

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI
MATERIALI**

TESI DI LAUREA

**RIVESTIMENTO SOL-GEL PER LA PROTEZIONE
DI LEGHE DI BRONZO**

*Relatore: Dott.ssa Irene Calliari
Correlatori: Prof. Renzo Bertoncello*

*Laureando: Marco Angiola
Matr. n. 626515*

Anno Accademico 2011/2012

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Abstract	1
2. Bronzo	3
2.1 Cenni storici	3
2.2 Generalità	3
2.3 Resistenza a corrosione del bronzo	6
2.3.1 Generalità	6
2.3.2 Comportamento nelle località costiere e ambienti marini	7
2.3.3 Comportamento nelle aree urbane e industriali	7
2.3.4 Comportamento nel terreno	9
2.4 Trattamenti protettivi verso la corrosione	9
2.4.1 Composizione	9
2.4.2 Nichelatura	10
2.4.3 Cromatura e cromatazione	12
2.4.4 Pittura e vernici	13
2.4.5 Inibitori di corrosione	15
3. Sol-Gel	17
3.1 Introduzione	17
3.2 Sol-gel	17
3.3 Precursori	18
3.4 Sintesi di un gel di silice	19
3.5 Catalisi	20
3.5.1 Idrolisi	20
3.5.2 Condensazione	21
3.5.3 Catalisi al piombo	23
3.6 Essiccazione e ritiro del gel	23
3.7 Spray	24
4. Tecniche di indagine	27
4.1 XRF	27
4.1.1 Strumentazione	28
4.2 XPS	30

4.2.1 Spettro	31
4.2.2 Auger	32
4.2.3 Strumentazione	32
4.3 Microscopia ottica	33
4.3.1 Tecniche di analisi	33
4.3.2 Metallografia	34
4.5 Prove elettrochimiche	35
4.5.1 Misure di polarizzazione	35
4.5.2 Rette di Tafel	36
5. Preparazione dei campioni	39
5.1 Pulizia dei substrati	40
6. Deposizione del precursore	41
6.1 Precursori del sol-gel	41
6.2 Deposizione del sol e maturazione	41
7. Caratterizzazione del materiale	43
7.1 Analisi XRF	43
7.2 Analisi metallografica	46
8. Analisi XPS	51
9. Analisi al SEM	55
9.1 Analisi EDAX	55
9.2 Scansioni di linea	56
9.3 Analisi in modalità SE	59
10. Analisi elettrochimica	65
10.1 Prove elettrochimiche con soluzione cloruri 0,001M	66
10.2 Prove elettrochimiche con soluzione cloruri 0,0005M	67
11. Analisi al microscopio ottico	71
12. Conclusioni	75
Bibliografia	77

Alla mia famiglia

1. Introduzione^[1]

La corrosione dei materiali metallici è un fenomeno naturale che tende a riportare i materiali al loro stato di ossido. Questi vanno incontro ad un processo di deterioramento che riguarda sia l'aspetto estetico che le proprietà chimico-fisiche e strutturali dei prodotti coinvolti, con conseguente rischio per l'ambiente e la pubblica sicurezza. A queste problematiche si aggiungono i costi collegati a tecniche di inibizione, prevenzione e manutenzione per assicurare una vita utile estesa dell'oggetto in questione. Uno studio del 2002 riguardante l'economia americana ha riportato che i costi imputabili direttamente a questo fenomeno sono di 276 miliardi di dollari, pari al 3,1% del PIL statunitense. In questo calcolo sono stati esclusi i costi di progettazione e implementazione di strategie per la riduzione della corrosione e altra categorie di costo che presentano un peso economico analogo ai costi diretti.

Il 25-30% di questi oneri può essere abbattuto mediante il miglioramento delle tecniche di gestione della corrosione. Questo dimostra l'importanza dello studio di metodi per il rallentamento o inibizione dei processi corrosivi nel campo delle infrastrutture, con significativo rilievo per il campo industriale. Un altro aspetto da tenere in considerazione riguarda la tutela e salvaguardia dei beni culturali, in cui sono previste opere di restauro, in seguito al degrado per corrosione.

Nel lavoro di tesi saranno presi in considerazione questi due aspetti, eseguendo una valutazione della durabilità del materiale nel campo industriale e nel campo dei beni culturali.

1.1 Abstract

La tematica di corrosione di manufatti di bronzo all'aperto è un tema molto sentita nel campo dei beni culturali. In questo lavoro si è studiata la protezione di lamine di bronzo quaternario G85 mediante l'applicazione di un sol-gel di TEOS per via spray. Al fine di studiare la possibilità di applicazione del sol-gel in condizioni in cui non si può intervenire sulla morfologia della superficie, la deposizione è avvenuta senza trattamenti di modifica superficiale.

Nel lavoro di tesi sono state utilizzate diverse tecniche di caratterizzazione allo scopo di analizzare le proprietà del coating. La spettroscopia a raggi X di fluorescenza è stata impiegata per l'analisi chimica dei campioni e del film.

Il materiale fornito è stato prima analizzato al SEM e con XRF per avere informazioni precise sulla composizione chimica. La morfologia superficiale è stata studiata mediante un microscopio ottico, così anche la microstruttura, dopo un preliminare attacco chimico.

Le tecniche XRF e XPS invece è stata utilizzata per l'analisi chimica di superficie e verificare la copertura del substrato.

Le osservazioni al SEM hanno fornito informazioni riguardo allo spessore del coating e al grado di copertura offerto da questo.

Per analizzare la resistenza a corrosione sono state condotte prove elettrochimiche. I risultati delle prove elettrochimiche sono stati integrati con le immagini ottenute al microscopio ottico, per verificare l'influenza della rugosità del campione sui risultati ottenuti con le prove precedenti.

2. Bronzo

2.1 Cenni storici

Le leghe bronzee sono note sin dagli albori dell'umanità. Gli archeologi hanno dato il nome di "età del bronzo" al periodo di preistoria europea e asiatica nel quale gli uomini svilupparono la metallurgia del rame e delle sue leghe. Durante questo periodo storico, il bronzo venne usato per costruire utensili, armi e strumenti più resistenti e leggeri di quelle in pietra o in rame; ai metalli componenti veniva aggiunto, per lo più come impurità, anche arsenico, che contribuiva a rendere la lega ancora più dura.

Le prime fusioni in bronzo risalgono al III millennio a.c. ed erano utilizzati stampi semplici in pietra o terracotta. Col passare del tempo la tecnica si era evoluta e perfezionata, prima con l'introduzione di stampi a cera persa, poi con stampi a cera persa con un'anima metallica, fino agli stampi a tasselli, in cui si ha uno stampo scomponibile e quindi conservabile. In epoca romana è avvenuta l'introduzione in lega di zinco e piombo che rendono il fuso più fluido.

Dall'inizio del XX secolo venne introdotto il silicio come principale legante del rame, ed oggi la maggior parte del bronzo per usi industriali ed artistici è in realtà una lega rame-silicio.

2.2 Generalità^{[2][3]}

Il rame e le sue leghe sono largamente impiegate in molti ambienti per le loro eccellenti caratteristiche di resistenza a corrosione, combinate a proprietà come conducibilità termica e elettrica elevata, facilità di lavorazione, di saldatura e ampio range di caratteristiche meccaniche.

Le leghe a base di rame si suddividono in due in base al tipo di alligante: le leghe di rame si possono distinguere tra ottoni e bronzi. I primi sono leghe Cu-Zn. Per quanto riguarda le leghe di bronzo, a questa definizione usualmente corrisponde una lega Cu-Sn. Al loro interno è possibile fare un'ulteriore categorizzazione tra le leghe da lavorazione plastica e le leghe da fonderia in base al loro contenuto di alliganti e al diagramma di stato.

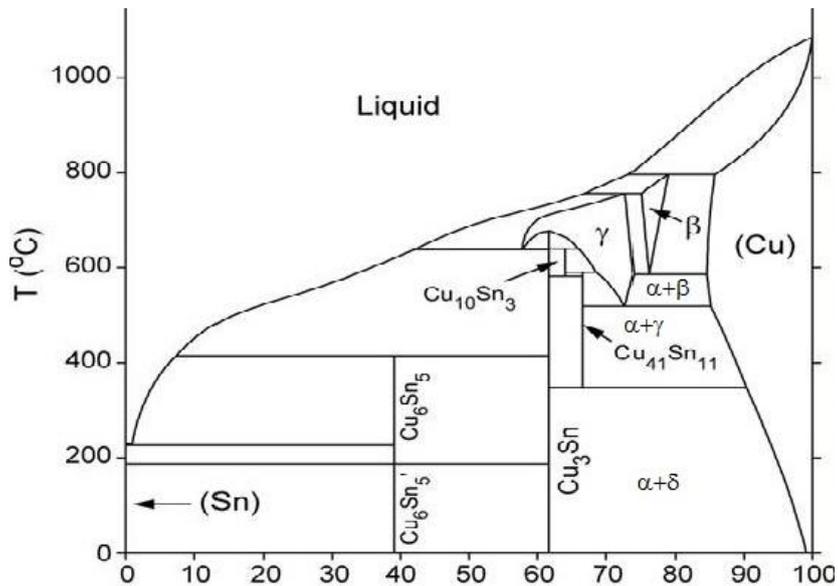


Figura 1.1 - Diagramma di stato Cu-Sn

Le loro proprietà sono fortemente influenzate dal contenuto di stagno e dalla presenza di altri, eventuali, alliganti. Aumentando il quantitativo di stagno, il materiale diventa più fluido allo stato liquido, si ottiene anche un aumento di durezza e di fragilità. Sotto l'8% per cento di Sn sono lavorabili meccanicamente, con contenuto superiore si ha la precipitazione di fasi secondarie indurenti. Queste leghe sono lavorabili plasticamente e si possono laminare, estrudere, forgiare, stampare e trafilare. Aumentando la percentuale di stagno, si ricavano leghe con durezza maggiore, quindi minore malleabilità. Dall'8 al 18% di stagno si ha una lega molto resistente tipica per costruire armature e cuscinetti. Solitamente si riscontra, come limite di malleabilità a caldo o a freddo, il 15% di stagno in lega. Percentuali maggiori rendono le lavorazioni a caldo proibitive, a causa di un'eccessiva durezza e fragilità. Le leghe con percentuali attestare attorno al 22% sono comunemente impiegate per fusi quali campane. Leghe con il 30% di stagno formano una lega con elevati valori di durezza impiegata nelle trafilature dei frantoi.

Alliganti secondari della lega Cu-Sn

La lega binaria rame-stagno è solitamente piuttosto rara e non infrequentemente sono presenti in lega anche altri metalli quali zinco piombo e fosforo a coadiuvare lo stagno per portare, alla lega, le seguenti proprietà:

- ♣ il piombo abbassa la temperatura di fusione del metallo, e ne aumenta la truciolabilità.

- ⤴ lo zinco riduce la ritenzione dei gas che si formano, nella massa metallica, durante la fusione. Ne risulta così una materia più compatta e pulita da impurità gassose che possono portare ad infragilimento dovuto a locale amplificazione degli sforzi .
- ⤴ Il fosforo e lo zolfo sono aggiunti come disossidanti del metallo in fusione. Quando la percentuale di fosforo risulta compresa tra lo 0.1 e lo 0.2 se ne ricava un aumento della durezza della lega.

Gli elementi visti finora sono i più comuni, ma vi possono essere in quantità ridotte anche:

- ⤴ il manganese aumenta la resistenza alla corrosione;
- ⤴ il ferro aumenta il carico di rottura;
- ⤴ l'alluminio aumenta la resistenza alla corrosione e all'abrasione;
- ⤴ l'antimonio e l'arsenico inibiscono la dezincificazione
- ⤴ il nichel migliora le caratteristiche meccaniche e la resistenza alla corrosione;
- ⤴ il silicio serve per disossidare.

Applicazioni

Le leghe bronzee manifestano un'elevata resistenza alla corrosione e questo ne spiega il larghissimo uso in ambienti che presentano atmosfere fortemente aggressive e corrosive. Infatti, viene impiegato in campo nautico dove la resistenza all'acqua salina, depositi di sale idratato e attacco biochimico da organismi marini è importante, per esempio per valvole e camicie per alberi portaeliche. Nell'industria chimica e in scambiatori di calore viene utilizzato per componenti che entrano in contatto con sostanze molto aggressive.

Un altro tipico impiego dei bronzi è, indubbiamente, la costruzione di bronzine e cuscinetti. Tale scelta viene motivata dal basso coefficiente d'attrito che si instaura, solitamente, tra questa lega e i normali acciai meccanici e per l'elevata conducibilità termica del bronzo.

Varianti della lega Cu-Sn

Nella categoria dei bronzi si intendono anche leghe con un alligante primario diverso dallo stagno. Le leghe più diffuse a livello commerciale sono a base di rame legate con elementi quali:

- ⤴ Silicio: il silicio incrementa le proprietà meccaniche della lega. Non si inserisce più del 3% in lega a causa della bassa solubilità in soluzione solida. Questa lega ha largo impiego nell'industria chimica e nel settore navale per l'alta resistenza a corrosione.
- ⤴ Alluminio(lega cuproalluminio): si dividono in monofasici e binari a seconda della quantità di alluminio presente. L'alluminio aumenta le caratteristiche di resistenza meccanica e resistenza a corrosione, e rende la lega temprabile. Viene largamente

impiegato nell'industria chimica e navale. Per il basso coefficiente di attrito viene anche utilizzato per la produzione di componenti antifrizione.

- ⤴ Nichel (lega cupronichel): aumenta le caratteristiche di resistenza a corrosione in ambienti molto aggressivi, quali acidi e acqua di mare e la resistenza all'ossidazione a caldo. Ha prestazioni leggermente inferiori alle leghe di nichel. Gli impieghi principali sono la produzione di termocoppie, per la produzione di turbine, scambiatori di calore e nel campo marino.
- ⤴ Berillio: aumenta sensibilmente la durezza del materiale. Adatto per un materiale per applicazioni antiscintilla e antifrizione, ma presenta l'inconveniente della tossicità del berillio.
- ⤴ Nichel-Zinco (leghe alpacche o argentane): lo zinco in lega porta ad una decolorazione del metallo, portando ad ottenere una lega di colore simile all'argento. Presentano carichi di rottura elevati e ottime proprietà elastiche. Sono usate per scopi decorativi, e per applicazioni elettriche.

Nella trattazione saranno considerate le caratteristiche e il comportamento delle leghe di bronzo, del tipo Cu-Sn, con la presenza di elementi secondari quali Pb e Zn.

2.3 Resistenza a corrosione del bronzo ^[2]

2.3.1 Generalità

Il bronzo è un materiale caratterizzato da una elevata resistenza a corrosione. Il comportamento a corrosione va distinto da quello del rame, in quanto gli elementi alliganti conferiscono un comportamento specifico al bronzo. Al contatto con aria, umidità e anidride carbonica si ha la formazione spontanea di uno strato esterno, con effetto protettivo per il materiale sottostante. La patina verde che si forma è costituita da un complesso insieme di idrossisolfati di rame cristallini e composti amorfi o nanocristallini contenuti stagno. A differenza di quanto avviene per il ferro, lo strato che si forma ha un ruolo passivante, impedendo la progressione della corrosione. Ma in ambienti particolarmente aggressivi, come in un terreno acido, in un luogo caratterizzato da ingente inquinamento atmosferico, si ottiene uno strato superficiale privo della funzione protettiva. Il fenomeno è particolarmente rilevante nelle zone urbane a causa della presenza di SO₂, NO_x, O₃ in fase gassosa. Questi vengono adsorbiti nello strato di umidità, provocando un calo drastico del pH dell'acqua che si deposita. Critiche risultano anche le località marine, dove si avrà la deposizione di cloruri. A questi elementi aggressivi si aggiungono anche composti ammoniacali, fuliggine e polvere con effetto igroscopico. Si avrà come effetto un calo nelle proprietà estetiche e protettive della patina.

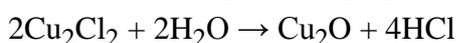
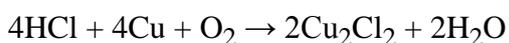
Esistono diversi tipi di patina, ma in letteratura si fa distinzione tra due tipi, a seconda che sia possibile o meno riconoscere chiaramente una superficie originale. Nel tipo I, o patina

nobile, si distingue il profilo dell'oggetto, la patina è stabile e con effetto protettivo. Nel tipo II la superficie è distrutta o deformata in seguito all'attacco severo dell'ambiente. Questa ha una struttura più spessa e più complessa, con marcata presenza di composti di idrossidi e di cloro.

2.3.2 Comportamento nelle località costiere e ambienti marini^{[4][5]}

A seconda degli elementi presenti nell'ambiente si avrà formazione di composti diversi, dotati quindi di proprietà diverse, sul substrato metallico.

L'acido cloridrico è presente nelle atmosfere inquinate, ma è anche presente in località costiere non industrializzate. A contatto con il bronzo va ad attaccare prevalentemente il rame:



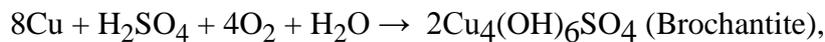
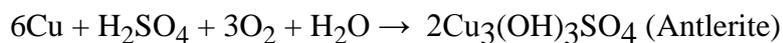
HCl di nuova formazione riattacca il rame e la corrosione è pertanto di tipo ciclico e procede verso l'interno. A seconda delle condizioni ambientali si avrà formazione dei due differenti tipi di patina: di tipo I e di tipo II. Nel caso in analisi i due tipi si differenziano per il ruolo dei cloruri nel determinare la crescita e stabilità della patina. Il tipo I è un rivestimento stabile anche in condizioni critiche di umidità ed è costituita da composti di rame, stagno e cloruri in piccole quantità. Il tipo II, invece, presenta l'azione aggressiva dei cloruri al di sotto della patina con formazione di cloruro rameoso sotto lo strato di ossido rameoso. I cloruri formati sono metastabili e possono reagire con l'umidità atmosferica e vengono dilavati, portando alla rottura dello strato esterno. Questo fenomeno è noto come malattia del bronzo.

Il meccanismo procede attraverso un processo di decuprificazione, ossia dissoluzione selettiva del rame accompagnato da un processo interno di ossidazione. La stabilità dello strato è dovuta alla formazione di una rete di composti di stagno che svolgono una funzione stabilizzante di coesione con migrazione di cationi di rame verso l'esterno e anioni dell'elettrolita verso l'interno.

2.3.3 Comportamento nelle aree urbane e industriali^[6]

Per quanto concerne le aree urbane, l'azione degli agenti atmosferici porta ad un'azione corrosiva di carattere ciclico sul materiale esposto, aggravata, negli ultimi decenni, da un pesante inacidimento della pioggia. Questo ha reso le patine del bronzo instabili, portando ad una rilevante lisciviazione degli elementi in lega sui manufatti esposti direttamente alla pioggia. Lo strato esterno dei prodotti di corrosione si suddivide in due sottostrati, uno esterno verde chiaro, poroso, con composizione omogenea e contenente elementi atmosferici e ricco in stagno e uno strato interno di colore bruno, compatto e sottile,

chimicamente eterogeneo e con pochi elementi esterni. Il rame nello strato verde chiaro è presente in tracce come idrossisolfato, quali brochantite e antlerite



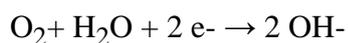
mentre nello strato più interno da forma a ossidi CuO and Cu_2O .

