

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

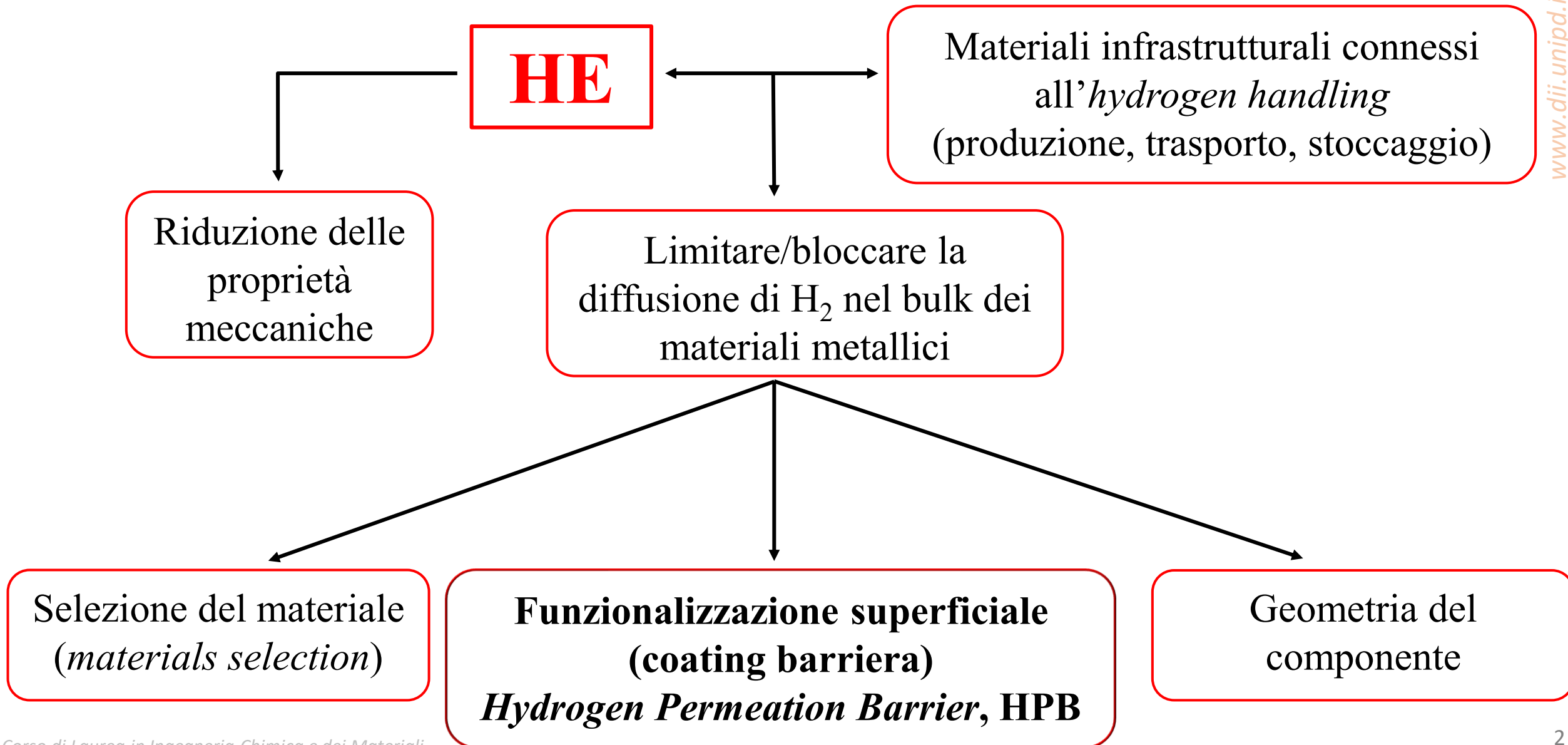
Corso di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Materiali

***Relazione per la prova finale***  
***«Rivestimenti barriera contro l'infragilimento di***  
***condutture per il trasporto e lo stoccaggio di H<sub>2</sub>»***

Tutor universitario: Prof.ssa Lucia Nicola

Laureando: *Stefano Bastianello*

Padova, 13/03/2024



Ottimizzazione di un processo LP-MOCVD (*Low Pressure Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) per la preparazione di coating HPB a matrice ceramica di  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Singoli layer  
( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ )

**OTTIMIZZAZIONE  
DEL PROCESSO**

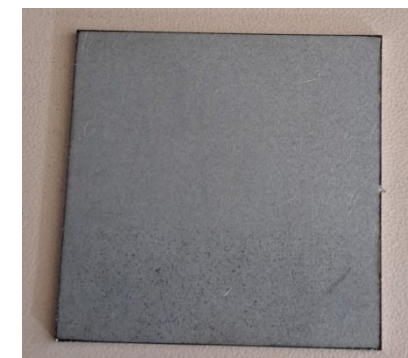
Sistemi  
compositi bi- e/o  
multi-layer di  
 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

**Substrato di prova:**  
Si(100)

- ✓ Temperatura di deposizione/crescita dei film
- ✓ Zona utile del reattore per la crescita dei film

**Target finale:**  
(acciaio)

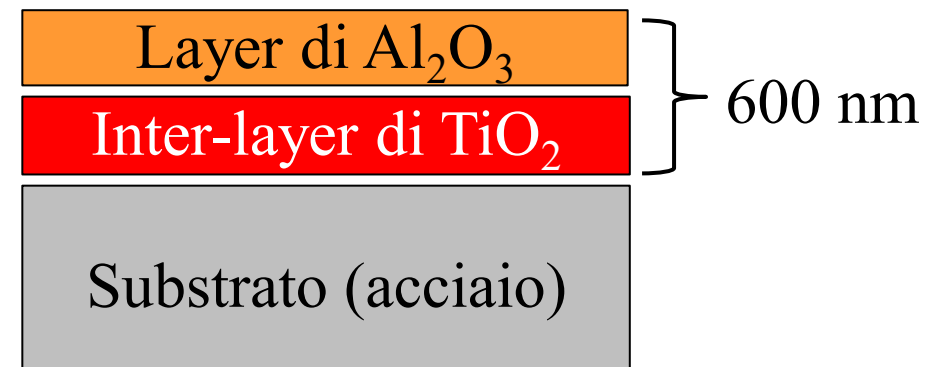
**CARATTERIZZAZIONE DEI  
COATING**



Coefficiente di **espansione termica** del ceramico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) inferiore a quello del metallo (target finale)

