhezní vlastnosti byly stárnutím zlepšeny.

*Tato práce byla finančně podpořena projektem NECSO – Nanoscale Enhanced Characterization of Solar Selective Coatings programu FP7 (grant č. 310344). Autoři by dále rádi poděkovali za podporu ČVUT v Praze (grant č. SGS16/172/OHK4/2T/14) a za možnost využití přístrojů společnosti Anton Paar.*

## LITERATURA

1. Kennedy C. E., Price H.: *Proceedings of International Solar Energy Conference 2005, Orlando, 6 - 12 Aug. 2005*, Solar Energy 2005, 749.
2. Kennedy C. E.: *Technical Report NREL/TP-520-31267*. National Renewable Energy Laboratory, Golden 2002.
3. Lanxner M., Elgat Z.: *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion IX, 1 Aug. 1990*, Proceedings of SPIE (Granqvist C.-G., Lampert C. M., ed.), 1272, 240.
4. Kalogirou S. A.: *Prog. Energy Combust. Sci.* 30, 231 (2004).
5. <http://energy.gov/eere/energybasics/articles/linear-concentrator-system-basics-concentrating-solar-power>, staženo 15. 8. 2016.
6. Barriga J., Ruiz-de-Gopegui U., Goikoetxea J., Coto B., Cachafeiro H.: *Energy Procedia* 49, 30 (2014).
7. Selvakumar N., Barshilia H. C.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 98, 1 (2012).
8. Barlev D., Vidu R., Stroeve P.: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95, 2703 (2011).
9. ISO 14577-1: *Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 1: Test method* (2015).
10. Fischer-Cripps A. C.: *The IBIS Handbook of Nanoindentation*. Fischer-Cripps Laboratories, Forestville 2009.
11. Swain M. V., Menčík J.: *Thin Solid Films* 253, 204 (1994).
12. Alam A. U., Howlader M. M. R., Deen M. J.: *J. Microeng. Microeng.* 24, (2014).
13. Bobzin K., Lugscheider E., Maes M., Pinero C.: *Thin Solid Films* 494, 255 (2006).
14. Hoffman D. W., McCune R. C., v knize: *Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions* (Rossnagel S. M., Westwood W. D., Cuomo J. J., ed.),

- kap. 21. Noyes Publications, Park Ridge 1990.
15. Steinmann P. A., Tardy Y., Hintermann H. E.: *Thin Solid Films* 154, 333 (1987).
  16. Bull S. J., Berasetegui E. G.: *Tribol. Int.* 39, 99 (2006).

**J. Čech<sup>a</sup>, J. Nohava<sup>b</sup>, M. Dubuisson<sup>b</sup>, M. Vili-movská<sup>c</sup>** (<sup>a</sup> *Czech Technical University in Prague, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Republic*, <sup>b</sup> *Anton Paar Tritec, Switzerland*, <sup>c</sup> *Anton Paar, Czech Republic*): **Nanomechanical Characterization of Multilayers for Concentrating Solar Power Systems**

Mechanical properties and adhesion of absorber multilayer used in concentrating solar power systems (parabolic trough solar collector technology) were investigated using indentation and scratch measurements. It was found that top antireflective layer serves as good protection against high temperature oxidation. Only slight effect of accelerated ageing tests on hardness and Young's modulus was observed. Cohesive and adhesive properties of the coating after accelerated ageing tests were even better than before them.