Lo strato esterno è il prodotto finale della degradazione atmosferica della lega e presenta esigue quantità di rame e zinco, con prodotti di piombo uniformemente distribuiti. Lo strato interno può essere considerato uno stato di transizione del processo corrosivo a causa degli elevati gradienti di elementi metallici lungo lo spessore. Questo evidenzia che il fenomeno della corrosione procede al di sotto della patina all'interfaccia patina/lega.

Si possono distinguere due diverse circostanze in cui si può trovare la superficie attaccata. Una meno aggressiva costituita dall'azione della pioggia stagnante e una più forte dovuta alla pioggia battente.

Pioggia stagnante

In condizioni di pioggia stagnante, la soluzione presenta un andamento del pH crescente nel tempo in conseguenza del processo corrosivo, dato che la principale reazione catodica è:



e la reazione anodica è l'ossidazione della lega. Nelle prime fasi si osserva la formazione di uno strato iniziale ricco in piombo che ostacola la corrosione. In momenti successivi si ha la rottura di questo layer e il passaggio in soluzione di composti di zinco e piombo, che si corrodono preferenzialmente rispetto al rame. In superficie si formano nelle prime fasi cuprite, PbO , carbonati basici di piombo. I composti di piombo subiscono cicli di formazione e dissoluzione nel tempo. Successivamente, si ha la formazione di cloruri che portano alla formazione di cristalli verdi di nantokite. Non si osservano prodotti di corrosione di stagno in soluzione, i cui composti ricoprono il materiale già nel primo periodo.

Pioggia battente

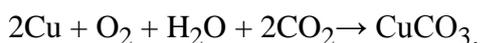
La situazione è più critica nella situazione di pioggia stagnante sulla superficie. La patina che si forma non è stabile e continua a dissolversi. Il metallo che più di tutti viene disciolto nelle prime fasi è il piombo, che anche in questo caso svolge una funzione protettiva verso il rame nel primissimo periodo. Successivamente diventa prevalente la dissoluzione del rame. Per effetto della decuprificazione si ha la predominanza di ossido di stagno in superficie che cristallizzando dà vita alla cassiterite. Si osserva che i prodotti di corrosione del piombo tendono a depositarsi dove la goccia rimane per più tempo ma non si riscontrano nelle zone di incidenza, a causa dell'effetto di dilavamento. Lo zinco forma composti che non influenzano l'evoluzione della patina, restando in parte presente in superficie e in parte disciolto, manifestando un rapporto Zn/Cu costante sia in superficie

che all'interno della soluzione aggressiva. Va sottolineato che in questa condizione si ha perdita di massa, evidenza del mancato raggiungimento di una patina stabile e protettiva.

A livello generale si osserva per entrambi i casi la formazione di uno strato protettivo di composti di piombo nel primissimo periodo, che poi scompare. Successivamente si ha un aumento in concentrazione di composti a base di stagno, su cui si accumulano nella fase successiva i composti degli altri elementi in lega. Questo è valido per la condizione di pioggia stagnante in cui lo strato funge da protezione dall'ambiente rallentando il processo di dissoluzione del metallo, nel caso di pioggia battente, i composti degli elementi che si depositano sopra ai composti di stagno sono lisciviati dalla pioggia, con evidente decupificazione della patina.

2.3.4 Comportamento nel terreno^[7]

I reperti bronzei rinvenuti da scavi archeologici hanno una storia chimica diversa dagli equivalenti all'aperto. In un terreno acido si avrà l'azione non tanto di acido cloridrico, acido solforico e acido nitrico, che vengono neutralizzati a contatto con il suolo, ma della CO₂. L'attacco avviene soprattutto a carico del rame:



Dal carbonato di rame si ha la formazione di idrossicarbonati di rame: malachite (CuCO₃•Cu(OH)₂) e azzurrite (2CuCO₃•Cu(OH)₂). Oltre ai composti derivanti dall'anidride carbonica, si rilevano altri fattori. Gli oggetti mostrano un forte attacco intergranulare, un quantitativo rilevante di ossido rameoso, che forma uno strato rosso di cuprite e uno strato di corrosione spesso. Si assume che col tempo la patina cresca in spessore e ne aumenti la porosità e la percolazione di composti del suolo all'interno dello strato di corrosione. L'inclusione di questi ultimi elementi porta ad una variazione di colore verso il verde scuro e il blu.

2.4 Trattamenti protettivi verso la corrosione

Al fine di contrastare i fenomeni visti sopra, sono state sviluppate diverse strategie per aumentare la resistenza delle leghe di bronzo in ambienti aggressivi.

2.4.1 Composizione^[8]

Tramite determinati tipi di elementi in lega si può ridurre la sensibilità del materiale alla corrosione.

La presenza di stagno e l'introduzione di manganese in lega danno una maggiore resistenza a corrosione, ma si ha un deciso incremento di resistenza alla corrosione con leghe Cu-Si. In queste si ha la formazione di una patina di ossido di rame e silice, che inibisce maggiormente la diffusione di ioni ossigeno verso l'interno.

Una resistenza a corrosione e ossidazione a caldo superiore è offerta dai cuproallumini e dai cupronichel. Queste tuttavia presentano costi sensibilmente superiori, che rende questi materiali appetibili per applicazioni specifiche in cui sono richieste proprietà notevoli.

Nel caso comune, in cui si interviene dopo la fase produttiva del pezzo, è preferibile intervenire sul materiale a disposizione rivestendolo di un layer che garantisca la protezione adeguata per le condizioni di lavoro e ambientali a cui l'oggetto andrà incontro. Sono disponibili diverse modalità di protezione: nichelatura, cromatazione, cromatura, vernici e pitture, inibitori di corrosione e rivestimenti ceramici.

2.4.2 Nichelatura^[9]

La nichelatura di oggetti ha uno scopo estetico e funzionale: estetico in quanto conferisce un aspetto lucido e splendente; funzionale in quanto incrementa la resistenza della superficie a usura e abrasione, conferisce una buona durezza e elevata resistenza a corrosione.

Nichelatura elettrolitica

La nichelatura è il processo elettrochimico più diffuso. Si ottiene un deposito con spessore tra i 20 e i 50µm a seconda delle applicazioni e del bagno. Il deposito può essere lucido o opaco e, in questo caso, richiede una ulteriore deposizione per motivi estetici di cromo.

Per la formazione dello strato, si pongono gli oggetti da nichelare come catodo in un bagno elettrolitico, nello stesso bagno sono immerse alcune barre del metallo da depositare, collegate all'anodo. Quando si alimenta la corrente si ha una reazione di ossidoriduzione del nichel, che si scioglie perdendo elettroni e della riduzione catodica dello ione che si deposita sul substrato come metallo acquisendo elettroni.

Operazione preliminare, al fine di garantire una buona adesione, è la pulitura meccanica del substrato, esercitando per lo più un effetto benefico sulla resistenza alla corrosione, come pure opportuni accoppiamenti rame-nichel-cromo, aumentano considerevolmente il valore protettivo del rivestimento, riducendone di molto la porosità. Sono possibili diversi tipi di bagno a seconda delle caratteristiche desiderate, il più diffuso è il bagno di Watts. Dato che il nichel si trova al di sopra dell'idrogeno nella scala elettrochimica e si ha una forte produzione di idrogeno è opportuno utilizzare sostanze tampone per tenere sotto controllo la concentrazione di ioni idrogeno. Si aggiungono ai bagni quantitativi dosati di acidi deboli quali il borico, il citrico, l'acetico o il tartarico. È preferibile l'acido borico per la stabilità, e il comportamento innocuo rispetto alle apparecchiature. L'aggiunta di acidi deboli raggiunge pertanto lo scopo della regolazione dell'acidità dei bagni. Infatti, a causa del loro basso grado di dissociazione si può introdurre nei bagni un'alta concentrazione di acidi senza far elevare troppo la concentrazione di ioni idrogeno e fornendone il giusto apporto. I sali di nichel sono forniti come solfati e si introducono solfato sodico e il solfato

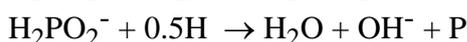
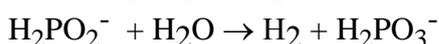
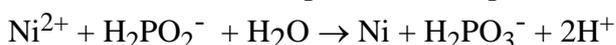
di magnesio, perché favoriscono la conducibilità, l'aderenza e il potere penetrante. Cloruri sono aggiunti per aumentare il rendimento anodico, ma ne deve essere controllata la concentrazione o si hanno problemi di fragilità del deposito. Per migliorare la qualità del deposito si lavora con agitazione del bagno.

Nichelatura chimica

La nichelatura chimica presenta diversi vantaggi: può essere effettuata senza la strumentazione necessaria per le applicazioni galvaniche e si ottiene un rivestimento estremamente uniforme in spessore. Inoltre ha un'eccellente adesione al substrato e la bassissima porosità sigilla il materiale preservandolo dalla corrosione, è eseguibile su materiali diversi (metallo, vetro e plastica) e si differenzia dalla elettrolitica perché il riporto di nichel segue esattamente la geometria del pezzo. Per questo su pezzi meccanici che richiedono una precisione estrema, la nichelatura chimica è ampiamente preferita a quella elettrolitica. Lo strato protettivo ha anche un'elevata durezza, 450-550 HVI e la durezza aumenta con un trattamento di ricottura tra i 300 e i 400°C.

La deposizione electroless di nichel è autocatalitica e procede per azione del riducente. I riducenti più diffusi sono ipofosfito di sodio, idrazina e sodioboroidruro. Sono necessari complessanti per regolare la quantità di ioni Ni^{2+} nel bagno e far in modo che la riduzione del metallo avvenga solo vicino alla superficie da ricoprire. Gli stabilizzanti servono per evitare la degenerazione della soluzione che, altrimenti, bollirebbe con fuori uscita di ioni metallici.

Prendendo in analisi il processo con ipofosfito di sodio, si ha:



Il nichel reagisce con l'ipofosfito creando nichel metallico. Il processo è autocatalitico, grazie alla formazione spontanea dell'ipofosfito che fa avanzare la reazione fino all'esaurimento degli ioni metallici. Nella reazione si ha sviluppo di idrogeno, che produce fosforo. Questo viene inglobato nel rivestimento e, a seconda della quantità incorporata, il rivestimento avrà proprietà diverse. Il fosforo incrementa le proprietà di resistenza a corrosione e conferisce una struttura finemente granulare, supersatura di una soluzione di fosforo in nichel cristallino, con superficie non brillante. A basse quantità di fosforo corrispondono tensioni di trazione nel substrato, ad alte quantità di compressione. I trattamenti termici migliorano le proprietà meccaniche del rivestimento, ma ad un aumento della durezza si accompagna una diminuzione di resistenza a corrosione. Il nichel chimico è superiore per quanto riguarda la resistenza alla corrosione ai depositi di nichel elettrolitico di uguale spessore, specialmente dopo trattamento termico a 400 °C. Questo è dovuto al fatto che il nichel chimico è meno poroso del nichel elettrolitico per un uguale spessore di deposito e al fatto che la soluzione solida di fosforo nel nichel è più resistente

del nichel puro. Soluzioni di reagenti forti che prontamente attaccano o complessano il nichel possono anche attaccare le leghe nichel-fosforo. Fra questi reagenti sono gli acidi nitrico, monocloroacetico, cromico concentrato, solforico, cloridrico e il sodio ipoclorito. Complessivamente con questa tecnica si ottiene una superficie con alta resistenza alla corrosione in ambienti alcalini e scarsa in ambienti acidi.

2.4.3 Cromatura e cromatazione^{[10][11]}

Un'altra tecnica per la messa in sicurezza della superficie dagli agenti chimici estranei è l'impiego di strati di conversione. Questi sono rivestimenti di natura chimica o elettrochimica per aumentare la resistenza a corrosione del metallo base. Gli strati di conversione sono molto sottili (dello spessore 0.5 micron od anche meno) e posseggono la proprietà non soltanto di esplicare una congrua protezione contro la corrosione, ma altresì di costituire un supporto frequentemente necessario per assicurare l'adesione al metallo di successivi strati organici di finitura, come ad esempio quelli che possono venire applicati mediante vernici o pitture. Gli strati di conversione si ottengono per spruzzatura e, soprattutto, per immersione.

Cromatazione

Tra questi uno dei più diffusi è la cromatazione con la quale si ha una superficie di ossidi di cromo con funzione protettiva e decorativa. Il processo prevede il trattamento del metallo con una soluzione acida con o senza corrente esterna.

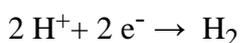
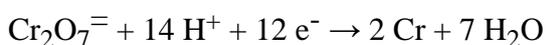
I componenti principali del bagno di cromatazione sono due:

- ⤴ composti di cromo esavalente sia sotto forma di acido cromico e che di cromati
- ⤴ composti organici che vengono definiti catalizzatori o attivatori.

La formazione del film avviene per reazione alla superficie del substrato di cromo esavalente, che viene ridotto alla forma trivalente, che precipita sulla superficie. Si ottiene un rivestimento con colore dal giallo al verde a seconda del bagno utilizzato. Possono essere inclusi pigmenti e sostanze coloranti per fini estetici all'interno dello strato protettivo. Il meccanismo di protezione è duplice in quanto la presenza di Cr^{6+} nella massa del film conferisce un'azione inibitrice di carattere catodico e la natura non porosa del film esclude la penetrazione di umidità che potrebbe asportare il Cr^{6+} . Appena formato, il film ha un aspetto gelatinoso, soffice; dopo essiccazione, sia lentamente all'aria a temperatura ambiente, sia per riscaldamento a $50-65^\circ\text{C}$, diviene anidro e flessibile e rivela una struttura cristallina ai raggi X. Le proprietà del film migliorano con l'aumentare dello spessore in quanto si riduce la porosità. Lo spessore del film cresce con la concentrazione di ioni cromato e con il tempo e la temperatura.

Cromatura

Differenti proprietà si ottengono con una deposizione galvanica di cromo. Lo spessore generalmente è nell'ordine di 0,5-20 µm ed è caratterizzato da una elevata porosità. Se lo spessore eccede i 20µm si osservano cricche con annullamento dell'effetto protettivo. Le caratteristiche peculiari di questa tecnica elettrochimica consistono nell'aggressività della soluzione elettrolitica, la particolare nocività del processo, i problemi delle emissioni sia negli aeriformi che negli scarichi idrici. A questi si aggiungono gli elevati costi in opera del sistema, per il basso rendimento di corrente associato all'elevato voltaggio richiesto, che comporta un alto costo per unità di peso di deposito: il cromo è l'unico metallo che viene elettrodepositato direttamente da uno stato d'ossidazione esavalente, come si osserva dalle reazioni principali sottoriportate.



L'elevata produzione di idrogeno come reazione secondaria al catodo causa la produzione di un aerosol contenente la soluzione, che va eliminato o con una forte aspirazione o mediante soppressori adatti. La diffusione di idrogeno sia nel deposito che nel metallo base causa tensionamenti nei manufatti cromati.

Con la cromatura si ottiene un coating con elevata proprietà estetiche e riflettenti e caratterizzato oltre che da ottime proprietà di protezione dalla corrosione anche da elevate proprietà meccaniche ottenendo un deposito duro e con alta resistenza all'usura e abrasione, anche grazie ad un basso coefficiente d'attrito nei confronti delle leghe di ferro.

Il meccanismo di protezione dalla corrosione del cromo prevede una passivazione spontanea della superficie, dando vita ad uno strato di ossido compatto e con elevata resistenza verso numerosi composti chimici. Se lo strato di cromo è discontinuo si formerà una pila di corrosione con il cromo anodo e il metallo sottostante catodo. Per una migliore protezione si preferisce applicare il rivestimento di cromo compatto e uniforme, applicato su strati intermedi metallici come nichel e rame che presentano proprietà di resistenza alla corrosione eccellenti.

2.4.4 Pittura e vernici^[12]

Un altro metodo per proteggere una superficie metallica dall'ambiente esterno è la pittura. Questo è un prodotto che applicato allo stato liquido, in breve tempo indurisce formando uno strato sottile di 20/200µm protettivo sul metallo. La pittura è un sistema eterogeneo costituito da pigmenti in una matrice, detta filmogeno, che ne consente l'applicazione e la continuità fisica.

La parte liquida della pittura, detta veicolo è composta da più elementi, legante, plastificanti, solventi, addotti e ausiliari. Il legante è il costituente delle pitture capace di

formare il film. Nella miscela è presente il solvente, necessario per dare la giusta viscosità per la distribuzione sulla superficie. Questo deve poi evaporare il più velocemente possibile. Possono essere presenti plastificanti con lo scopo di modificare le proprietà del rivestimento aumentandone la capacità di deformazione senza arrivare a rottura e sono impiegati per film a base di polimeri termoplastici, non con i termoindurenti. La parte solida è costituita da pigmenti e cariche. I pigmenti sono sostanze sintetiche, a differenza delle cariche che sono minerali, e si suddividono in inerti e attivi. Quelli attivi hanno la funzione di bloccare il processo corrosivo, con un'attività catodica. Gli inerti, invece, hanno il compito di aumentare l'impermeabilità e l'aderenza al supporto del rivestimento. Le cariche conferiscono maggiori proprietà di durezza, resistenza all'abrasione, flessibilità, spessore. Le cariche più note sono mica, talco, caolino e ossidi metallici, carbonati e solfati.

Il film si forma o per via fisica, ossia per semplice evaporazione del solvente e del diluente, oppure in seguito a reticolazione delle catene di polimero per reazione con ossigeno atmosferico o per la presenza di un induritore.

L'azione protettiva delle pitture si basa sull'effetto barriera verso la diffusione di ossigeno e di acqua attraverso lo strato, sommato all'effetto protettivo dei pigmenti attivi, che presentano un'azione di tipo elettrochimico, instaurando alla superficie condizioni di immunità termodinamica o passività. Questi possono svolgere il ruolo di catodo nella pila di corrosione rispetto al metallo base, oppure creare le condizioni, alterando il pH, per la formazione di un ossido superficiale compatto per le raggiunte condizioni di passivazione.

In genere un film deve resistere a sollecitazioni meccaniche, aggressione chimica, resistenza ad abrasione, flessibilità e resistenza ad urti. Per questa ragione si impiegano più mani di pittura: una di fondo, detta primer, una eventuale intermedia e una di finitura.

Una vernice efficace per il bronzo è il Metacril o Incralac, a base di resina acrilica e benzotriazolo. Questa da uno strato trasparente, brillante e con proprietà elastiche ed è stabile dal punto di vista termico e igrometrico. Il suo contenuto di inibitori di corrosione, derivati dal benzotriazolo, permette inoltre un'azione passivante di protezione dalla corrosione. Per manufatti all'aperto si stende un ulteriore strato di cera protettiva.

Paraloid B72 è un'altra possibile soluzione, è un copolimero di durezza media a base di metacrilato di etile e metacrilato di metile (70/30). Il trattamento con il Paraloid B72, riduce le microporosità, rendendo l'oggetto più compatto, meno friabile, riducendo l'assorbimento di acqua sia in superficie sia in profondità. Non altera i colori naturali essendo la resina trasparente e resistente nel tempo. Tra i suoi vantaggi vi è la flessibilità, il fatto che non attrae la polvere, non produce deformazioni plastiche ed è molto stabile. Un comportamento analogo si ha con vernici poliuretatiche Durapur. La vernice è monocomponente lucida, indurisce per effetto dell'umidità atmosferica senza necessità di

indurente e presenta un ottimo aggancio al substrato. Si forma sulla superficie trattata un film antipolvere trasparente, caratterizzato con buona durezza e brillantezza e al contempo resistente all'abrasione, agli urti e ai graffi.

Per quanto concerne l'applicazione è possibile effettuarla nelle modalità a pennello, a spruzzo o ad immersione; in campo industriale è nettamente preferibile la spruzzatura.