- Stress e/o difetti nel coating
- Delaminazione
- Distacco del rivestimento

Inserzione di un **inter-layer** di transizione che livelli tale mismatch termico



**Sistemi multistrato nanodimensionati** → aumento delle interfacce (siti trappola per  $\text{H}_2$ )

Deposizione dei film (singoli) di  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  su substrati di Si(100)



Caratterizzazione dei coating

**Valutazione dello spessore**

Spettroscopia in riflettanza UV-Vis

**Analisi chimica**

Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR)

**Cristallinità e analisi delle fasi**

Diffrazione ai raggi X (XRD)

**Analisi morfologico-composizionale**

Microscopia elettronica a scansione (SEM)

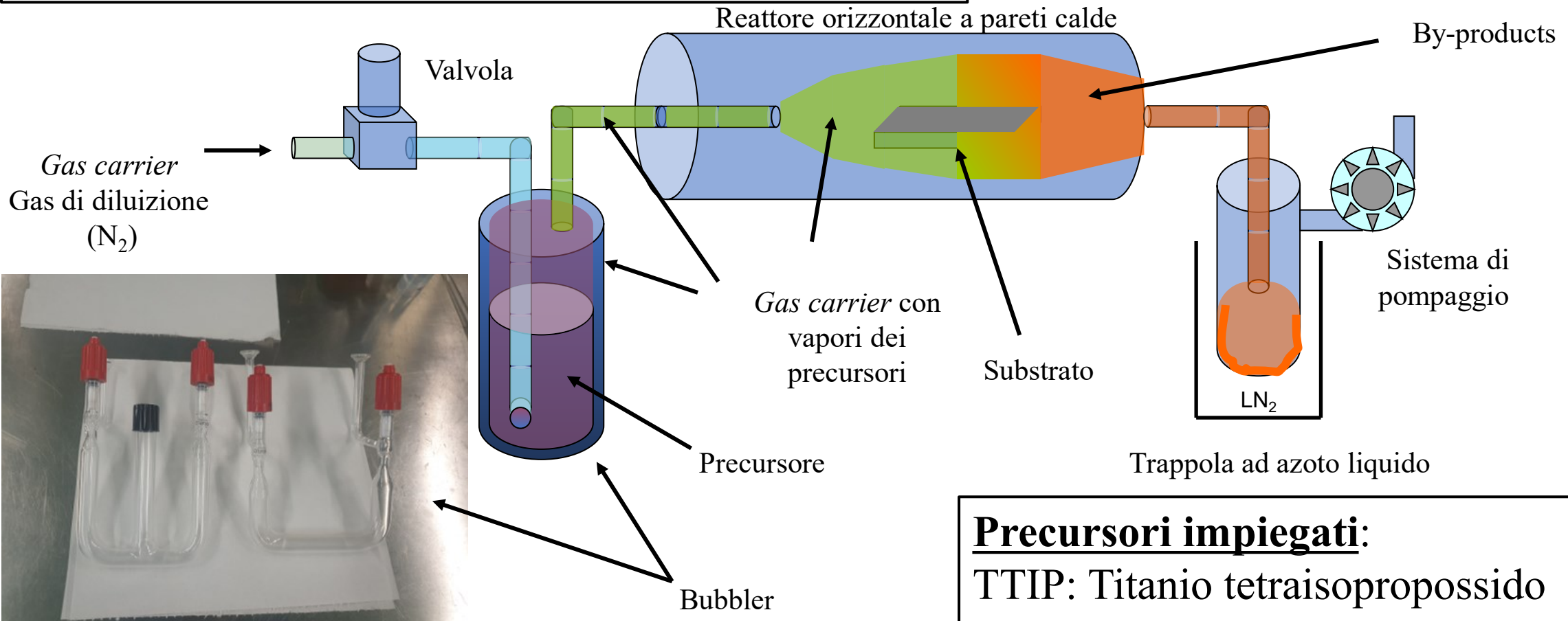
## Pressione operativa:

TiO<sub>2</sub>: 150 Pa (flusso di diluizione di N<sub>2</sub> addizionale)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 90 Pa (solo flusso del *gas carrier*)

## Temperature di deposizione:

380°C, 390°C, 400°C, 410°C e 420 °C



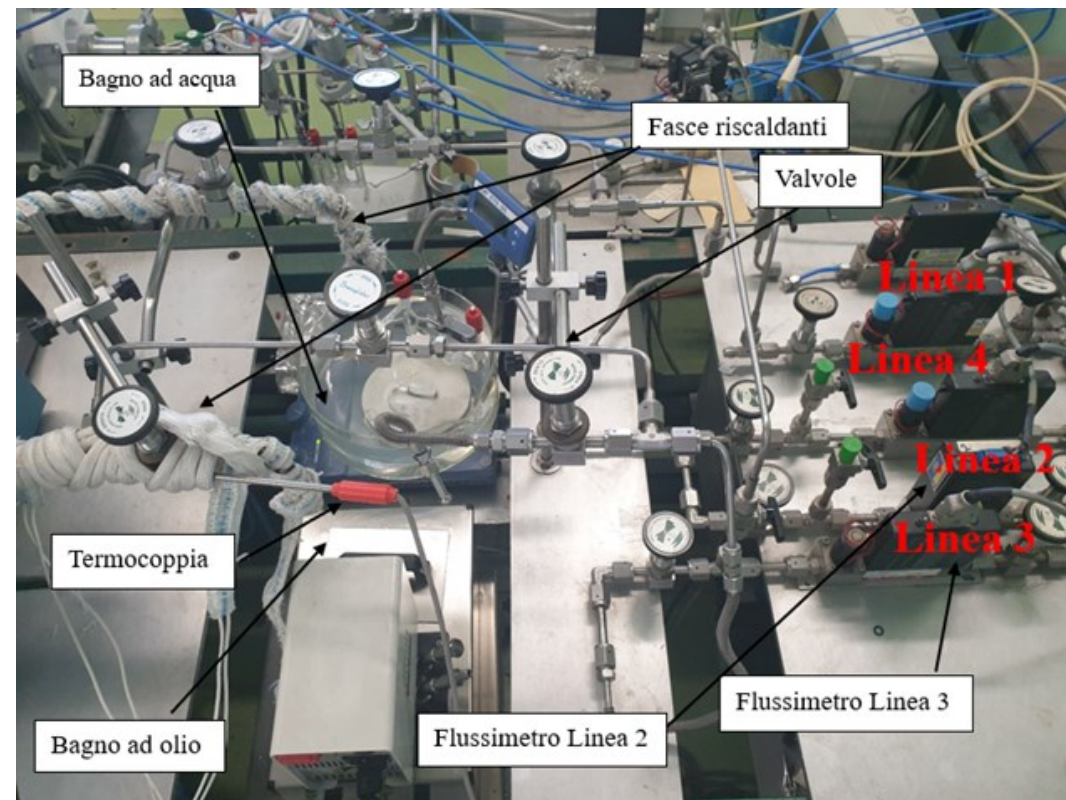
## Precursori impiegati:

TTIP: Titanio tetraisopropossido

ATI: Alluminio triisopropossido



*Visione globale del sistema MOCVD*



*Linee in ingresso al reattore*

Tipologia di film	Precursore	Temperatura di evaporazione del precursore [°C]	Durata processo [min]
Titania (TiO <sub>2</sub> )	TTIP	40	7
Allumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	ATI	130 (come liquido sottoraffreddato)	25

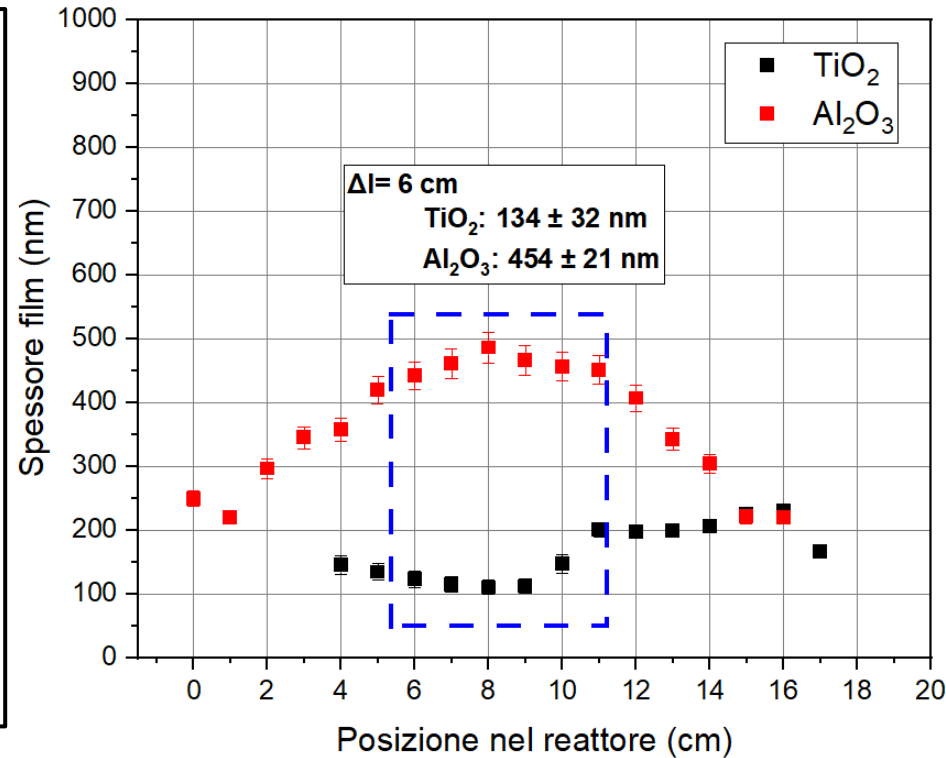
## Film di $\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ depositati a $380^\circ\text{C}$

**PARAMETRI  
OPERATIVI  
SPETTROFOTOMETRO:**

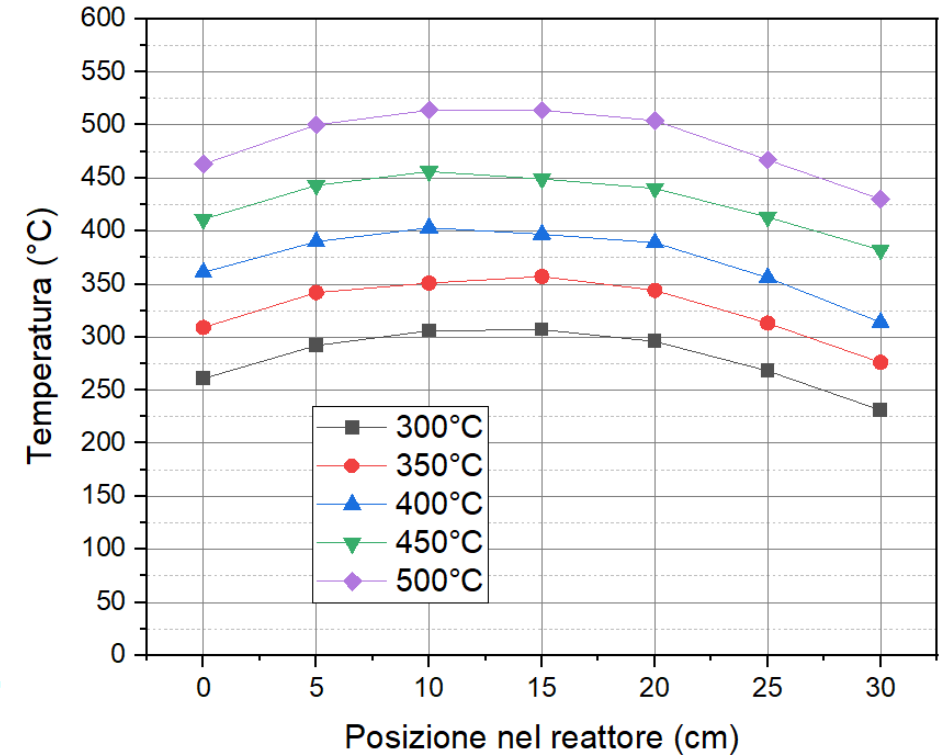
- Lunghezza d'onda tra  
350 e 850 nm  
- Angolo della radiazione  
incidente pari a  $5^\circ$

**INDICI DI RIFRAZIONE:**

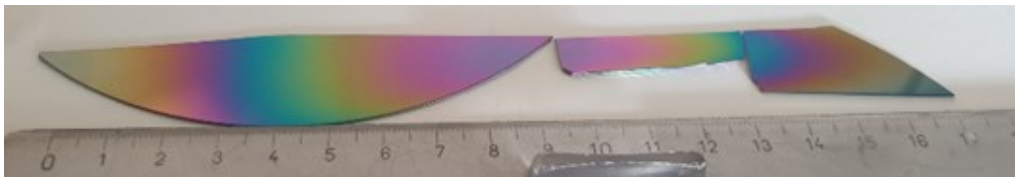
$\text{TiO}_2$ :  $n=2.4$   
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $n=1.6$



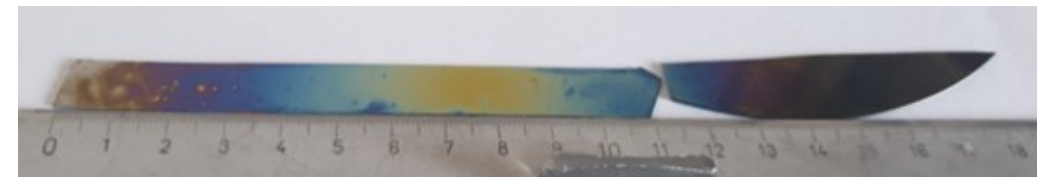
## Profilo di temperatura nel reattore MOCVD



$\text{Al}_2\text{O}_3$



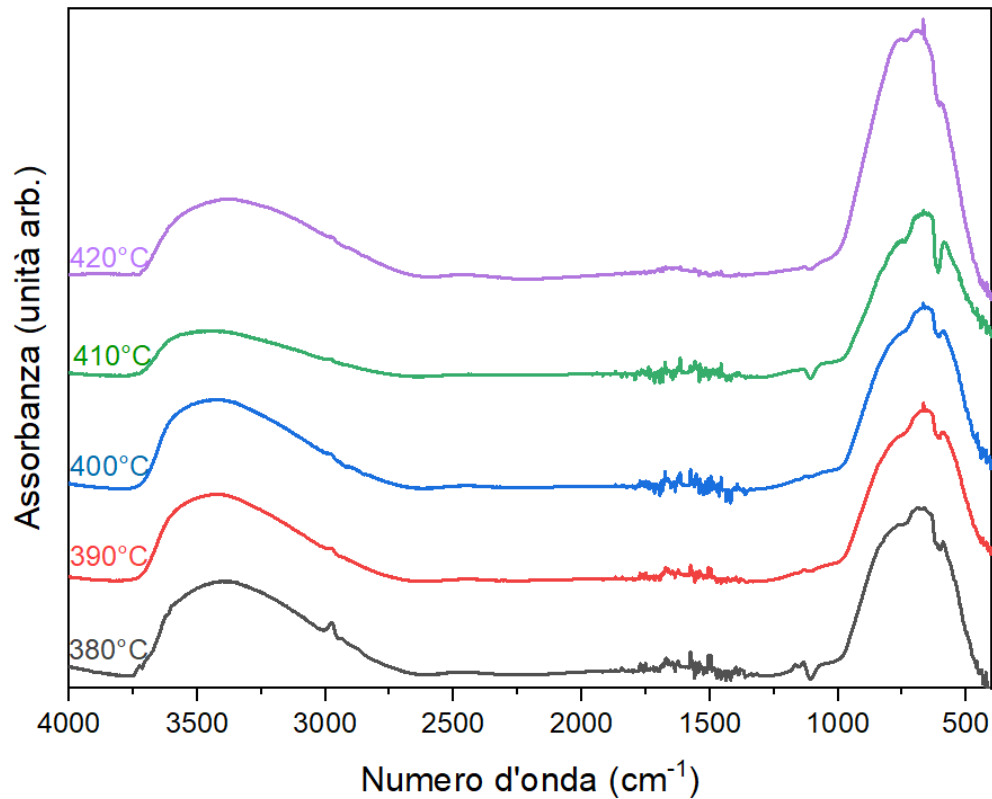
$\text{TiO}_2$



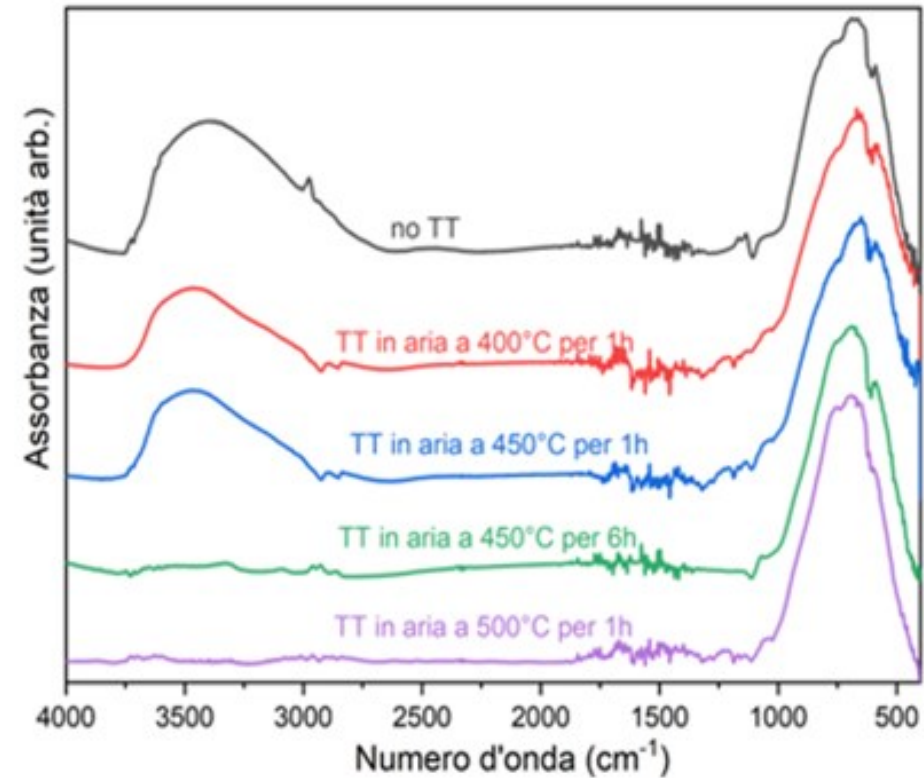


## PARAMETRI OPERATIVI SPETTROMETRO:

- Intervallo di numeri d'onda 4000-400  $\text{cm}^{-1}$
- 64 scansioni per spettro con una risoluzione spettrale di 2  $\text{cm}^{-1}$