2.4.5 Inibitori di corrosione^[12]13]14]

Gli inibitori di corrosione vengono soventemente usati per la protezione di leghe di bronzo. Questi sono composti organici e inorganici, capaci di rallentare o annullare la velocità di corrosione, agendo sulla cinetica di uno o entrambi i processi corrosivi. Sono impiegati in quantità modeste e a seconda della loro azione si suddividono in anodici, catodici e ad azione multipla. Gli inibitori ad azione anodica aumentano la sovratensione anodica, favorendo la formazione di film superficiali protettivi. Fondamentalmente, sono sostanze ossidanti e alcuni necessitano di ossigeno per svolgere la loro funzione. Gli inibitori catodici esplicano la loro azione inibitrice adsorbendosi sulla superficie del metallo, bloccando il funzionamento delle aree anodiche e catodiche, lasciando il potenziale del metallo invariato. Questi composti sono costituiti prevalentemente da grosse molecole organiche, contenenti gruppi polari particolarmente attivi e restano saldamente ancorati alla superficie come film monomolecolare. Le dimensioni, orientamento, il tipo di gruppi funzionali esposti determinano l'efficacia dell'azione inibitrice. A questi si aggiungono gli inibitori di imballaggio e in fase vapore. I primi sono costituiti da olii, grassi minerali e cere spalmate sulla superficie, con l'aggiunta di inibitori organici. Questi sono particolarmente efficaci nel caso di lunghi periodi di imballaggio. Altrettanto validi a tale scopo sono gli inibitori in fase vapore, sostanze con bassa tensione di vapore, i cui vapori esercitano una particolare azione inibitrice rimanendo fortemente adsorbiti alla superficie metallica dando vita ad uno strato monomolecolare. A questi sono frequentemente aggiunti reagenti di correzione del pH, per rientrare nel range in cui c'è maggiore attività di queste sostanze. Bisogna fare attenzione al quantitativo di ammoniaca che, se eccessiva, dà problemi di tensocorrosione. Per il rame e le sue leghe risultano inibitori efficaci il benzotriazolo e il mercaptotriazolo, tolitriazolo e in azione combinata il tolitriazolo in alcanolamina. Il BTA da variazioni cromatiche ed è tossico. Validi sostituti del BTA si sono mostrati l'imidazolo (TMI) e il 2-mercapto-5-R-acetilamino-1,3,4-thiadiazole (MACT), i quali oltre ad essere innocui per la salute sono solubili in acqua.

A questi si aggiungono i composti idrofobici come l'acido miristico, che presentano un ridotto periodo di contatto e un alto angolo di contatto tra il rivestimento e il mezzo aggressivo.

3. Sol-Gel^[15]

3.1 Introduzione

Le proprietà superficiali di un materiale svolgono un ruolo primario dal punto di vista tecnologico sotto molti aspetti. Questo spiega il vasto studio di tecniche mirate a modificare le proprietà della superficie, al fine di ottenere utensili o prodotti con una vita utile superiore, grazie alla maggiore resistenza all'usura e all'abrasione o alla migliorata resistenza in un ambiente aggressivo. Oltre ai trattamenti di modifica della superficie sono stati sviluppati metodi per ottenere un ricoprimento adeso e uniforme, che conferisca le caratteristiche desiderate. E' possibile rivestire un metallo con un polimero o un altro metallo ma anche con strati ceramici e vetrosi. Questo ultimo gruppo di materiali ha suscitato grande interesse, in particolare gli ossidi, carburi, siliciuri, nitruri, boruri, cermet. Infatti, i materiali ceramici mantengono prestazioni elevate in condizioni critiche, quali in stato di forte usura e abrasione, in atmosfere particolarmente aggressive e condizioni termiche gravose e presentano caratteristiche elettriche tali da poter essere applicati su materiali che in tali condizioni non risulterebbero idonei. Per quanto riguarda la resistenza a corrosione, il comportamento del materiale rivestito è quello del materiale costituente il coating nell'ambiente e condizioni di lavoro.

Per garantire un'adeguata protezione al substrato è necessario un legame forte tra materiale e rivestimento. Di fondamentale importanza sono quindi la compatibilità chimica e meccanica tra substrato e coating: se manca la presenza di legami chimici tra substrato e rivestimento, l'adesione sarà data per aggancio meccanico.

Risultano da evitare particolari condizioni in cui si ha un indebolimento del legame tra layer e substrato o una inadeguata copertura dell'ultimo. Infatti, il tensionamento del coating può portare alla cricatura del rivestimento, con perdita di efficacia protettiva. Gli stress si possono formare in fase di deposizione o in opera e sono principalmente imputabili alle tensioni di carattere termico, dovute ai diversi valori di dilatazione termica tra i materiali di coating e substrato.

3.2 Sol-gel

Le tecniche di deposizione di coating ceramici su substrati metallici sono molteplici e con caratteristiche diverse, le più diffuse sono: PVD, CVD, thermal spray, elettroforesi e sol-gel.

Il metodo sol-gel permette di ottenere vetri, ceramici, composti organici-inorganici partendo da una soluzione liquida, che porta, attraverso delle reazioni chimiche, alla formazione di un gel. Il primo step consiste in una soluzione, detta sol. Il sol è una soluzione colloidale di particelle di dimensioni così ridotte che le forze gravitazionali sono

trascurabili e le interazioni dipendono dalle forze di Van der Waals. L'inerzia delle particelle esibisce un moto browniano, un cammino casuale impartito da collisioni tra molecole. La polimerizzazione causa un incremento della viscosità, che diventa netto in corrispondenza del punto di gel. Questo è una rete solida che si estende a tutto il volume a disposizione e che ingloba il solvente. L'energia libera del gel è molto simile a quella del sol, poiché relativamente pochi legami devono formarsi per produrre un aggregato molto esteso, ciò giustifica l'assenza di eventi termici durante il processo di gelazione. A parità di composizione, il gel ha energia libera maggiore di quella dei vetri ottenuti per fusione, in quanto presenta un'area interfacciale più grande ed una più bassa densità, dovuta ad una minore reticolazione, con presenza di gruppi terminali -OH e -OR.

La formazione di legami non si ferma con la formazione del gel. La fase successiva prevede l'evaporazione del solvente, accompagnata da una riduzione sensibile delle dimensioni del reticolo: nelle prime fasi il gel è cedevole e segmenti del gel si possono avvicinare per portare ad ulteriore reticolazione. Inoltre nel gel è ancora contenuto il sol, con le molecole che possono portare avanti la condensazione.

Alcuni gel manifestano un ritiro spontaneo, detto sineresi. La formazione di legami e l'attrazione tra particelle induce una contrazione della rete del gel e l'espulsione del liquido dai pori.

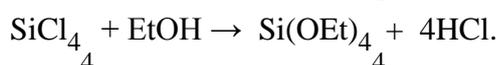
L'essiccazione del gel in condizioni normali da vita a pressioni capillari che portano alla contrazione del gel. In questa fase si ha una riduzione di volume di 5-10 volte rispetto al gel originario. Data la mancanza di una barriera di energia il gel evolve per formare uno strato vetroso, ma la sua struttura si conserva poiché la mobilità degli atomi è limitata a bassa temperatura. Invecchiando la struttura evolve verso uno stato amorfo più denso o uno stato cristallino. Le caratteristiche del prodotto finale (porosità, omogeneità, densità) sono fortemente influenzate dai parametri di invecchiamento, durante il quale è possibile la formazione di cricche, a causa dell'elevata tensione capillare all'interno dei pori più piccoli.

La maggior parte dei gel, così come depositati sono amorfi, con il trattamento termico si produce una struttura cristallina e si riduce significativamente il tasso di porosità contenuta nel film. Affinché ciò avvenga la temperatura di essiccazione dovrà essere sufficientemente alta da consentire la sinterizzazione.

3.3 Precursori

I precursori più diffusi per la produzione di sol-gel di silice consistono in alcossidi tetrafunzionali del silicio, nello specifico tetraetossisilano e tetrametossisilano.

Il tetraetossisilano si ottiene per reazione tra un tetracloruro di silicio e alcool etilico.

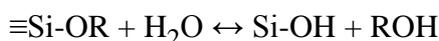


Sono disponibili come precursori oligomeri di etossipolisilossani o etil-polisilicati. A seconda della presenza o meno di altri sostituenti si avrà un diverso comportamento a reticolazione. Infatti, se i gruppi alcossidi sono sostituiti con gruppi alchilici, che non possono dare reazioni di idrolisi, le possibilità di reazione del monomero saranno ridotte, e si otterrà un film con maggiore porosità e meno denso. Un aspetto di grande importanza è l'ingombro sterico dei gruppi funzionali del silicio, che deve essere ridotto per facilitare il meccanismo di reazione.

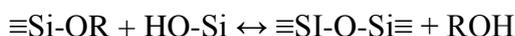
A seconda dei sostituenti impiegati la conversione del precursore in silice potrà essere parziale e si avrà la possibilità di caratteristiche ibride, con composti organici-inorganici, detti Ormosil. In questo caso è possibile ottenere un film con caratteristiche calibrate.

3.4 Sintesi di un gel di silice

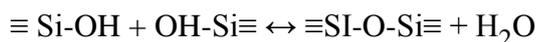
Il punto di partenza per la sintesi di un sol-gel di silice è il sol. Il sol è costituito da una soluzione contenente i precursori del gel, che nel caso di studio sono rappresentati da tetraetossisilani (TEOS), $\text{SiO}(\text{Et})_4$. Il solvente è costituito da alcool, che svolge la duplice funzione di solvente e reagente,⁴ l'acqua ha la funzione di reagente nell'idrolisi. Nella soluzione è normalmente presente un catalizzatore acido o basico per una più rapida ed efficiente reticolazione. Le reazioni che portano alla formazione del gel sono le seguenti:



idrolisi e esterificazione



condensazione di alcoli e alcolisi



(condensazione e idrolisi)

dove R è un gruppo alchilico. La reazione di idrolisi sostituisce il gruppo alcossido con un gruppo idrossile. Successivamente le reazioni di condensazione portano alla formazione del legame Si-O-Si e, come sottoprodotti, acqua e alcoli (ROH). Dato che alcool e acqua sono immiscibili è utilizzato un solvente comune, l'alcool etilico, per omogeneizzare la soluzione. L'etanolo non funge solo da solvente ma partecipa alle reazioni di condensazione e di esterificazione.

La reticolazione avviene in modo da massimizzare il numero di gruppi Si-O-Si e minimizzare la quantità di gruppi idrossile per condensazione interna.

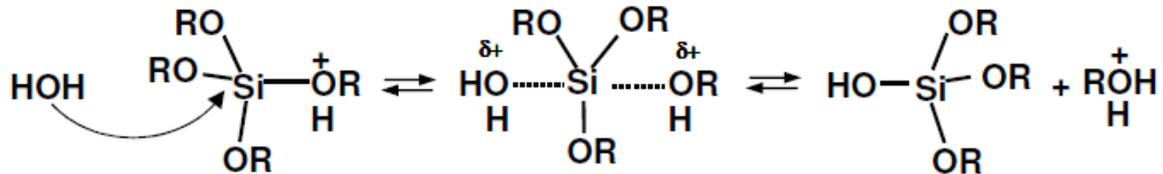
3.5 Catalisi

Affinché il sol muti in una struttura solida interconnessa è necessaria la presenza di un catalizzatore. I catalizzatori più frequentemente utilizzati sono acidi inorganici, basi, alcossidi di metalli di transizione e ioni fluoruro.

3.5.1 Idrolisi

Idrolisi acida

In condizioni di catalisi acida ($\text{pH} < 4$), la cinetica di idrolisi avrà una velocità superiore a quella della reazione di condensazione, grazie alla capacità dei gruppi $-\text{OR}$ di stabilizzare meglio lo stato di transizione secondo le seguenti reazioni:

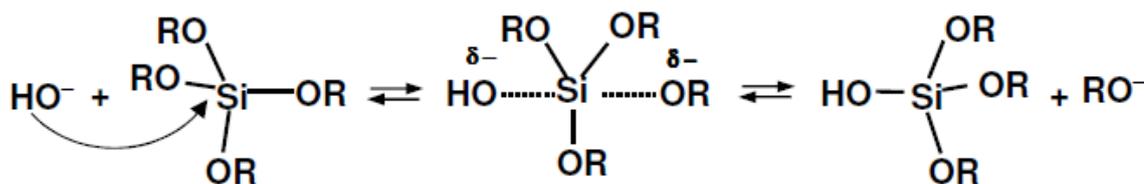


L'idrolisi in soluzione acida mostra un meccanismo di tipo $\text{S}_{\text{N}}2$. Nel primo stadio di idrolisi, un ossigeno del gruppo $-\text{OR}$ viene protonato in un primo rapido step, la densità elettronica è spostata dal silicio, rendendolo più elettrofilo e più suscettibile ad un attacco dall'acqua. Segue la formazione di uno stato di transizione con il silicio pentacoordinato, stato che decade con il rilascio di un alcool.

In catalisi acida, la velocità di idrolisi è aumentata da sostituenti con scarso ingombro sterico e da sostituenti con effetto elettron-donatore che stabilizzano la formazione di cariche positive.

Idrolisi basica

In condizione basica, la cinetica di idrolisi è molto più elevata rispetto a quella di condensazione e i monomeri sono completamente idrolizzati, creando un polimero fortemente ramificato. Inizialmente l'idrolisi degli alcossidi di silicio in ambiente basico procede, a parità di concentrazione, con velocità minore rispetto all'idrolisi acida. La sostituzione dei gruppi alcossido diventa sempre più veloce all'aumentare del numero di gruppi sostituiti.

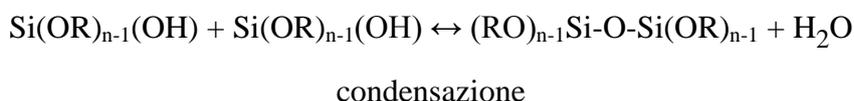
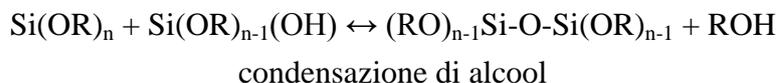


Anche per la catalisi basica è stato proposto un meccanismo S_N2 , ma in condizioni basiche si prevede la dissociazione dell'acqua con formazione di gruppi idrossile in un primo rapido step. Gli ioni idrossile attaccano l'atomo di silicio, dando vita ad un intermedio di reazione che decade una volta avvenuta la sostituzione del gruppo HO^- con il gruppo RO^- . Sostituenti elettron-accettori aiutano a stabilizzare le cariche negative.

La reazione di idrolisi è una reazione di equilibrio e come tale può procedere in direzione opposta: in questo caso avviene la riesterificazione.

3.5.2 Condensazione

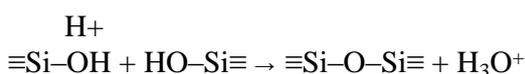
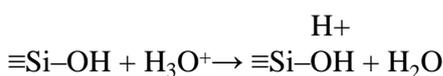
I gruppi silanolo, formati nel processo di idrolisi, tendono a polimerizzare con formazione di legami Si-O-Si. I meccanismi possibili sono due: attacco con eliminazione di una molecola di alcool nel caso di un monomero parzialmente idrolizzato, oppure attacco di un gruppo silanolo su un atomo di silicio con successiva espulsione di una molecola d'acqua.



con $n \leq 4$. Anche la condensazione risente fortemente del catalizzatore presente nel mezzo di reazione.

Condensazione in catalisi acida

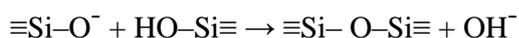
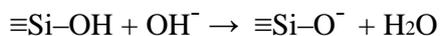
La reazione di condensazione in ambiente acido implica la protonazione di gruppi silanolo che rende il silicio più elettrofilo e quindi più propenso all'attacco nucleofilo:



I gruppi che vengono protonati più facilmente sono ovviamente quelli più basici, ovvero i gruppi silanolo contenuti in monomeri o in oligomeri poco ramificati.

Condensazione in catalisi basica

Il meccanismo più comunemente accettato per la condensazione in catalisi basica prevede l'attacco nucleofilo di un silanolo deprotonato su un gruppo silicico neutro, come illustrato in seguito:



La reazione avviene al di sopra del punto isoelettrico dei gruppi silanolo e quindi dipende dal grado di polimerizzazione, infatti quando un gruppo -OSi sostituisce un gruppo -OH o -OR, la ridotta densità elettronica del silicio aumenta l'acidità dei protoni dei rimanenti silanoli. La massima velocità di condensazione si ha in corrispondenza di pH = 7, quando sono alte le concentrazioni e di specie protonate e di specie deprotonate; la velocità più bassa si registra in corrispondenza del punto isoelettrico.

Riassumendo quanto detto finora, l'idrolisi in catalisi basica ha un decorso lento e aumenta via via che i gruppi alcossidi vengono sostituiti da gruppi -OH, è completa ed irreversibile. Invece, la condensazione in catalisi basica è più veloce e procede per addizione di monomero ai gruppi Si-O⁻ del cluster in crescita, portando alla formazione di particelle sferiche e di un network fortemente reticolato. In catalisi acida, invece, la reazione di idrolisi è più veloce, ma è favorita anche la reazione inversa di riesterificazione. La condensazione rallenta con l'avanzare del grado di sostituzione e procede principalmente per reazione di specie neutre con gruppi Si-OH protonati, portando alla formazione di catene poco ramificate, come si osserva in figura.

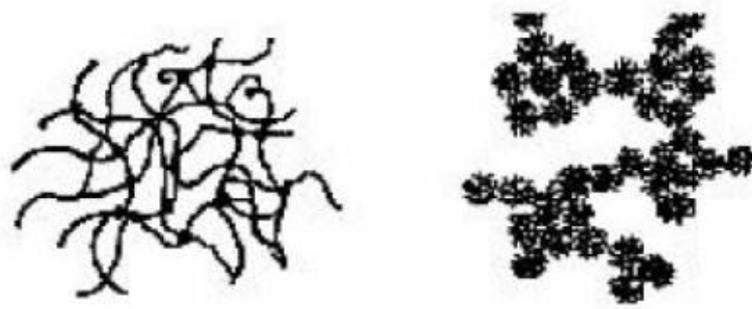


Figura 1- Differente sviluppo di son-gel con catalisi acida, a sinistra, e basica, a destra.

3.5.3 Catalisi al piombo^[16]

Di recente sviluppo è la catalisi a pH=6 con composti a base di piombo. Questa catalisi può essere iscritta all'interno della macrocategoria della catalisi acida.

Infatti il piombo esercita un'azione catalitica di tipo acido. In primo luogo il piombo funge da ponte tra due cluster $\equiv\text{Si-O}^-$ favorendo la formazione di cluster di dimensioni maggiori. In secondo luogo lo ione Pb(II) può reagire con le molecole di TEOS, al pari di un protone nella catalisi acida, dato che gli ioni Pb(II) si comportano sia come un acido debole di Brønsted sia come un acido di Lewis e possono sostituire le molecole di HCl e HNO_3 .

L'azione di catalisi si ottiene con una variazione del pH minima da parte di $\text{Pb(NO}_3)_2$, anche grazie al minimo quantitativo necessario di catalizzatore per le reazioni di formazione del gel.