T scelta:  
380°C



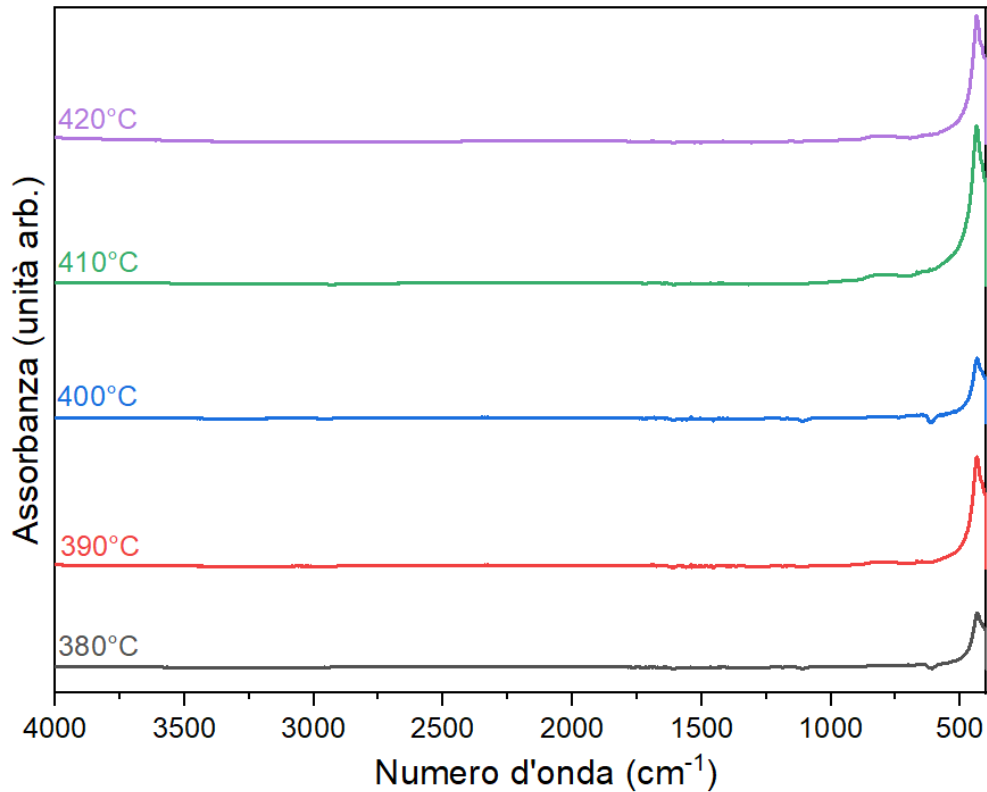
Presenza di **specie osso-idrossilate** nei film (nel range operativo di temperatura)

**Abbattimento forme idrossilate** con *annealing* a 500°C per 1 h o 450°C per 6 h

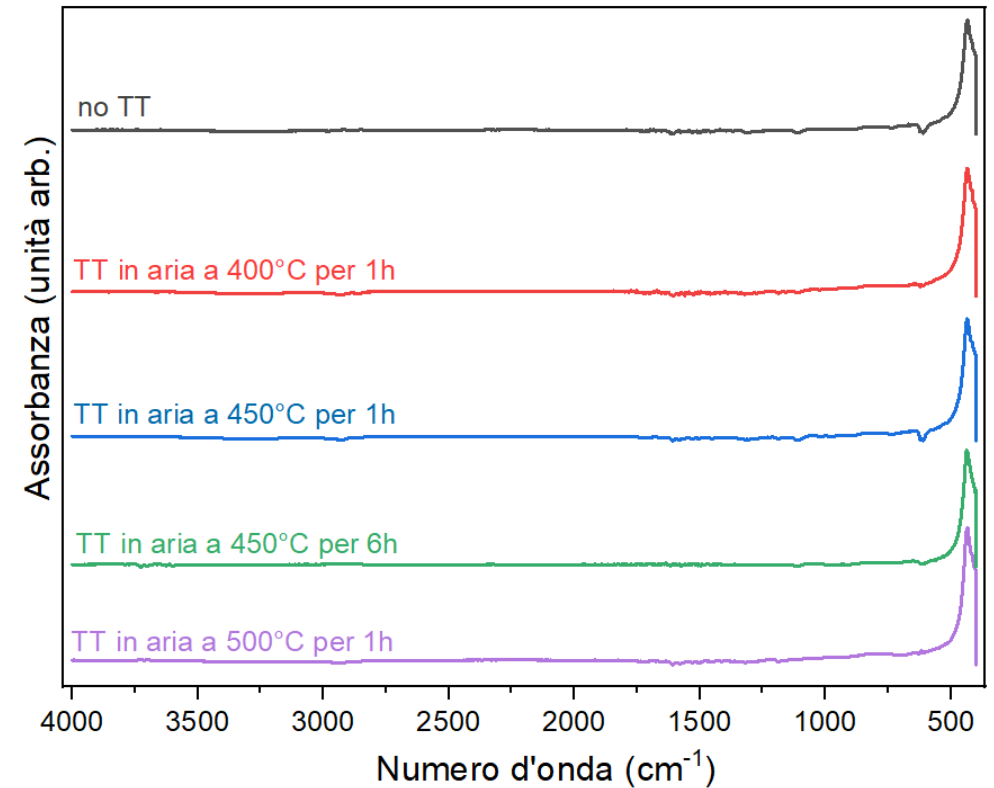
## PARAMETRI OPERATIVI SPETTROMETRO:

- Intervallo di numeri d'onda 4000-400  $\text{cm}^{-1}$
- 64 scansioni per spettro con una risoluzione spettrale di 2  $\text{cm}^{-1}$