3.6 Essiccazione e ritiro del gel

La fase finale della procedura sol-gel consiste nella essiccazione del gel, che acquisisce la struttura e le caratteristiche finali. Questo può avvenire con un trattamento termico o a temperatura ambiente con tempi più lunghi. Il processo di espulsione del solvente dal gel, può essere spontaneo e in tal caso si parla di sineresi. Tra i meccanismi che portano alla riduzione di volume del gel c'è la formazione di legame, in quanto porta ad un avvicinamento delle catene costituenti il gel. Una contrazione di entità superiore è data dalla flessione di catene in fase solida, con formazione finale di un legame tra le due catene. Il fenomeno che mostra una maggiore influenza sul ritiro è rappresentato dall'evaporazione. La forza motrice è costituita dalla riduzione di interfaccia liquido-solido all'interno del gel. Infatti, il ritiro esprime una forza compressiva sul liquido, costringendolo a fuoriuscire dai pori e la velocità con cui ciò avviene dipende dalla viscosità del liquido nei pori, dalla permeabilità della rete e dalla cinetica delle reazioni. La contrazione continua finché il gel non diventa sufficientemente rigido da opporsi alla forza

capillare, allora il liquido retrocede all'interno del solido. Si viene così a formare un'interfaccia solido-vapore, con un aumento dell'energia superficiale a causa della maggiore energia di interfaccia solido-vapore rispetto a quella solido-liquido. Va considerato però che il liquido nei pori di diametro maggiore ha una tendenza più accentuata ad evaporare, quindi l'essiccamento dei pori più grandi avviene prima di quelli più piccoli. Questo porta alla formazione di cricche perché i pori più piccoli contengono liquido che esercita tensioni superficiali non presenti nei pori già svuotati. Infatti, nei pori il liquido si estende verso l'esterno per ridurre l'interfaccia solido-vapore mediante la formazione di un menisco concavo, e si instaurano tensioni superficiali sulle pareti del poro. Le tensioni nel liquido sono date dalla relazione di Laplace:

$$P=2\gamma_{LV}\cos\theta/r.$$

con γ_{LV} energia di interfaccia liquido-vapore, r raggio del poro e θ angolo di contatto. Le tensioni possono essere anche nell'ordine di 100MPa.

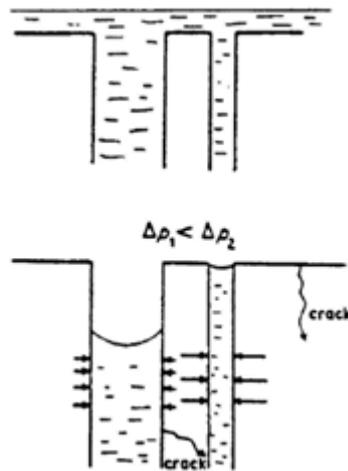


Figura 2-Sviluppo di tensioni termiche dovute alla pressione capillare.

3.7 Spray

I metodi di deposizione di un sol-gel sono numerosi e offrono la possibilità di regolare, in base ai parametri di deposizione, le caratteristiche morfologiche del sol-gel. I metodi più diffusi sono dip coating, spin coating, flow coating, capillary coating e spray. Una tecnica di grande interesse è la spruzzatura, in quanto consente una rapidità di esecuzione, la possibilità di automazione, noti i parametri di processo, e può essere utilizzato per ricoprire agevolmente superfici di forme complesse e tridimensionali. Il vantaggio principale di questa tecnica è la rapidità di esecuzione, con velocità di 1m/min, risultando dieci volte più veloce della tecnica dip coating. A questo si aggiunge una perdita ridotta di prodotto rispetto alle altre tecniche e si possono utilizzare sol con pot life più breve e

questo porta ad una minore contaminazione e ridotto invecchiamento della soluzione. Un ulteriore vantaggio è la facilità di reperimento dell'attrezzatura spray.

Nella spruzzatura possono essere considerate tre fasi: atomizzazione della soluzione dei precursori, trasporto dell'aerosol e infine formazione dei composti sul substrato. Durante la fase di volo è possibile la perdita di una parte del solvente per evaporazione. All'impatto con la superficie a seconda delle condizioni operative possono presentarsi fenomeni di evaporazione e appiattimento delle gocce.

A livello generale, le tecniche spray sono molto diffuse e presentano numerose varianti. Le più impiegate sono il conventional air spray, utilizzata per l'applicazione di vernici, lo spray elettrostatico e lo spray HVLP (High Volume Low Pressure). I sistemi spray sono solitamente equipaggiati con un'unità di spruzzaggio rotante (high-speed rotary bell).

Ad oggi, queste tecniche trovano come principale impiego la verniciatura nel campo industriale.

Il conventional air spray prevede l'utilizzo di aria compressa. La pistola dispone di un ugello, di un contenitore per il liquido e un compressore ad aria. In opera il liquido viene nebulizzato dall'aria compressa portando alla formazione di un getto di particelle sottili.

A seconda dell'impiego, della soluzione usata sarà conveniente usare un determinato tipo di ugello. I tipi principali sono a cono pieno, a cono vuoto, a flusso piatto.

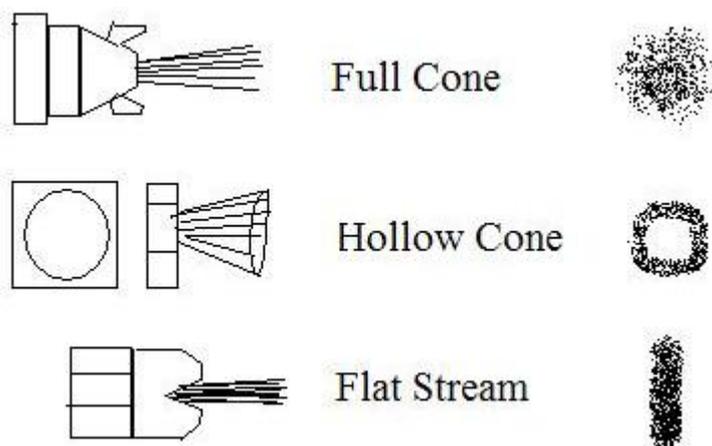


Figura 3-Differenti tipologie di coni di spruzzatura.

La spruzzatura HVLP è analoga a quella convenzionale ad aria, ma lo spray richiede una minore pressione. Si utilizza un volume superiore di aria per nebulizzare e muovere il liquido verso il target. Si ha una maggiore porzione di prodotto che raggiunge la superficie, con risparmio di materia prima considerevole. Un sistema di regolazione consente di passare dal regime convenzionale a quello HVLP. In alternativa, una turbina viene

utilizzata per l'alimentazione del getto d'aria, rendendo non necessario avere una linea per l'aria.

La spruzzatura elettrostatica prevede l'atomizzazione del flusso di materiale da depositare mediante carica elettrica. Le particelle in uscita vengono caricate e sono accelerate verso la superficie da ricoprire, caricata di segno opposto o collegata alla terra. Si ottiene un rivestimento con migliore adesione nel periodo di deposizione rispetto alle tecniche ad aria e con minore perdita di materiale. Si ha una buona copertura di superfici difficili da raggiungere.

Il liquido può essere caricato in tre modi:

- Carica diretta: si immerge un elettrodo nella soluzione
- Carica per effetto tribologico: la frizione del liquido forzato all'interno del contenitore della pistola è capace di dare una carica elettrostatica al liquido.
- Caricamento post-atomizzazione: il flusso atomizzato va incontro ad un campo elettrostatico all'uscita dell'ugello, per effetto corona o induzione elettrostatica o mediante l'impiego di elettrodi.

Altre tecniche coadiuvano l'azione meccanica della spruzzatura con l'applicazione di calore sul substrato. Quando la superficie è abbastanza calda da far sì che inizialmente il reagente non raggiunga la superficie come liquido, ma come gas, si parla di Aerosol CVD o Spray Pyrolysis.

Sullo spessore finale c'è una forte influenza dei parametri di processo. I parametri principali da considerare, flusso, pressione dell'aria, distanza dell'ugello dalla superficie da ricoprire, vanno ad influenzare lo spessore del film liquido. Sullo spessore finale del coating intervengono anche altri aspetti come la successiva contrazione per formazione e essiccamento del gel.

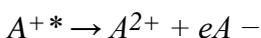
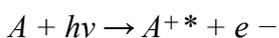
4. Tecniche di indagine

Nel lavoro di tesi sono state utilizzate diverse tecniche di caratterizzazione allo scopo di analizzare le proprietà del coating. La spettroscopia a raggi X di fluorescenza è stata impiegata per l'analisi chimica dei campioni e del film. La tecnica XPS invece è stata utilizzata per l'analisi chimica di superficie e verificare la copertura del substrato. Per analizzare la resistenza a corrosione sono state condotte prove elettrochimiche. I risultati delle prove elettrochimiche sono stati integrati con le immagini ottenute al microscopio ottico.

4.1 XRF^[17]

XRF è una tecnica di analisi non distruttiva, e può essere utilizzato senza preparazione del campione. Con essa è possibile conoscere la composizione della superficie del campione tramite la fluorescenza a raggi X. La tecnica XRF si può suddividere in spettrometria a dispersione di lunghezza d'onda (WD-XRF) e a dispersione di energia (ED-XRS). Si preferisce quest'ultima perché consente l'analisi simultanea dei vari canali del rivelatore, ottenendo informazioni in contemporanea di tutti gli elementi presenti sul pezzo. Lo svantaggio principale è che non può essere rivelata la presenza di elementi con numero atomico $Z < 11$, ossia fino al Na.

Un sottile fascio di fotoni, penetrando nel materiale è capace di penetrare i primi strati, poiché la probabilità di interazione fotone-elettrone resta costante, ma il numero di fotoni che penetrano più in profondità calerà con legge esponenziale. La profondità di analisi dello strumento è di 0,010-1mm. Il principio su cui si basa è semplice: una sorgente produce un fascio di raggi X, che può produrre una vacanza in un guscio interno dell'atomo di un elemento. Un elettrone a energia superiore va a colmare la vacanza creatasi, rilasciando un fotone con energia pari alla differenza di energia tra i due livelli energetici. Dato che le energie degli elettroni nei diversi livelli atomici sono caratteristici di ciascuna specie atomica, anche la differenza di energia sarà una proprietà distintiva per i vari elementi. In realtà ci sono meccanismi competitivi per cui, l'energia liberata nella transizione elettronica, viene utilizzata dall'atomo stesso per "auto-ionizzarsi" emettendo un elettrone, detto elettrone Auger.



Dove A è un atomo, A^{n+} l'atomo ionizzato, A^{+*} l'atomo ionizzato e eccitato, $h\nu$ è l'energia del fotone incidente e $h\nu'$ l'energia del fotone emesso caratteristico.

Lo spettro di un determinato elemento, che si ottiene con la tecnica XRF, è contraddistinto dalla presenza di linee a lunghezze d'onda leggermente differenti, dette linee satellite.

Infatti, l'elettrone che viene eccitato può appartenere ad un guscio interno (K), e il fotone emesso potrà avere due diverse energie (radiazione $K\alpha$ e $K\beta$), o in un guscio più esterno successivo, come possono essere i livelli L e M. Nell'ultimo caso, il numero di processi che possono avvenire aumenta e con essa la difficoltà interpretativa dei risultati. Lo spettro terrà conto delle diverse transizioni elettroniche possibili per quell'elemento.

Nello spettro di emissione si noterà la radiazione di fondo di Bremmstrahlung e le linee caratteristiche del metallo dell'anodo. Gli elementi in concentrazione maggiore presentano dei picchi ulteriori a energia di circa 1.6KeV inferiore a quella del picco massimo. Questo è dovuto ad un effetto di assorbimento da parte del silicio del rivelatore. Questo è un fenomeno con bassa probabilità, quindi si manifesta per il/i picchi particolarmente intensi.

4.1.1 Strumentazione

Il fascio viene prodotto da un tubo radiogeno. Questo consiste di un ampolla di vetro sotto vuoto spinto che contiene un anodo e un catodo. Il catodo è un filamento riscaldatore di rame, che per effetto termoionico emette elettroni verso un catodo, un disco di W o Mo. L'energia cinetica degli elettroni impattando sulla superficie si trasforma in calore e in minima parte (1%) in radiazione X. La generazione di raggi X avviene per Bremmstrahlung e radiazione caratteristica. I fotoni X, grazie ad un collimatore, sono resi paralleli formando un fascio di fotoni che va a colpire il rivelatore. Il cuore dell'XRF è il rivelatore, che è un semiconduttore Si(Li). Questo converte le energie dei fotoni in impulsi di tensione che possono essere misurati. Il rivelatore funziona in misura proporzionale, ossia l'energia del fotone X determina l'ampiezza dell'impulso di tensione del rivelatore. Nel rivelatore si formano delle coppie elettrone-lacuna, in numero proporzionale all'energia rilasciata al rivelatore dal fotone. Le cariche prodotte nel rivelatore sono raccolte ai capi del rivelatore producendo un segnale di carica. Questo segnale di carica viene convertito dal preamplificatore in un impulso di tensione. In questa fase c'è una prima amplificazione del segnale. Il segnale passa ad un amplificatore lineare, che amplifica il segnale e lo forma opportunamente. Qui avviene la conversione del segnale da analogico a digitale da un modulo ADC (Analog to Digital Converter) e viene immagazzinato da uno dei canali dell'analizzatore multicanale MCA (Multi-Channel Analyser). L'insieme degli impulsi registrati dall'analizzatore fornisce lo spettro energetico dei raggi X di fluorescenza.

Lo strumento dispone di un laser per la focalizzazione preliminare.

Prima dell'utilizzo si fa una calibrazione con uno standard di composizione nota. La fluorescenza ai raggi X richiede un metodo semiempirico per la costruzione della retta di

calibrazione tramite l'acquisizione dello spettro di uno o più standard a spessore e composizione nota.

Nel lavoro di tesi sono stati impiegati due strumenti di tipo XRF, uno portatile, presente al Dipartimento di Scienze Chimiche e uno fisso, KEVEX 770, usato presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale. In questo caso il materiale viene analizzato in confronto a diversi target, consentendo una maggiore precisione della rilevazione.

Per il corretto impiego dello strumento XRF portatile vi è una procedura che prevede la focalizzazione preliminare dello strumento mediante un sistema di puntatura laser. In seguito è necessaria la taratura dello strumento con uno standard di composizione nota.

Nel caso specifico si è utilizzato uno standard di bronzo con la composizione seguente:

Elementi	Concentrazione % peso
P	0.01
S	0.03
Fe	0.02
Ni	1.50
Cu	76.8
Bi	0.01
Zn	1.10
As	0.02
Sn	8.00
Sb	0.50
Pb	12.00

Tabella 4-1 Composizione percentuale della lega di bronzo in peso utilizzata come calibrazione.

Questo passaggio è fondamentale affinché vi sia una buona corrispondenza tra l'energia di un fotone X incidente e il canale di acquisizione corrispondente.

La curva di calibrazione ottenuta e i valori di interpolazione della retta sono mostrati di seguito.

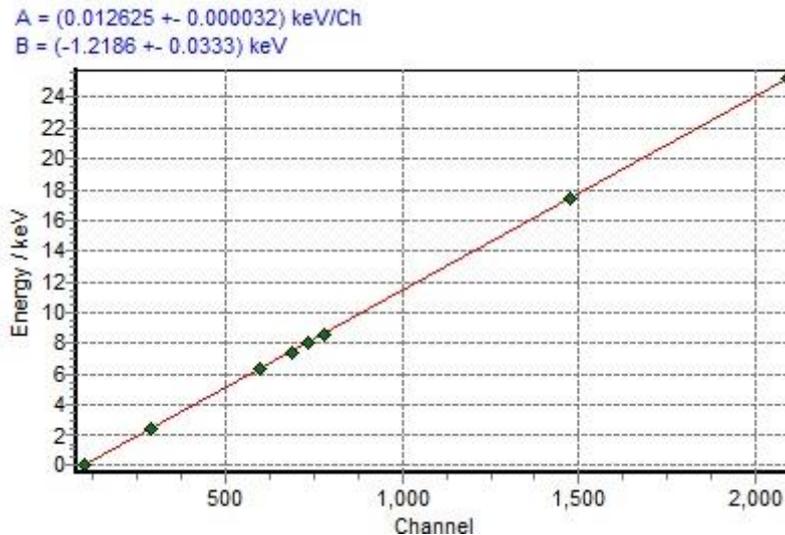


Figura 4.1 - Retta di calibrazione dello strumento XRF

Lo strumento XRF fisso KEVEX 770 utilizza fino a 6 target che ne consentono la taratura. Di conseguenza si ha un'elevata accuratezza nel calcolo delle concentrazioni degli elementi. La concentrazione degli elementi viene riportata in percentuale di peso.

4.2 XPS^{[18][19]}

La spettroscopia di fotoemissione è una tecnica molto usata per studiare le proprietà dei materiali, sia in campo industriale che nella ricerca. A seconda della sorgente utilizzata (raggi X o ultravioletti) si suddivide in UPS e XPS.

XPS o spettroscopia fotoelettronica a raggi X è una tecnica di caratterizzazione chimica superficiale che fornisce informazioni riguardo alla presenza di elementi sugli strati superficiali e sul loro stato di ossidazione. Questa tecnica è molto utile nello studio di strati sottili o interfacce, in quanto riporta informazioni relative alla superficie fino ad una profondità dell'ordine di 10nm.

Questa tecnica si basa sull'effetto fotoelettrico: quando un fascio di fotoni con energia opportuna incide sulla superficie di un materiale, esso viene assorbito e cede la sua energia agli elettroni del materiale. Se l'energia fornita è sufficiente, gli elettroni coinvolti vengono fotoemessi, con formazione di una corrente che può essere misurata. L'energia cinetica E_k degli elettroni è legata alla loro energia di legame E_b , ossia l'energia con cui sono legati al nucleo dell'atomo, secondo l'espressione:

$$E_k = h\nu - E_b - W$$

dove h è la costante di Planck, ν è la frequenza della radiazione incidente, E_b l'energia di legame elettrone-atomo, E_k è l'energia cinetica dell'elettrone uscente e W è il valore di soglia al di sotto del quale non avviene nessuna emissione.

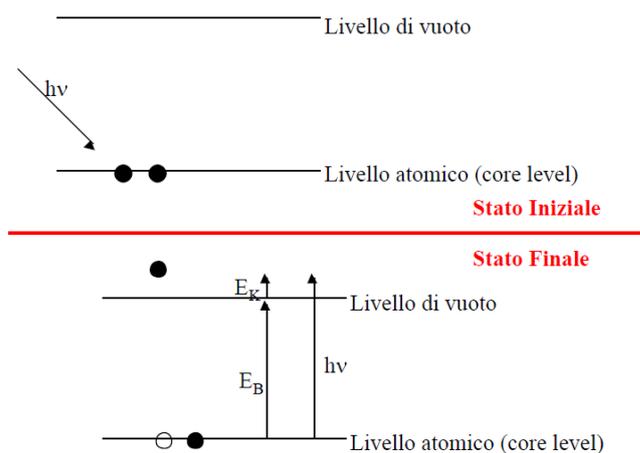


Figura 3.1 Interazione fotone-elettrone alla base delle analisi XPS.

Nei metodi di analisi della spettroscopia elettronica, ciò che viene misurato è l'energia cinetica degli elettroni della superficie che viene bombardata con un fascio di fotoni con energia nota. In tal modo si risale all'energia di legame degli elettroni al nucleo che è una proprietà caratteristica per ogni specie chimica.

Utilizzando una sorgente di fotoni X, l'interazione del fascio avviene con gli elettroni più interni, la cui energia di legame è meno dipendente dai legami interatomici e pertanto l'energia di legame risulta caratteristica per il singolo elemento. Gli elettroni interni, in seguito all'interazione con un fotone X, se non subiscono urti, escono con un'energia cinetica E_k , legata all'energia di legame che possedevano all'interno del materiale.

4.2.1 Spettro

Un analizzatore di elettroni è uno strumento in grado di misurare l'energia e il numero di elettroni che escono dalla superficie del campione. Si ottiene uno spettro con riportato il numero di elettroni emessi in funzione dell'energia di legame che essi avevano all'interno del materiale. Dall'area del picco è possibile risalire alla quantità di quell'elemento sulla superficie misurata. L'intensità dei picchi dipende non solo dalla concentrazione ma anche dalla sezione d'urto, ossia alla probabilità di interazione efficace tra un fotone incidente di adeguata energia e l'elettrone di un determinato livello energetico di un elemento. Questa proprietà è legata alla specie chimica, al tipo di elettrone e all'energia del fotone incidente e può variare di qualche ordine di grandezza tra una specie e l'altra. La misura precisa dell'energia di un picco ci da informazioni sullo stato chimico dell'elemento stesso. L'energia di legame di un elettrone può variare di qualche eV a seconda dell'intorno chimico e dello stato di ossidazione dell'elemento. Lo spettro è costituito da una serie di picchi su un fondo crescente. Questo fondo è costituito da elettroni che, prima di uscire dalla superficie, hanno subito urti anelastici con gli atomi, cedendo quindi parte della loro

energia. Gli urti subiti fanno sì che solo gli atomi prossimi alla superficie diano informazioni utili, questa tecnica risulta sensibile alla superficie e non al bulk.

4.2.2 Auger

Così come avviene per l'XRF, si ha emissione di elettroni Auger anche con la tecnica di fotoemissione. Infatti quando si ha il rilascio di un elettrone interno per effetto fotoelettrico, un elettrone da un guscio superiore va a colmare la lacuna. Il surplus di energia viene rilasciato sotto forma di fotone X o come elettrone Auger.

4.2.3 Strumentazione

La sorgente di raggi X è analoga a quella descritta per l'XRF, ma l'anodo dello strumento è in alluminio o magnesio, con energia della linea $K\alpha$ di rispettivamente 1486.6 e 1253.6 eV. Si usano voltaggi tra i 10 e i 15keV e correnti di 20-200mA. Per migliorare la risoluzione spettrale dell'elemento si usa un monocromatore, al fine di ottenere un fascio di fotoni con una determinata lunghezza d'onda. I monocromatori possono essere cristalli dispersivi, campi elettrici o magnetici.

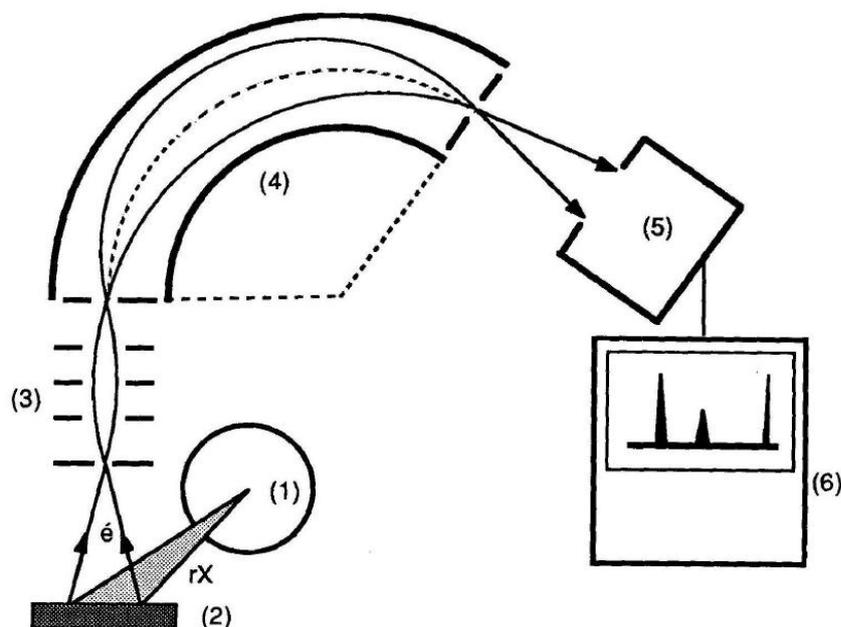


Figura 4.2 - Schema di uno spettroscopio XPS: 1) Sorgente, 2) Campione, 3) Sistema di focalizzazione, 4) Spettrometro, 5) Detector, 6) PC o altro sistema di visualizzazione grafico

Il fascio di raggi X colpisce il campione, che in risposta emette elettroni. Questi vengono focalizzati in direzione dello spettrometro, che può essere di due tipi o a campo ritardante o a deflessione. Quello a deflessione sfrutta un campo elettromagnetico che fa curvare la traiettoria degli elettroni, il raggio di curvatura dipende dall'energia cinetica degli elettroni e dall'intensità del campo. Lo spettro si ottiene variando il voltaggio sulle lenti e sull'analizzatore, indirizzando così gli elettroni con una data energia cinetica verso lo spettrometro. Il rivelatore è un moltiplicatore di elettroni, ovvero un sistema in grado di moltiplicare l'effetto di carica incidente grazie all'effetto dell'emissione secondaria. In alternativa si usano detector multicanale che consentono un'acquisizione di dati in tempi più rapidi. Un sistema elettronico raccoglie i dati in uscita dal detector e permette di visualizzare il grafico. Affinché il sistema sia operativo è necessaria la presenza di alto vuoto, con pressioni di utilizzo dei 10^{-8} - 10^{-10} torr. La presenza del vuoto è fondamentale per evitare la contaminazione dei campioni nell'aria o in condizioni di basso vuoto, inoltre si avrebbero fenomeni di dispersione o attenuazione del fascio di elettroni.

In questo lavoro gli spettri XPS sono stati acquisiti con uno spettrometro Perkin Elmer $\Phi 5600$ ci, munito di una sorgente a raggi X a doppio anodo Al/Mg e con una seconda sorgente monocromatica con un anodo singolo in Al.

4.3 Microscopia ottica^[19]

Il microscopio ottico è uno strumento di indagine che sfrutta la luce nelle frequenze dal vicino infrarosso all'ultravioletto, coprendo tutto lo spettro del visibile.

Il microscopio ottico è stato utilizzato al fine di controllare l'aspetto superficiale dei campioni metallici prima e dopo la deposizione. Inoltre, è stato possibile analizzare la qualità del film depositato, osservando lo spessore, la presenza di difetti, pori, variazioni cromatiche, cricche e effetti di bordo e esaminando gli effetti dell'invecchiamento chimico e termico.

Lo strumento utilizzato per le analisi è un microscopio ottico Zeiss AxioTech 100, operante in luce riflessa. Il range di ingrandimenti utilizzabili è 5x- 100x, con risoluzioni massime inferiori al micrometro. Il microscopio è accoppiato ad una fotocamera digitale Nikon D90 per acquisire fotografie digitali delle immagini al microscopio.

4.3.1 Tecniche di analisi

Con il microscopio ottico si può sfruttare la luce visibile per diverse tipologie di analisi, sono possibili quattro metodi:

- Campo chiaro: il campione viene visualizzato con un fascio di luce incidente perpendicolarmente alla superficie, la luce colpisce i particolari piatti nel campione e viene riflessa nell'obiettivo dove appare chiara nell'immagine. La luce che colpisce zone non piatte della superficie viene deviata e appare scura nell'immagine. Questo

permette di ricostruire la microstruttura in modo indiretto.

- Campo scuro: l'illuminazione in campo scuro produce l'inverso del contrasto di immagine che si ottiene dall'analisi in campo chiaro. La luce che viene deviata viene raccolta ed appare chiara nell'immagine, mentre la luce che si riflette direttamente non dà alcun contributo nella formazione dell'immagine. Nel caso di superfici che presentano inclinazioni locali, si può ottenere una riflessione che contribuisce all'immagine e produce macchie brillanti. Questa tecnica è perciò molto sensibile a irregolarità della superficie e particolari quali bordi di grano e geminati, linee di scorrimento, graffi.
- Luce polarizzata: si esaltano le strutture cristalline diverse mediante un polarizzatore. Queste infatti avranno proprietà di riflessione diverse a seconda della loro struttura.
- Contrasto di interferenza differenziale: si sfruttano effetti di interferenza e di polarizzazione. L'interferenza consente di analizzare sostanze trasparenti ma con indice di rifrazione diverso dal mezzo in cui è disposto il campione. Sono presenti due polarizzatori, di cui uno per il fascio di luce in uscita dal campione, grazie alla quale le zone irregolari saranno diversamente colorate.

4.3.2 Metallografia^[20]

La metallografia è la branca della metallurgia che si occupa dello studio delle caratteristiche strutturali e morfologiche dei materiali metallici. Tramite l'impiego di un microscopio ottico si studia la struttura fisica dei metalli e delle leghe metalliche. Oggetto di osservazione sono i cristalli, la presenza di fasi diverse, di inclusioni o impurezze. Dalla semplice osservazione di questo si ricavano importanti informazioni riguardo al grado di lavorazione del pezzo, alle sue proprietà meccaniche. Da questo si possono ricavare giudizi sulla corrispondenza del materiale alle specifiche richieste, sulle lavorazioni già operate e future e il riconoscimento di anomalie nel processo di produttivo.

Le determinazioni metallografiche traggono le loro possibilità operative dalla conoscenza preliminare della composizione e dei diagrammi di stato del materiale esaminato. Le analisi metallografiche hanno un ruolo complementare all'analisi chimica della composizione, in quanto questa da una descrizione media della situazione del pezzo, senza dare informazioni su possibili segregazioni, inclusioni, presenza di fasi diverse nel pezzo.

Il microscopio impiegato è un Leica DMRF, con sistema di acquisizione digitale di immagini. Si è operato esclusivamente in campo chiaro.

Per una migliore analisi del materiale al microscopio ottico, l'oggetto in analisi viene prima spianato con carta abrasiva di granumelotria decrescente con acqua corrente che ha la duplice funzione di raffreddare il materiale evitando alterazioni strutturali e di rimuovere i detriti generati dall'abrasione. Segue una fase di lappatura, in cui sono impiegati dischi di

tessuto capaci di impregnarsi con una sospensione di polvere abrasive o granuli di diamante. Risultato di questa fase è una superficie metallica liscia, priva di rigature.

Successivamente viene condotto l'attacco chimico o elettrochimico, che fa risaltare la struttura cristallina del materiale per effetto della corrosione selettiva operata da soluzioni chimiche su zone superficiali dotate di maggiore energia. I composti chimici per l'attacco dipendono dalla composizione da analizzare e dalle fasi da far risaltare, mediante la duplice funzione di ossidante e complessante. La sua azione si esplica soprattutto per le zone con maggiore energia superficiale: bordi grano, inclusioni, fasi specifiche, zone incrudite. Il materiale rimosso viene lisciviato da solventi come acqua e alcool.

Nel caso specifico si è scelta una soluzione cromica, adatta per il rame e le leghe Cu-Zn, Cu-Sn e Ag-Ni.

4.5 Prove elettrochimiche^[21]

La corrosione di un materiale può essere di due tipi: corrosione secca e corrosione umida. La prima avviene per attacco chimico diretto ad alta temperatura, in ambienti costituiti da atmosfere gassose, quindi in assenza di una fase liquida. La corrosione umida è un processo di tipo elettrochimico e avviene per contatto di un metallo con acqua o un altro elettrolita e questo fenomeno è prevalente a temperatura ambiente sui metalli. Sono stati studiati diversi metodi per l'analisi quantitativa di questi processi al fine di determinare la cinetica di corrosione e la vita utile di un manufatto esposto in un ambiente aggressivo. Il processo corrosivo avviene tra la zona anodica e la zona catodica sulla superficie del metallo, sede rispettivamente della reazione di ossidazione e di riduzione. Il risultato di queste semireazioni è una corrente elettrica nel metallo e una ionica nell'elettrolita. L'ammontare della corrente prodotta è una misura delle reazioni di ossidazione e riduzione e fornisce informazioni importanti sul processo corrosivo.

Per la determinazione dell'entità del fenomeno sono state sviluppate diverse tecniche per calcolare la velocità di corrosione e quindi la quantità di metallo corrosa in un periodo. La determinazione della corrente di corrosione è molto importante, dato che se un processo è termodinamicamente favorito, se la cinetica di corrosione è lenta può risultare tecnologicamente trascurabile.

4.5.1 Misure di polarizzazione

Le misure di polarizzazione si eseguono con una cella elettrochimica con presenti tre elettrodi: un elettrodo di lavoro, costituito dal materiale da analizzare, un controelettrodo e un elettrodo di riferimento. La corrente fluisce solamente tra l'elettrodo di lavoro e il controelettrodo, mentre l'elettrodo di riferimento è privo di corrente elettrica e viene utilizzato per misurare il potenziale dell'elettrodo di lavoro. Per far avvenire la prova è necessario applicare un carico dall'esterno in condizioni di controllo di potenziale elettrico

o di corrente elettrica grazie ad un potenziostato. I metodi sono definiti galvanostatici o galvanodinamici se si opera in modalità di corrente costante o variabile, e analogamente per il potenziale potenziostatici e potenziodinamici.

Nello studio che segue saranno considerate unicamente prove di polarizzazione in controllo potenziodinamico.

4.5.2 Rette di Tafel

Nei plot di polarizzazione la densità di corrente viene rappresentata come funzione del potenziale in un diagramma semilogaritmico E vs log|i|. La zona interessante ai fini della valutazione della corrosione è quella di dissoluzione attiva, dove il materiale si trova in condizioni di potenziale che favoriscono un trasporto veloce di materia, in assenza di passività, con conseguente rapida corrosione del metallo. L'estrapolazione di questa parte di grafico dell'andamento E vs log|i| del materiale è un importante strumento di analisi per la resistenza a corrosione di un metallo. Infatti, è possibile la determinazione delle densità di corrente di corrosione anodica e catodica, in base alla relazione:

$$i_{app} = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2,3\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{-2,3\eta}{\beta_c}\right) \right]$$

Dove i_{app} è la densità di corrente applicata, i_{corr} è la densità di corrente di corrosione, η è la sovratensione, β_a e β_c sono le pendenze anodica e catodica di Tafel.

Nel caso di elevata sovratensione anodica, la seconda parte dell'equazione è trascurabile, mentre nel caso di elevata sovratensione catodica ciò avviene per la prima parte.

Queste relazioni possono essere scritte come:

$$\eta_a = b_a \log\left(\frac{i}{i_0}\right)$$

$$\eta_c = -b_c \log\left(\frac{|i|}{i_0}\right)$$

Rappresentando la polarizzazione in funzione del logaritmo della densità di corrente si nota una relazione lineare, e l'estrapolazione di queste rette in corrispondenza del potenziale a circuito aperto consente di determinare la densità di corrente del processo corrosivo. L'intersezione tra le due rette fornisce il punto (i_{corr} ; E_{corr}), ovvero i valori di densità di corrente e potenziale di corrosione.

Tali valori sono estremamente importanti, in quanto si può in seguito ricavare in modo diretto un indice della velocità del processo corrosivo, o corrosion rate, espressa come velocità di penetrazione media:

$$v_{corr} = \frac{i_{corr} p a_M}{F n \rho}$$

In cui $p a_M$ è il peso atomico del metallo (g/mol), F è la costante di Faraday, n è il numero di elettroni coinvolti nel processo e ρ è la densità del metallo. La relazione tra i_{corr} e v_{corr} è estremamente importante, in quanto la riduzione della corrente di corrosione consente di rallentare in modo drastico il processo corrosivo, allungando considerevolmente la vita di componenti metallici. Affinché queste equazioni siano utilizzabili, deve essere garantito che altri effetti di polarizzazione siano trascurabili (es: polarizzazione di concentrazione o polarizzazione risultante dalla resistività dell'elettrolita, dipendente dalla distanza tra l'elettrodo di riferimento utilizzato e la superficie del campione).

Le misure svolte sono state ottenute utilizzando un potenziostato e operando nell'intervallo compreso tra -0,5mV e 0,6mV, in condizioni potenziodinamiche.

La velocità di scansione impartita è di 800 μ V/s e l'acquisizione prevede la registrazione di 600 punti. Gli elettrodi necessari per completare la cella consistono in un contro elettrodo di platino, in un elettrodo di riferimento in calomelano saturo, insieme all'elettrodo di lavoro costituito dal materiale in analisi.

5. Preparazione dei campioni

Il materiale per l'attività sperimentale è stato fornito, sotto forma di lamina, dall'azienda "Fracaro arte" di Vicenza che si occupa di fonderia artistica in bronzo. Il materiale è stato ricevuto senza indicazione precisa della composizione chimica e della struttura.

Per lo svolgimento delle analisi, sono stati ricavati dei campioni da una piastrina delle dimensioni 4x4x1 cm. Da questa si sono ottenuti sei campioni delle dimensioni di 1,3x2x1cm. I provini non hanno subito alcun tipo di preparazione superficiale, allo scopo di analizzare l'efficacia protettiva della tecnica di deposizione e del tipo di catalisi usata, sul materiale per future applicazioni in cui per diversi motivi non sia possibile una preparazione particolare per la successiva deposizione.

Il materiale non è andato incontro a processi di finitura superficiale per effettuare una riduzione della rugosità, che, come si può osservare dalle immagini raccolte al microscopio ottico e al SEM risulta essere elevata.

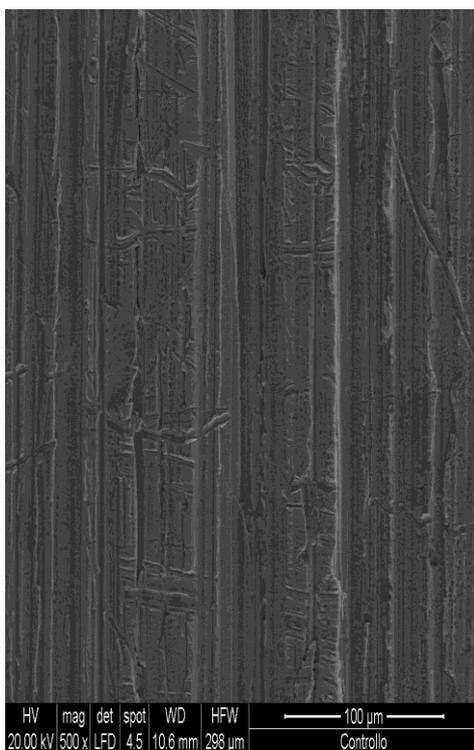


Figura 6.7 - Profilo di rugosità registrato con il SEM in modalità SE, con ingrandimento di 500x.