**TiO<sub>2</sub>**



T scelta:  
380°C



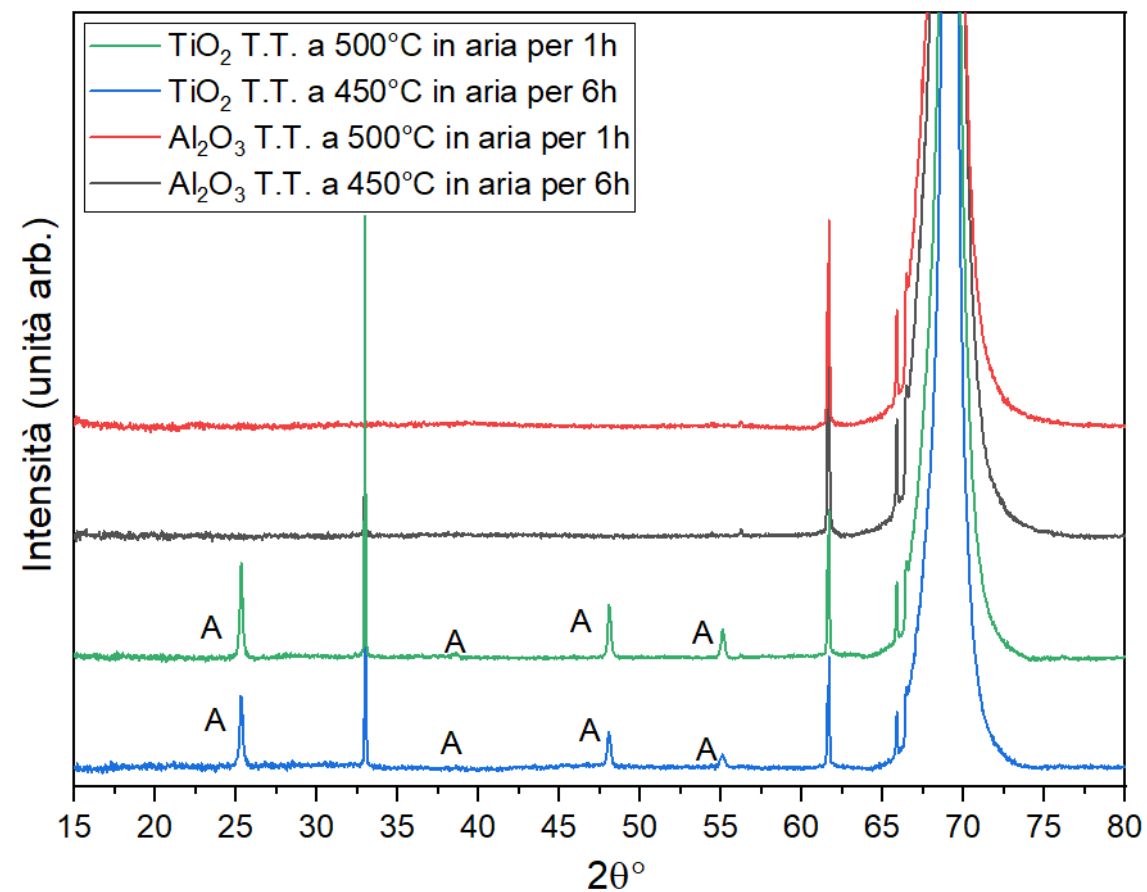
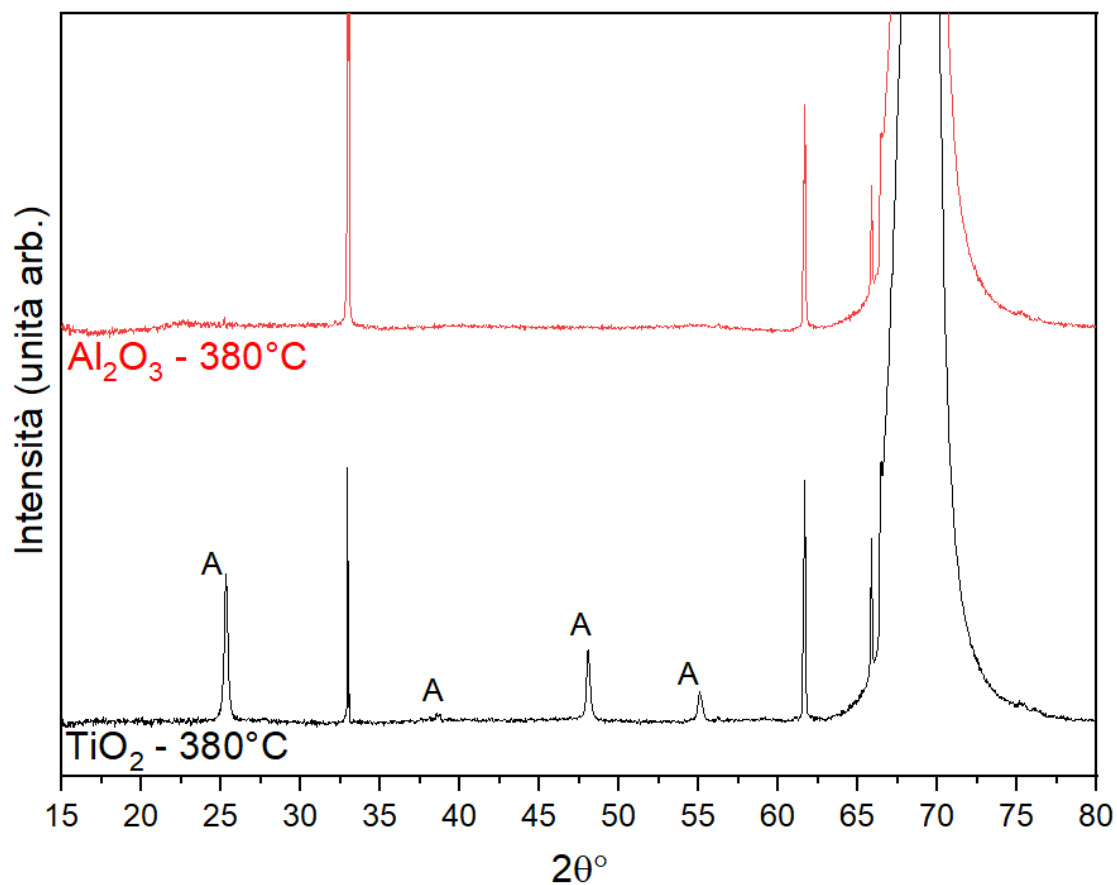
- Assenza di parziale idrossilazione
- Film ben cristallizzato (picco dell'anatasio a 438  $\text{cm}^{-1}$ )

## PARAMETRI OPERATIVI DIFFRATTOMETRO:

- Radiazione Cu K- $\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm) a 40 kV e 40 mA
- Modalità Bragg-Brentano
- Scansione nell'intervallo di angoli  $2\theta$  tra  $15^\circ$  e  $80^\circ$

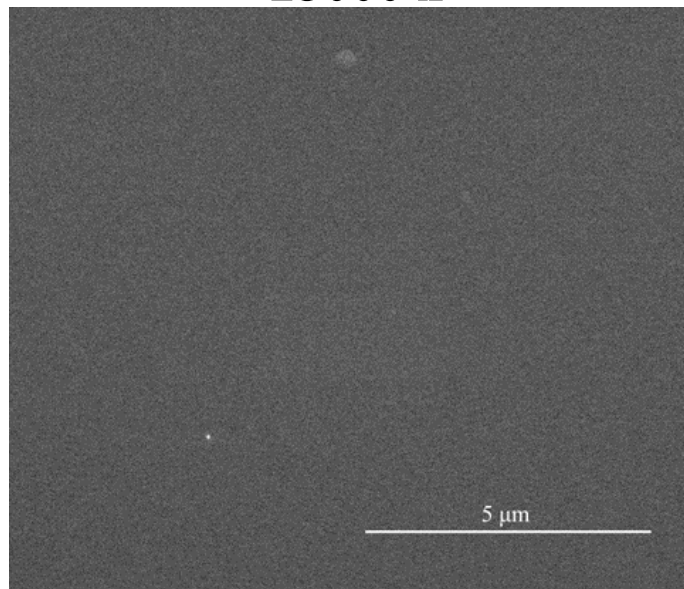
**TiO<sub>2</sub>** → anatasio (cella unitaria tetragonale)

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** → film amorfo

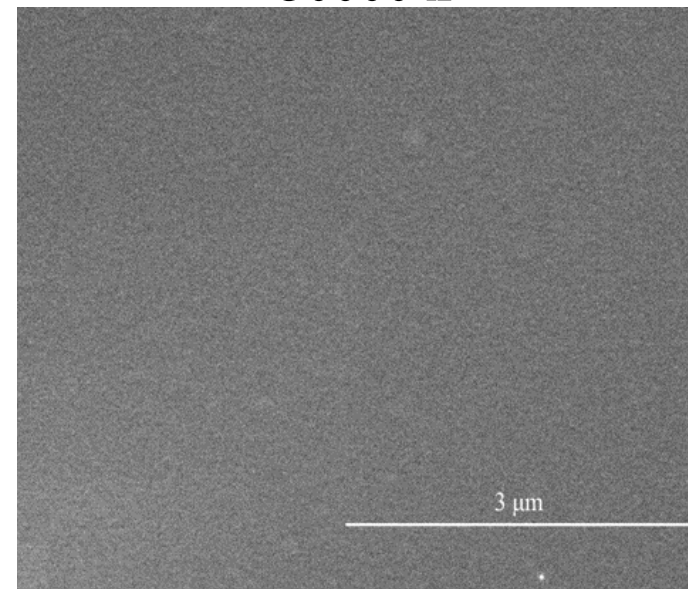


**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**25000 x**



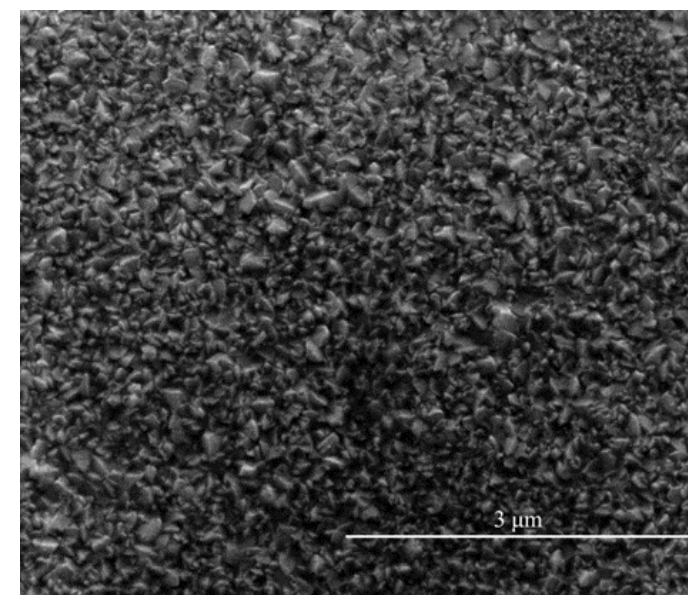
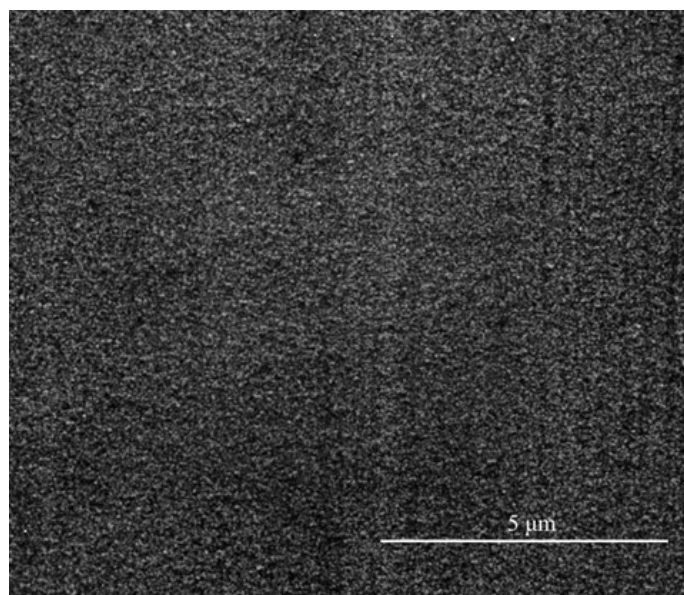
**50000 x**