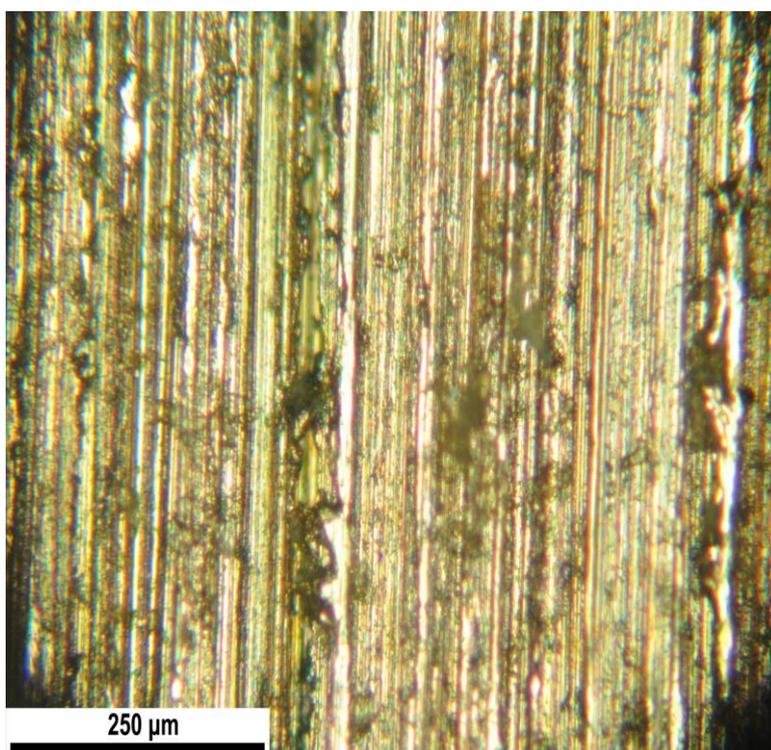


Figura 6.8 - Morfologia superficiale del campione ottenuta in microscopia ottica, con ingrandimento di 10x

5.1 Pulizia dei substrati^[22]

Le procedure di pulizia sono usate per rimuovere eventuali residui di lavorazione e contaminanti superficiali. Le tecniche impiegabili sono molto diverse e la loro efficacia dipende dai requisiti della specifica applicazione. Lo step di rimozione di sostanze indesiderate è fondamentale per ottenere buoni risultati per l'operazione successiva di deposizione del film. In assenza di questo passaggio si avrebbe un'alterazione delle caratteristiche del rivestimento a causa della riduzione di superficie reale di contatto tra il sol e la matrice del substrato.

Principalmente le sostanze da rimuovere dalla superficie sono composti organici, quali grasso, pittura, ma anche ossidi. La rimozione di queste sostanze avviene con sistemi di pulitura meccanica coadiuvata dall'azione di un solvente. La procedura di pulizia è schematizzabile nei seguenti punti:

- ^ lavaggio preliminare con una soluzione acquosa contenente un surfattante anionico
- ^ procedura effettiva di lavaggio: consiste in una sequenza di immersioni del campione in una soluzione acquosa contenente il surfattante anionico, successivamente in una soluzione di acqua demineralizzata e infine segue la fase di disidratazione superficiale con isopropanolo. La sequenza è stata ripetuta 15 volte per ogni campione, con tempo di immersione costante di 5s.

Questa pratica è stata rispettata per tutti i campioni utilizzati. Due campioni sono andati incontro ad un'ulteriore fase di pulizia, effettuata mediante l'applicazione di ultrasuoni in una soluzione contenente il tensioattivo anionico. Lo scopo di questo passaggio è analizzare l'incidenza del grado di contaminazione superficiale e delle tecniche di preparazione sulle caratteristiche del rivestimento ottenuto per sol-gel.

6. Deposizione del precursore

6.1 Precursori del sol-gel^[16]

Per la sintesi del sol è stata adoperata una soluzione di tetraetossisilano in alcool. L'acqua è presente in soluzione come reagente per far avvenire la reazione di idrolisi. Per la catalisi del processo si è preferito ricorrere all'azione dei sali di piombo piuttosto che all'azione dell'acido cloridrico. La catalisi al piombo è stata sviluppata per la sintesi di sol-gel su matrici di vetro per prevenire gli effetti di lisciviazione del piombo dal substrato, ma non è ancora stata osservata l'azione su substrati metallici contenente piombo in lega.

I rapporti tra i reagenti sono riportati in funzione della quantità di tetraetossisilano, e prevedono:

$$\triangle C_2H_5OH/TEOS = 10.05;$$

$$\triangle H_2O/TEOS = 3.09;$$

$$\triangle Pb(NO_3)_2/TEOS = 3 \cdot 10^{-6}.$$

Le concentrazioni utilizzate portano ad una soluzione con carattere debolmente acido, il pH del sol è 6.

Il sol è stato fornito dall'azienda Siltea, che ha collaborato anche nelle fasi successive di deposizione.

6.2 Deposizione del sol e maturazione

La deposizione sui campioni è stata effettuata una settimana dopo la sintesi, per consentire la maturazione della soluzione al fine di assicurare una compatibilità maggiore tra i silicati e il metallo base. Risultano fondamentale per l'adesione del substrato le interazioni chimiche tra superficie e precursori, la maturazione consente un'adeguata reattività dei precursori e la formazione rapida del gel sulla superficie.

Nel caso di studio la soluzione è stata depositata per spruzzatura. La soluzione è stata caricata nell'alimentazione di un aerografo adeguatamente pulito con una soluzione con tensioattivo anionico e disidratato con isopropanolo per evitare contaminazioni di agenti estranei. La spruzzatura è stata effettuata con la stessa modalità sui campioni.

L'essiccazione della soluzione avviene nei primi 30'. La tecnica spray rende più rapido questo fenomeno, dato che l'evaporazione del solvente avviene già durante la fase di nebulizzazione e accelerazione verso la superficie da ricoprire.

La fase di densificazione è stata fatta procedere in assenza di trattamenti termici, per evitare l'insorgere di tensioni termiche dovute al diverso coefficiente di dilatazione termica tra metallo e vetro. Inoltre, si contempla la possibilità di applicazione dello strato protettivo per sol-gel in condizioni in cui per diversi motivi risulta impossibile o poco conveniente un trattamento termico di maturazione. A discapito di una minore tendenza alla criccatura,

sarà necessario aspettare tempi maggiori per la completa stabilità del rivestimento. In seguito alla deposizione un periodo di una settimana porta alla completa reticolazione del gel.

Il risultato finale è la formazione di uno strato di silice, con un livello di purezza superiore al 99% e la struttura finale è vetrosa. Per evitare il possibile danneggiamento del film nelle analisi che richiedono un alto grado di vuoto si è preferito aspettare un periodo di ventuno giorni.

Lo spessore dichiarato dalla scheda tecnica dell'azienda fornitrice garantisce uno spessore di 500nm.

7. Caratterizzazione del materiale

Al fine di ottenere una completa conoscenza del materiale a disposizione, è stato necessario effettuare delle analisi chimiche e delle osservazioni al microscopio per conoscerne la struttura e la morfologia.

La caratterizzazione chimica è stata effettuata in fasi successive, mediante l'impiego di tecniche diverse quali SEM con analisi di fluorescenza dei raggi X, seguita da un'analisi mediante raggi X tramite strumentazione XRF.

In primo luogo è stata effettuata un'analisi al SEM in modalità EDAX sulla lastrina, per una prima analisi, i valori riportati per i diversi elementi hanno reso possibile conoscere se il materiale era idoneo o meno per l'attività di studio successiva.

La composizione chimica riportata in peso è la seguente.

Elementi	Concentrazione percentuale in peso
Cu	80,9
Zn	6,7
Sn	3,3
Pb	9,1

Tabella 7.1 - Composizione percentuale della lega di bronzo in peso ottenuta al SEM.

7.1 Analisi XRF

La verifica della composizione chimica è stata effettuata con lo spettroscopio di fluorescenza X, (XRF). Tale tecnica consente di analizzare uno spessore tra 10-100 μ m. Inoltre, la composizione ottenuta è quindi riferibile ad un valore già rappresentato.

L'analisi XRF è stata svolta in due fasi, nella prima si è osservata la distribuzione degli elementi e la composizione a livello semi-quantitativo mediante uno strumento XRF portatile, presente al Dipartimento di Scienze Chimiche e successivamente con uno spettrometro XRF fisso, presente al Dipartimento di Ingegneria Industriale.

Nella prima fase si sono osservati i campioni con lo strumento XRF portatile. Si è operato con anodo di molibdeno e voltaggio di 45kV, corrente di 700 μ A, in aria, con il collimatore fissato ad 1mm, equivalente ad un'area spot circa 0.79mm², e con tempo di acquisizione di 180 secondi per ogni prova.

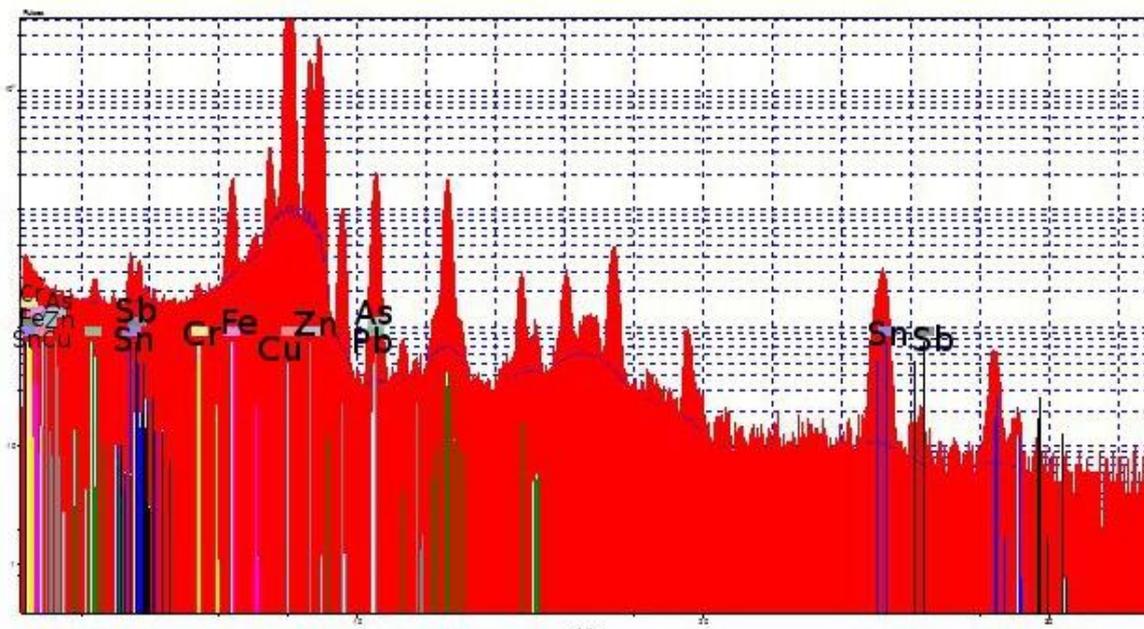


Figura 7.1 – Spettro XRF del campione “4”.

Come ci si aspetta, le analisi condotte al XRF portatile riportano la presenza in tenori elevati di rame, piombo, stagno e zinco. Sono stati riscontrati anche ferro, cromo, arsenico, bismuto e antimonio, presenti in tracce. Come aspettato la situazione è la medesima per i vari campioni e per la superficie inferiore e superiore della lastrina.

Per l'analisi di carattere quantitativo ci si è rivolti ad una strumentazione di analisi XRF fisso, che dispone di più target e per ognuno di questi si sono utilizzate condizioni di intensità di corrente, tensioni e tempi di indagine diversi. Per le analisi dei campioni, i riferimenti usati sono tre: un target Compton-secondary al Mo con $\Delta V= 40$ kV, $i=1,20$ mA e $t= 300$ s, un target Barkla-Scatter Al-Oxide con con $\Delta V= 49$ kV, $i=6,11$ mAe $t= 300$ s e infine uno Barkla Scatter HOPG, con con $\Delta V= 15$ kV, $i=8,75$ mAe $t= 200$ s.

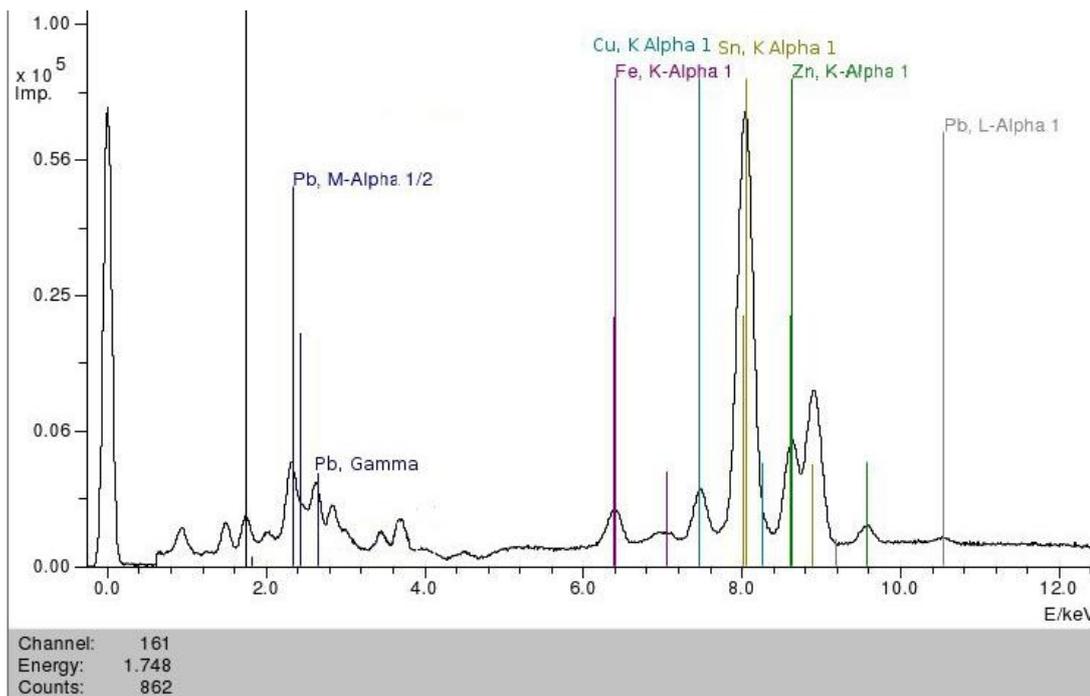


Figura 7.2 – Spettro XPS effettuato con un target Barkla-Scatter Al-Oxide con con $\Delta V= 49$ kV, $i=6,11$ mA e $t= 300$ s.

Gli spettri presentano gli stessi elementi riportati in precedenza e permettono l'elaborazione dettagliata della composizione chimica superficiale.

La composizione del materiale è stata quindi ottenuta con precisione e accuratezza , ed è riportata nella seguente tabella.

Elementi	Concentrazione percentuale in peso
Cu	79,81
Zn	5,34
Sn	3,83
Pb	3,24
As	0,01
Cr	0,01
Fe	0,37
Ni	0,92
Sb	0,23

Tabella 7.2 – Composizione della lega di bronzo ottenuto mediante tecnica XRF fisso.

La composizione dello spettro è riconducibile ad una lega di bronzo commerciale, nello specifico è identificabile con il prodotto commerciale G - Cu Sn 5 Zn 5 Pb 5 UNI 7013-72

o BS Zn5, comunemente utilizzato per la produzione di statue e applicazioni di carattere artistico.

7.2 Analisi metallografica

La composizione chimica non è l'unico parametro che può influenzare l'adesione tra rivestimento e substrato. Intervengono altri fattori, come la rugosità superficiale, che, se presente, può fornire un'opportunità di aggancio meccanico tra coating e metallo. Un altro parametro molto influente è la struttura della lega. Infatti le fasi presenti possono alterare le caratteristiche di affinità del materiale verso gli elementi del coating. Da una diversa fase può corrispondere, oltre ad un diverso tipo di reticolo cristallino, anche una variazione degli elementi e dei rapporti tra questi.

A tal fine è stata eseguita un'analisi metallografica per osservare quali fasi siano presenti nel campione, come queste siano situate all'interno dei provini e per ottenere informazioni sul processo di lavorazione della lastra.

Fase preliminare per riuscire a riconoscere la struttura di un metallo è la riduzione di rugosità, in modo che la visione del campione al microscopio e l'attacco chimico necessario non siano influenzati dalla morfologia della superficie, ma esclusivamente dalla diversa reattività dei grani di fasi diverse e dei bordi grano al reagente chimico usato per farli risaltare.

Quindi, un campione è stato prima lucidato e lappato per rimuovere la rugosità superficiale ed evitare l'influenza di questo aspetto nella successiva fase di attacco chimico.

Il campione è stato osservato prima dell'attacco chimico al microscopio. Immediatamente si nota, senza necessità di un attacco chimico, la classica struttura dendritica.

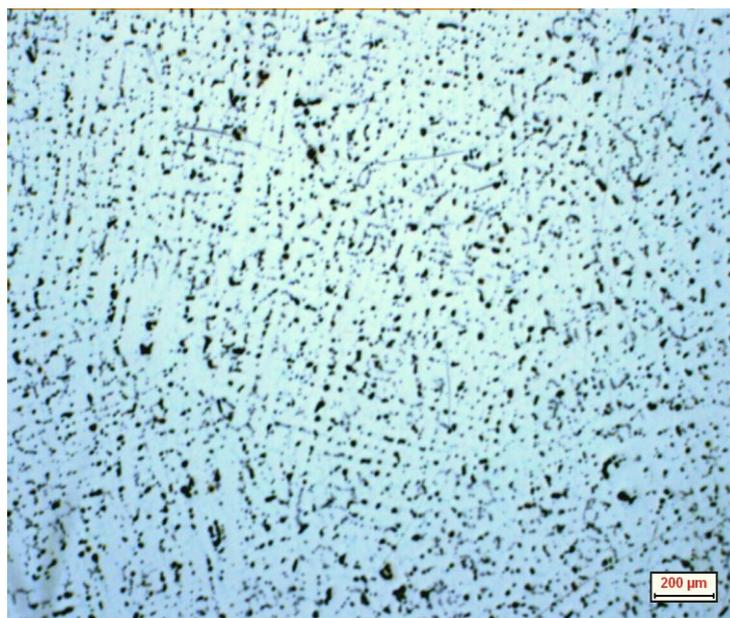


Figura 7.3 – Immagine al microscopio ottico della superficie lappata e lucidata. Ingrandimento 5x.

L'attacco chimico è stato condotto con una soluzione cromica, comunemente utilizzata per le leghe di rame. La composizione di questa soluzione è 5g CrO₃, 0,94 NH₄Cl 6,5 g NH₃ e 240 ml di H₂O.

L'osservazione del campione in seguito al contatto con la soluzione aggressiva, ha mostrato un elevato contenuto di piombo che forma dei precipitati a bordo grano. Il piombo è presente in modo significativo su tutta la superficie osservata. La struttura dendritica viene evidenziata in modo significativo dall'attacco chimico. Il colore rosso indica l'elevata concentrazione di rame nelle dendriti, dovuto ad una maggiore temperatura di fusione del rame rispetto agli altri elementi. Per questa ragione le dendriti risultano essere composte da fase α . In posizione interdendritica, si osserva una variazione locale del contenuto di rame, descritto da una sfumatura rossa, che diventa più accentuata in prossimità delle dendriti.

La segregazione che ne risulta è dovuta alla precoce solidificazione del rame che presenta un alto punto di fusione. Attorno ai dendriti si ha la formazione di fase $\alpha+\delta$, tenendo presente la diversa distribuzione del rame tra le regioni più interne interdendritiche e quelle più vicine ai dendriti. Nelle zone più interne vi è un maggiore quantitativo di stagno, che porta alla formazione della fase δ . I punti neri che si osservano nelle immagini sono da imputare a porosità interdendritica.

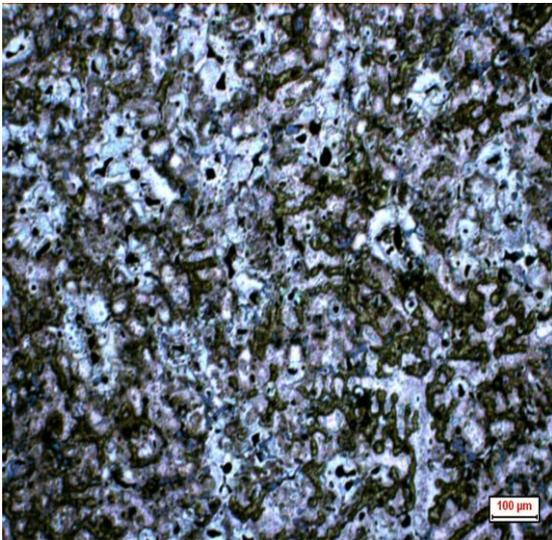


Figura 7.4 – Superficie in seguito ad attacco con soluzione di FeCl₃. Ingrandimento 10x.

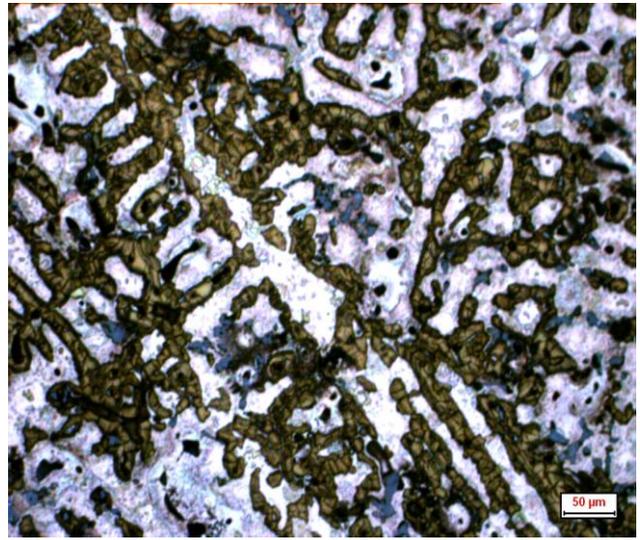


Figura 7.5 – Superficie in seguito ad attacco con soluzione di FeCl₃. Ingrandimento 20x.

Anche la sezione interna del materiale presenta un'analogia struttura, come si può notare dalla fotografia seguente.

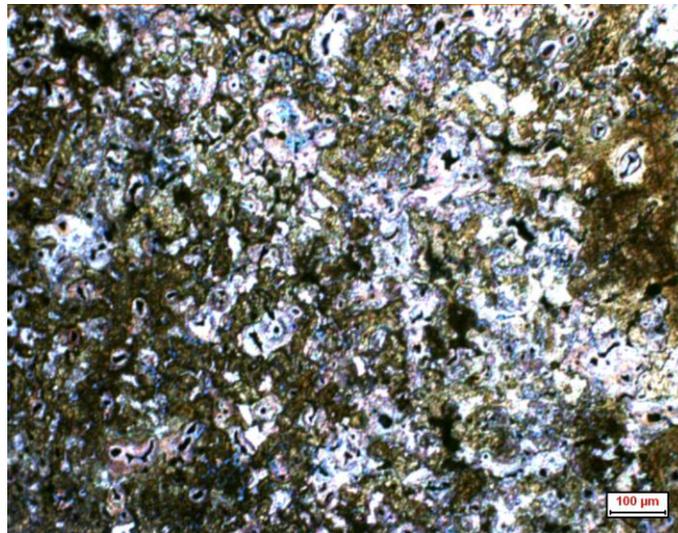


Figura 7.6 – Superficie laterale in seguito ad attacco con soluzione di FeCl₃. Ingrandimento 10x.

Da quanto risulta dall'analisi metallografica il materiale in analisi è un getto di bronzo, che non ha ricevuto trattamenti meccanici di alcun tipo.

Inoltre, dall'analisi metallografica si può avere una stima della velocità di raffreddamento. Sperimentalmente, si osserva una diminuzione della distanza tra due rami dendritici secondari, Secondary Dendrite Arms Spacing (SDAS), all'aumentare della velocità di raffreddamento.

Questo fenomeno viene descritto da una relazione semiempirica:

$$d_2 = k \times \dot{T}^n \quad [23]$$

Con \dot{T} velocità di raffreddamento, d_2 la distanza tra dendriti secondari (SDAS), k e n parametri dipendenti dal materiale.

Per una lega Cu-Sn si ha $k=175$ e $n=-0,33$ e l'aggiunta di un fattore correttivo, $\exp(a_b C_B^{b_B})$, che tiene maggiormente conto del tipo di materiale impiegato. La relazione diventa:

$$d_2 = 175 \times \dot{T}^{-0,33} \exp(a_b C_B^{b_B}) \quad [23].$$

La velocità di raffreddamento ottenuta è di $v=0,75^\circ\text{C/s}$, considerando la distanza tra dendriti secondari $\text{SDAS}=40\mu\text{m}$.

Non è stato possibile svolgere l'analisi della microstruttura al SEM. Comunque, si possono ricavare informazioni a riguardo da un lavoro pubblicato in precedenza su un bronzo quaternario di G85^[18](24). Il materiale analizzato al SEM presenta una struttura dendritica che presenta il fenomeno di coring. Infatti, durante la solidificazione avviene la

microsegregazione dello stagno e i rami delle dendriti mostrano una distribuzione disomogenea di rame e stagno. La soluzione solida di stagno nel rame, fase α , esibisce un arricchimento di stagno nelle regioni periferiche delle dendriti. Localmente, dove viene superato il limite di solubilità dello stagno, si ha la precipitazione di una fase più ricca di questo elemento, la fase δ , in particolare nelle regioni interdendritiche. Gli elettroni retrodiffusi evidenziano la presenza di globuli di piombo, presenti in posizione interdendritica e immiscibili con la matrice.

8. Analisi XPS

Le analisi XPS sono state svolte sul materiale ricoperto per ottenere informazioni riguardo al grado copertura ottenuto dal sol-gel, dal punto di vista quantitativo e qualitativo. Inoltre forniscono informazioni sulla conversione del precursore in silice. Le analisi condotte sono state effettuate utilizzando una sorgente monocromatica di $AlK\alpha$ (1486.7 eV), operante a 220W con un anodo a 12kV, in condizioni di alto vuoto a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Sono state sondate superfici di $3.5 \times 1 \text{ mm}^2$; lo strumento è stato calibrato utilizzando il picco del C 1s, a 284.8 eV.

I passi energetici sono stati di 187.5 eV.

Sono stati registrati gli spettri di un campione rivestito e del retro di questo per avere la possibilità di effettuare un confronto tra superficie ricoperta e superficie della lega.

Lo spettro del substrato è riportato di sotto. Si notano i picchi caratteristici dei principali elementi in lega: Cu, Sn, Zn, Pb. Oltre a questi elementi compaiono carbonio e azoto ammidico. Questi ultimi non sono elementi da imputare alla lega, ma piuttosto ad impurità e contaminazioni sulla superficie.

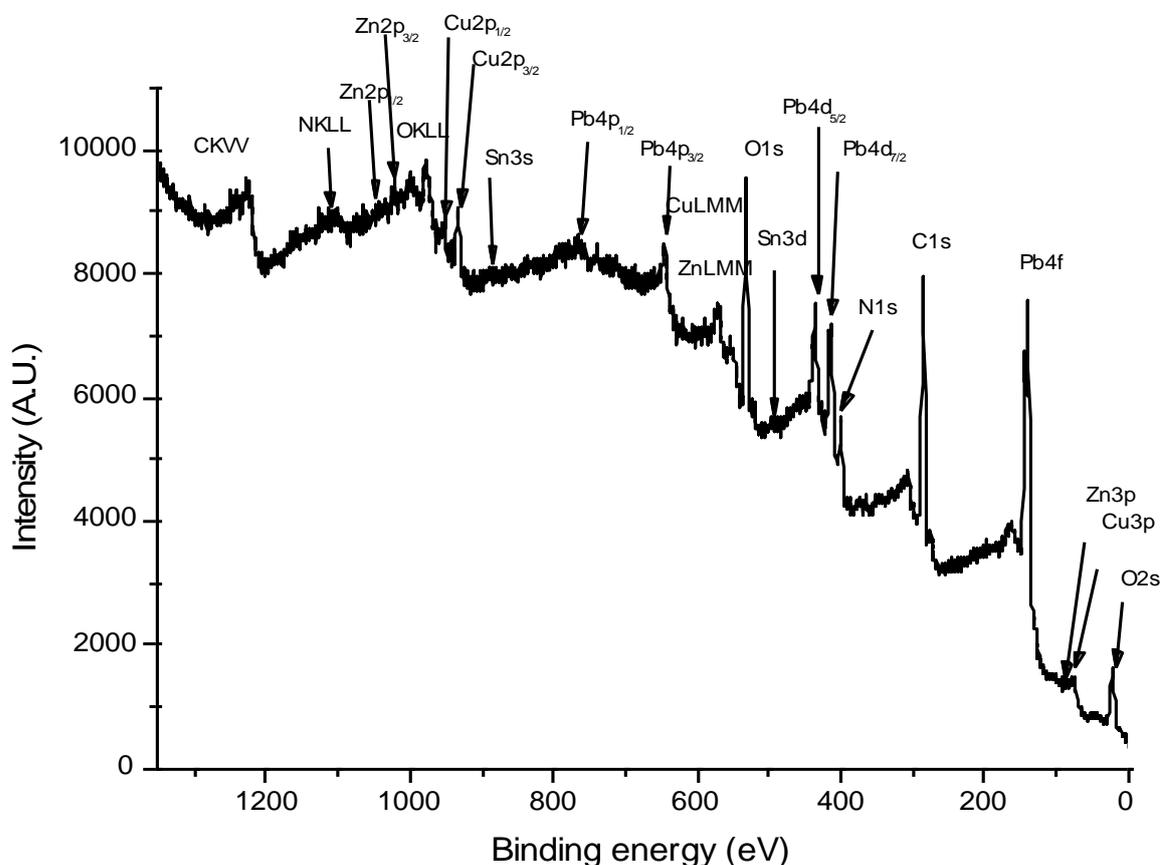


Figura 8.1 – Spettro XPS della superficie di bronzo.

L'origine dell'azoto amidico è imputabile alla possibile presenza di inibitori di corrosione sulla superficie, che contengono il gruppo triazolo.

Si nota anche la presenza di ossigeno, segno che quando sono state effettuate le analisi si è già formato dell'ossido sul materiale.

Il grafico del materiale ricoperto con il coating mostra una riduzione significativa dei picchi.

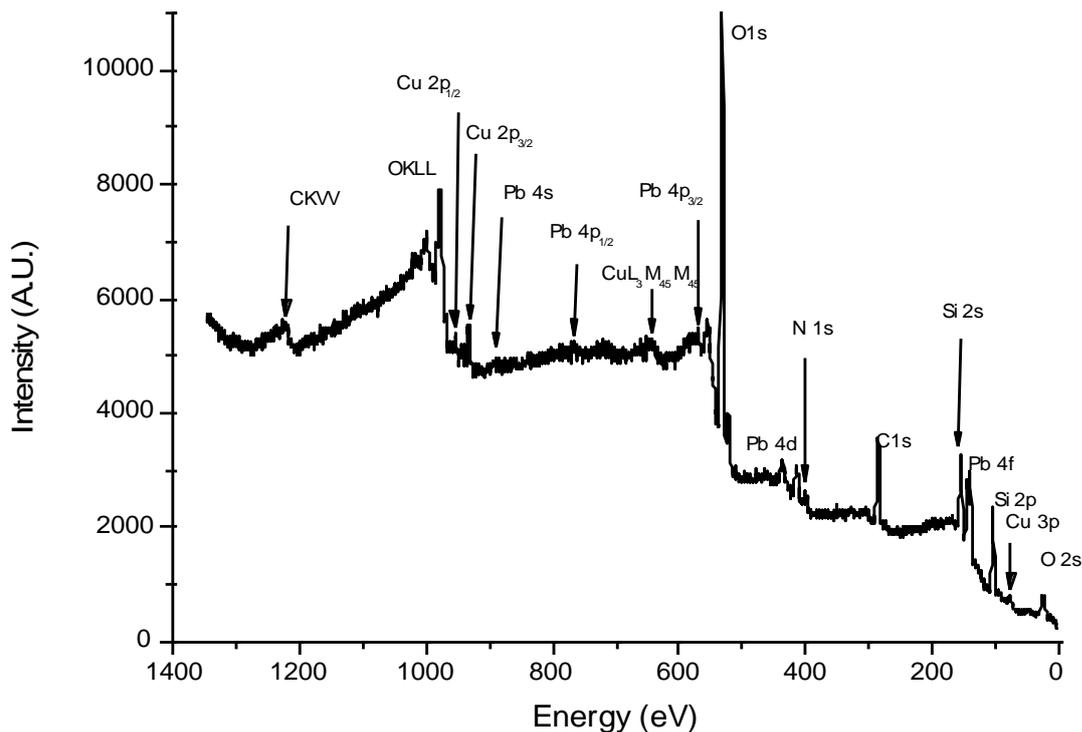


Figura 8.2 – Spettro XPS della superficie protetta con il coating.

Infatti, si osserva la mancanza di stagno e zinco nel grafico. Si nota invece la serie di picchi relativa agli elementi che costituiscono il film di silice, Si e O. I picchi del silicio non sono particolarmente intensi, ma su questo vi è una forte influenza della sezione di urto del silicio che presenta un valore inferiore rispetto a quella degli altri elementi presenti.

Il grafico segnala, ancora, rame e stagno, seppure i picchi corrispondenti risultino meno elevati.

Il rilevamento degli elementi della matrice fa supporre che la formazione del film di silice non sia avvenuta in modo uniforme, lasciando aree in cui la lega metallica rimane esposta all'ambiente esterno. Altrimenti, questi risultati sono spiegabili con uno spessore del rivestimento molto sottile, inferiore alla profondità di fuga degli elettroni degli elementi del substrato.

Questo diventa particolarmente evidente da un confronto diretto dei plot XPS per le due superfici in esame.

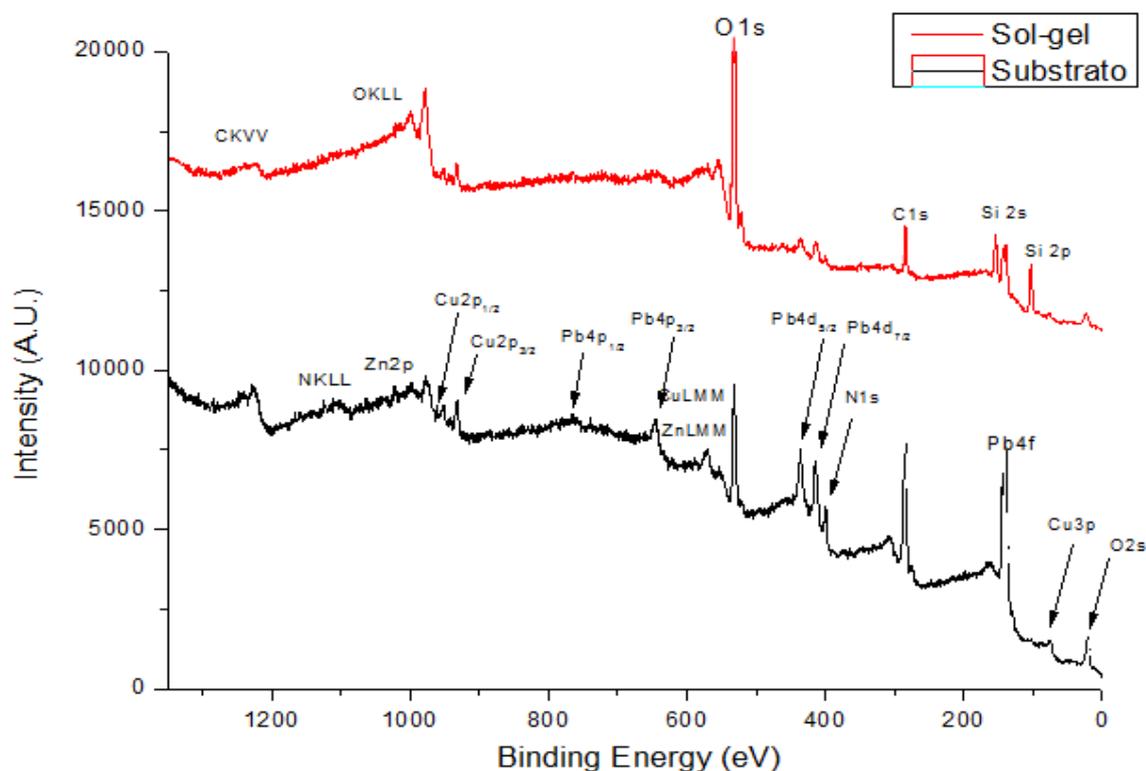


Figura 8.3 Confronto tra spettro XPS della superficie metallica e della superficie con il film.

Si osserva una intensificazione del segnale dell'ossigeno nel grafico plot del materiale rivestito e un effettiva attenuazione dei picchi del rame e del piombo.

In entrambi i casi si riscontra carbonio per la presenza di contaminanti, mentre non appare più l'azoto che è presente sulla superficie metallica.

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X consente di effettuare un'analisi quantitativa della composizione superficiale.

La misura è stata effettuata per entrambe le superfici per analizzare le differenze conseguenti alla deposizione sol-gel. I valori consegnati dallo strumento sono in concentrazione atomica.

Elementi	Concentrazione atomica	Concentrazione in peso
O	22,02%	32,11%
Pb	3,28%	61,93%
Cu	0,59%	3,42%
Zn	0,39%	2,32%
Sn	0,02%	0,22%

Tabella 8.1 – Composizione chimica della superficie della lega metallica.

I valori sono stati ottenuti eliminando i valori degli elementi esterni alla superficie, N e C. La composizione pervenuta presenta valori diversi da quelli ottenuti con la tecnica XRF. Questo si spiega con una diversa profondità di indagine, l'analisi XPS è fortemente condizionata dalla situazione superficiale del materiale. Il materiale in analisi presenta un quantitativo di piombo in superficie superiore di quello presente nel bulk, a discapito degli altri elementi in lega, in particolare del rame che risulta fortemente ridotto.

L'ossigeno è presente in misura significativa, segno della ossidazione superficiale che subisce il materiale all'esposizione all'aria.

Il substrato ricoperto mostra la composizione superficiale seguente:

Elementi	Concentrazione atomica	Composizione in peso
Si	17,64%	25,39%
O	55,28%	45,33%
Pb	1,13%	12,00%
Cu	0,47%	1,53%

Tabella 8.2 – Composizione chimica della superficie rivestita.

Gli elementi del film, silicio e ossigeno, compongono la superficie per oltre il 70%. Questa è una stima che però non tiene conto che l'ossigeno solo in parte è legato al silicio e per la frazione rimanente forma ossidi con gli elementi della lega che sono riscontrati. Considerando una polimerizzazione completa la percentuale in peso di silice si attesta al 54%.

Il risultato delle prove è che non si è ottenuto un film che ricopre in modo soddisfacente la superficie. Ciò può essere implicato ad una cattiva distribuzione del sol sulla superficie lasciando porzioni di questa con minore copertura o anche completamente esposte.

9. Analisi al SEM

9.1 Analisi EDAX

Al fine di ottenere informazioni più dettagliate riguardo allo spessore e alla morfologia del film, sono state condotte osservazioni al SEM dei campioni rivestiti dallo strato di silice e confrontati con un campione privo di tale strato.

L'analisi EDAX è stata la prima ad essere condotta al SEM in configurazione a basso vuoto (ESEM). Questa infatti fornisce informazioni relative alla presenza degli elementi che costituiscono la superficie del pezzo, riportandone la concentrazione in funzione del peso.

I parametri di prova utilizzati prevedono un potenziale $V=20\text{kV}$, coefficiente di spot di 4,5, corrispondente ad un'area di circa 4mm^2 e condizioni di basso vuoto, $P=0,5$ torr.

I campioni sono stati classificati in controllo, se non ricoperti dal film di silice, in NoUS# se sono rivestiti e non sono stati preparati senza lavaggio ad ultrasuoni, in US# se ricoperti e preparati mediante lavaggio ad ultrasuoni.