**PARAMETRI OPERATIVI SEM:**

- *Voltaggio variabile tra 5 e 20 kV*
- *Spot nel range tra 3 e 3.5*

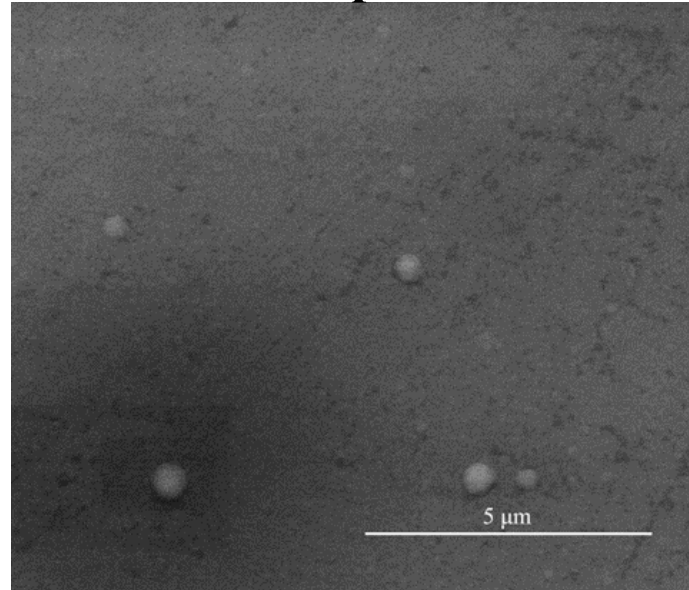
**TiO<sub>2</sub>**



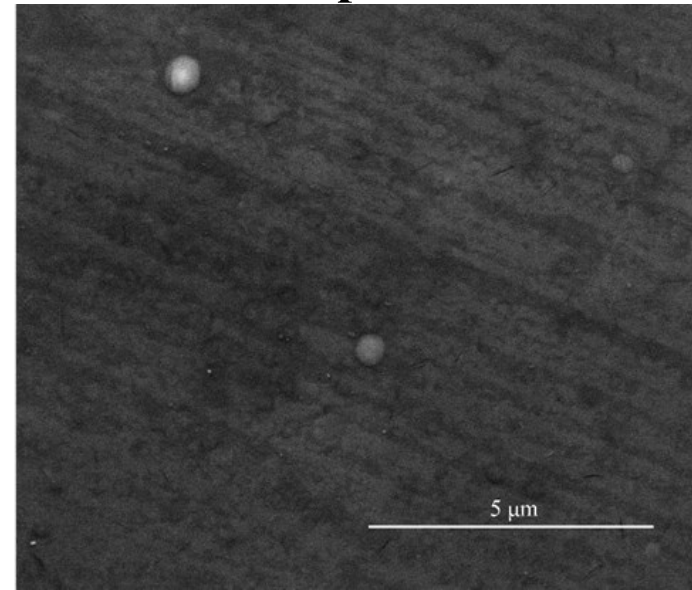
Micrografie a  
25000 x

$\text{Al}_2\text{O}_3$

500°C per 1 h



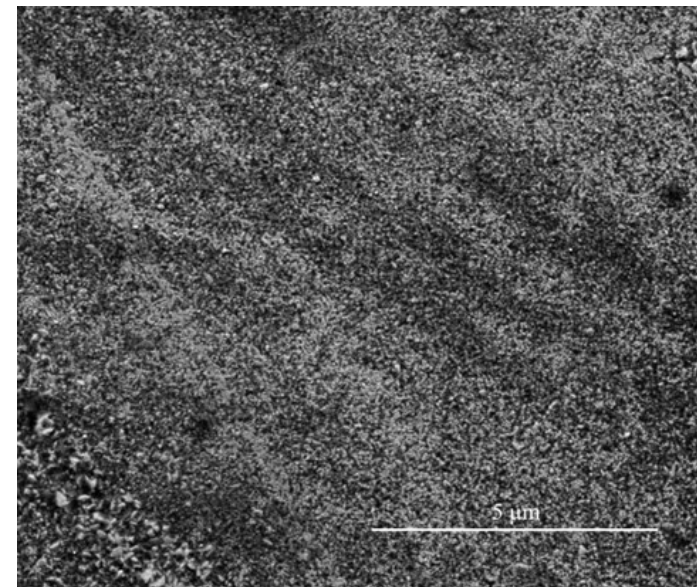
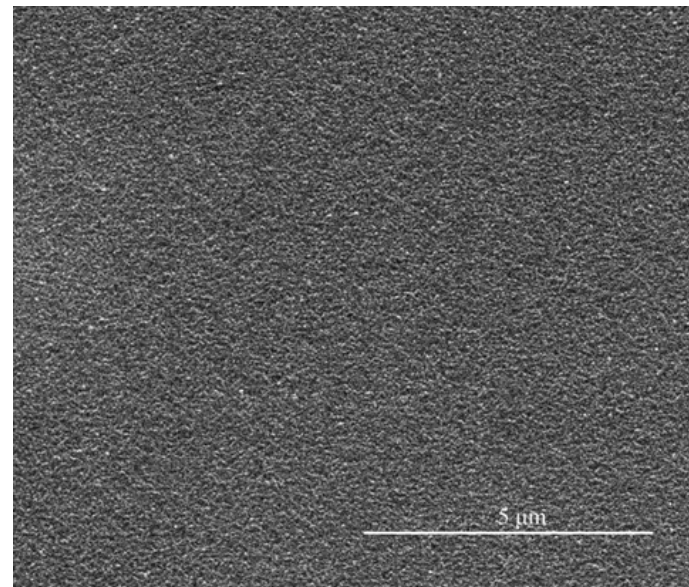
450°C per 6 h



**PARAMETRI OPERATIVI SEM:**

- *Voltaggio variabile tra 5 e 20 kV*
- *Spot nel range tra 3 e 3.5*

$\text{TiO}_2$



Temperatura finale [°C]	Tempo [min]	Consumo energetico [kWh]	Consumo energetico per minuto [kWh/min]
20-450	42	0.190	
450	173	0.463	0.003
450-500	5	0.028	
500	70	0.203	0.003
<b>450°C annealing 6 h</b>	360	<b>1.15</b>	
<b>500°C annealing 1 h</b>	60	<b>0.39</b>	

Il trattamento termico in aria a 500°C per 1 h consente un **risparmio energetico** notevole rispetto a quello a 450°C per 6 h, consumando circa un terzo dell'energia

Temperatura di  
processo ottimale:  
**380°C**

Zona utile del  
reattore:  
**5 ÷ 11 cm**

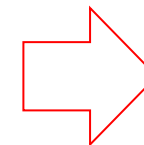
*Annealing*  
ottimale:  
**500°C per 1 h**

- FT-IR e SEM → natura densa, compatta, *crack-free* e conformale dei coating di ambo gli ossidi, anche a seguito dell'*annealing*
- XRD → non sono indotte transizioni di fase nei film a seguito dell'*annealing*

Substrato di  
prova di  
Si(100)

Substrato  
target  
(acciaio)

Sistemi bi- e/o  
multi-layer di  
 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$



**Valutazione delle  
performance HPB  
(test di permeabilità ad H<sub>2</sub>)**



*GRAZIE DELL'ATTENZIONE!*