Concentrazione percentuale in peso					
Elemento	Controllo	No US1	No US2	US1	US2
SiK	/	1,05	1,78	0,77	0,9
PbM	2,43	4,17	2,79	2,14	2,45
SnL	3,48	2,78	3,02	3,08	3
FeK	0,79	0,85	0,82	0,85	0,72
NiK	1,79	1,55	1,68	1,52	1,65
CuK	83,94	81,84	82,58	83,92	84,77
ZnK	7,57	7,77	7,33	7,71	6,51

Tabella 9.1 – Rappresentazione schematica della composizione superficiale dei campioni.

Dal punto di vista grafico si può riassumere quanto riportato sopra con la seguente immagine.

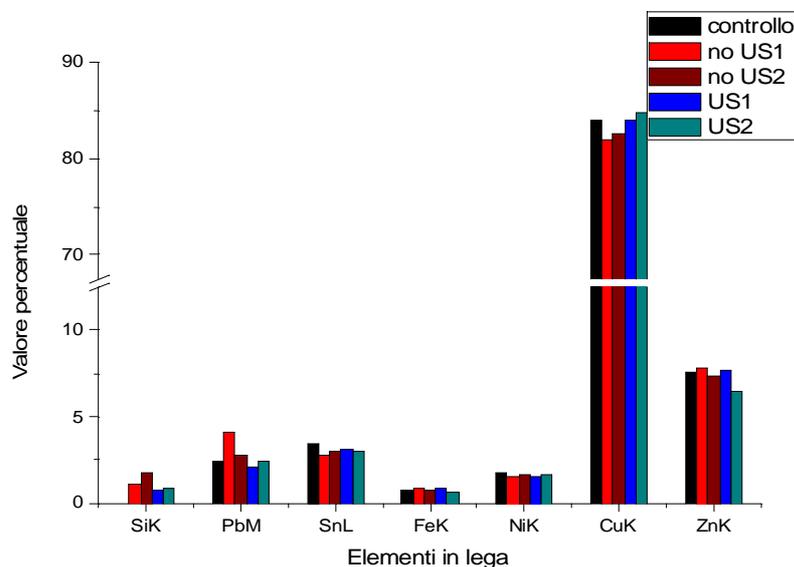


Figura 9.1 – rappresentazione grafica degli elementi riscontrati con il SEM in modalità EDAX sui campioni Controllo, NoUS1, NoUS2, US1 e US2.

Si nota immediatamente l'elevato quantitativo di rame, zinco e piombo registrato. Il quantitativo di silicio nel substrato risulta ridotto. Inoltre, si osserva che i campioni che hanno subito un lavaggio ad ultrasuoni presentano una concentrazione inferiore di silicio, pari alla metà di quanto osservato negli altri campioni rivestiti.

Da questa analisi si osserva che il coating non svolge un ruolo di mascheramento nell'ordine della profondità di analisi valida con la tecnica EDAX. Infatti, si osserva una netta predominanza degli elementi costituenti la matrice, presenti in concentrazioni analoghe in tutti i campioni. La percentuale in peso del silicio non supera il 2% e per i campioni trattati ad ultrasuoni si attesta sotto l'1%.

Si può quindi affermare che lo spessore del coating è inferiore ad un micron, in quanto non si ha mascheramento degli elementi del substrato. Si può dedurre anche un limite inferiore per lo spessore del film: se lo spessore del coating avesse dimensione inferiore di 100nm non si avrebbe la presenza dei picchi del silicio nello spettro di fluorescenza a raggi X.

9.2 Scansioni di linea

La presenza così ridotta di silicio può essere imputabile ad un ricoprimento parziale della superficie.

Un metodo semplice per ottenere una misura della dispersione del rivestimento e dell'andamento dello spessore, a livello qualitativo, consiste nell'eseguire una scansione di linea sul campione, con lo strumento in modalità EDAX, per avere una correlazione tra la posizione nello spazio e la presenza di silicio. Per semplicità si sono registrati esclusivamente silicio e rame, come rappresentanti del coating e del substrato.

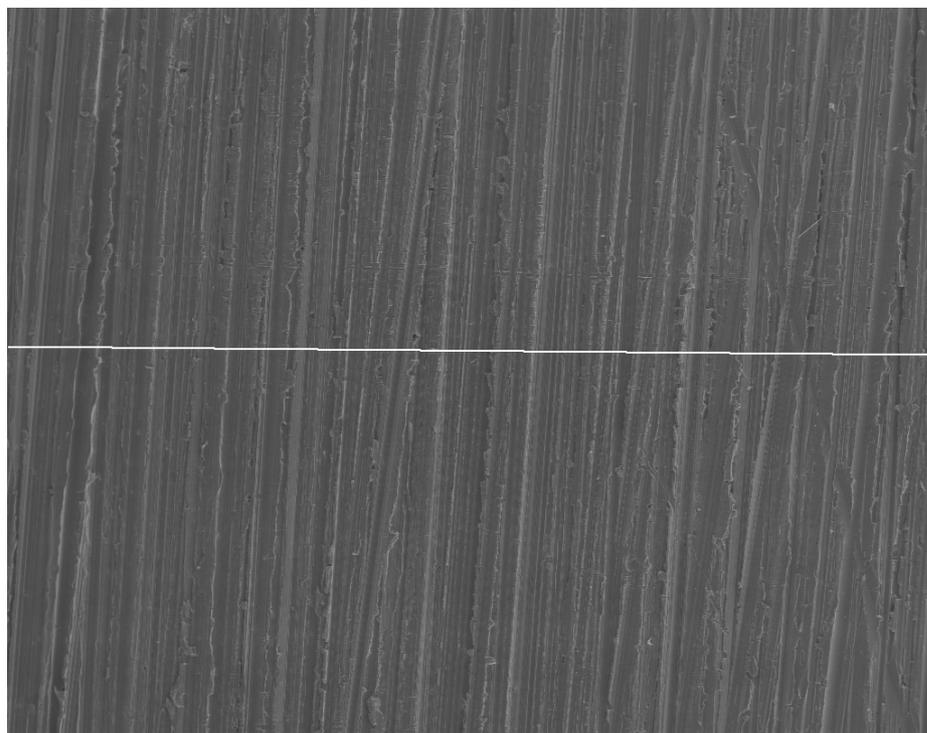


Figura 9.2 – Profilo della linea di scansione sul campione US1.

Seguono le scansioni di linea riguardanti un campione preparato senza lavaggio ad ultrasuoni e uno che è andato incontro a questo trattamento.

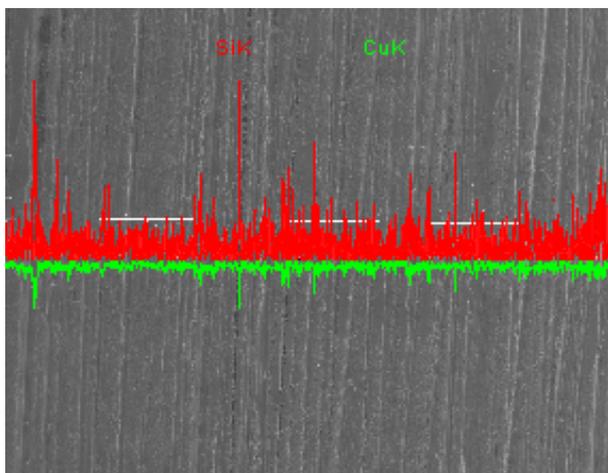


Figura 9.3 – Scansione di linea al SEM in modalità EDAX sul campione NoUS1.

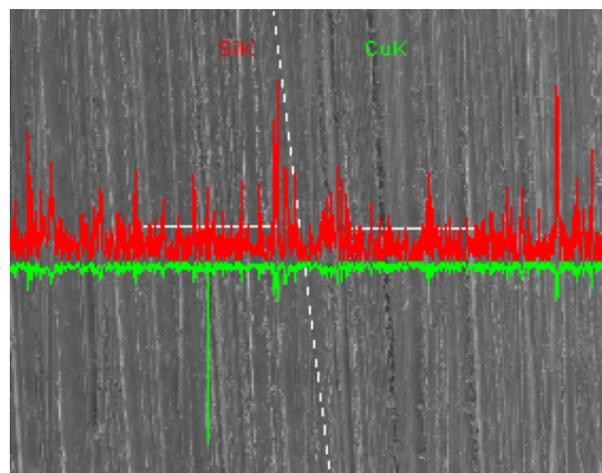


Figura 9.4 – Scansione di linea al SEM in modalità EDAX sul campione US1.

Nei grafici seguenti viene riportato un confronto diretto del quantitativo di silicio registrato con lo scan per le due condizioni di preparazione del materiale.

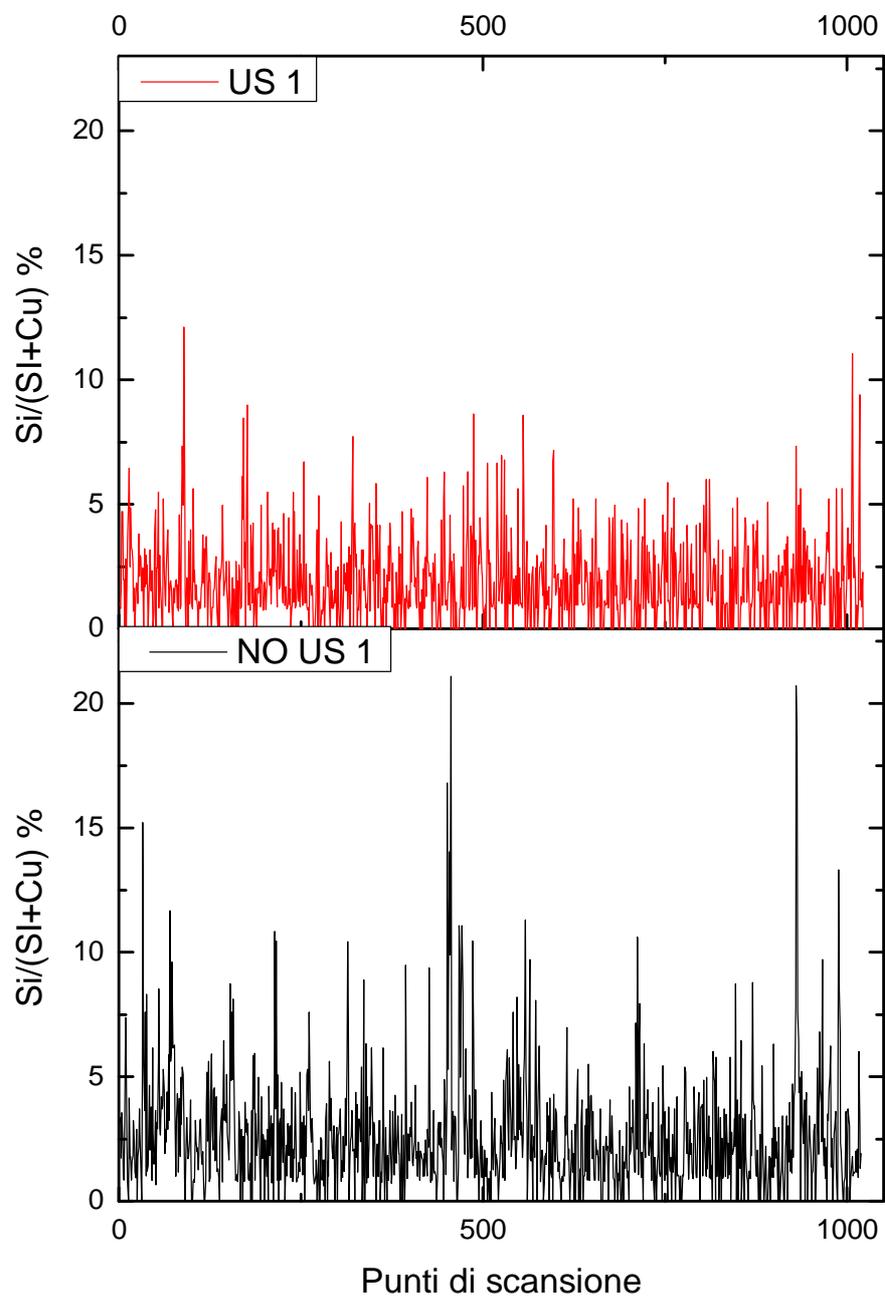


Figura 9.5 – Concentrazione di silicio in peso rapportata al quantitativo di rame.

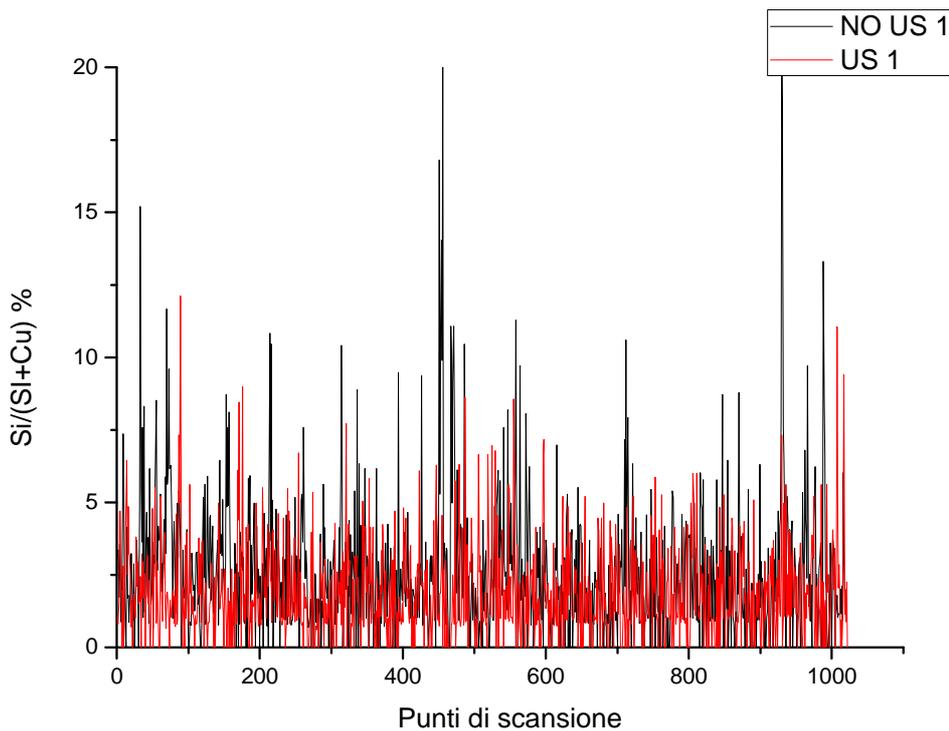


Figura 9.6 – Concentrazione di silicio in peso rapportata al quantitativo di rame.

Le immagini mostrano un andamento discontinuo della distribuzione del silicio sulla superficie per entrambe le modalità di pulizia della lega. Una porzione elevata della superficie appare coperta, ma vi sono numerosi punti in cui l'andamento del grafico tocca l'asse delle ascisse, evidenziando, quindi, che il sol-gel non è riuscito a ricoprire in modo adeguato l'intera superficie.

Si notano delle differenze per il campione pulito con la procedura senza ultrasuoni NoUS1 e il provino pulito anche con questa tecnica, US1. Il profilo di distribuzione del silicio appare più uniforme nel secondo caso, anche se appare esserci una maggiore quantità di silice sul substrato NoUS1, in cui si arriva a percentuali superiori di silicio in rapporto al rame e si notano alcuni picchi di concentrazione locale.

9.3 Analisi in modalità SE

I provini sono stati osservati in modalità Secondary Electron per poter confrontare le morfologie e osservare che differenze comporta l'applicazione del coating.

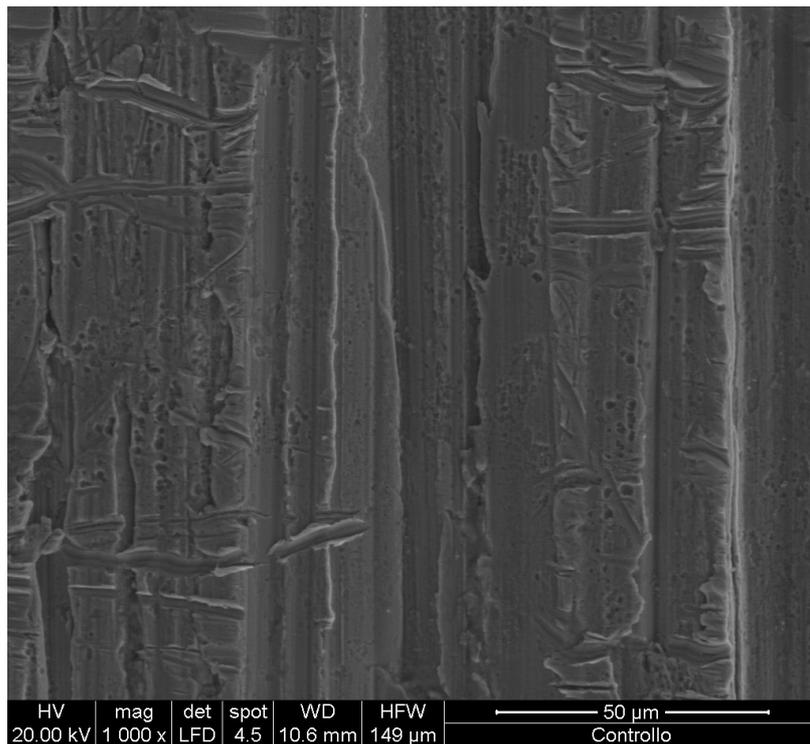


Figura 9.7 – Immagine al SEM in modalita SE del campione di controllo. Ingrandimento 1000x.

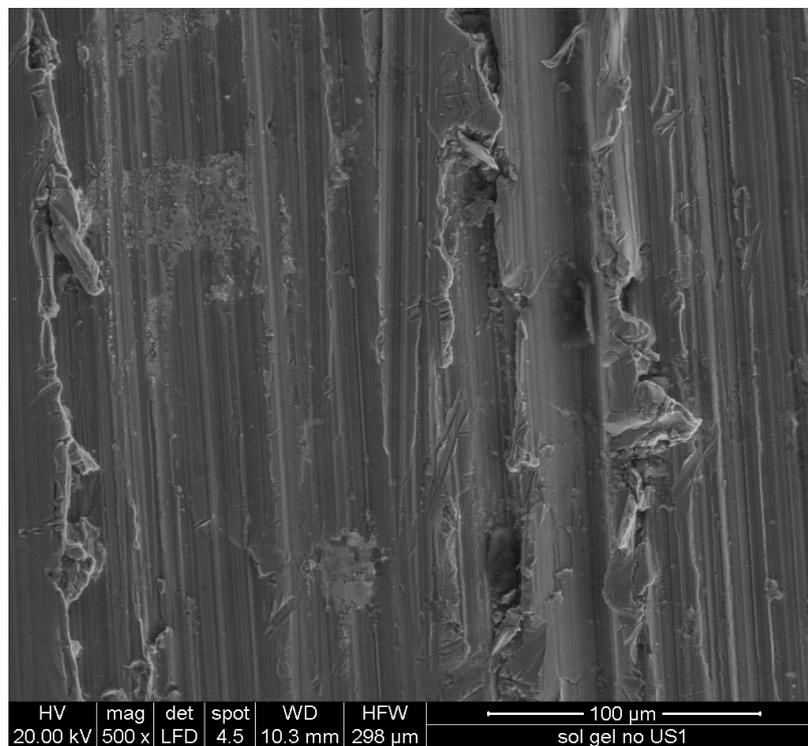
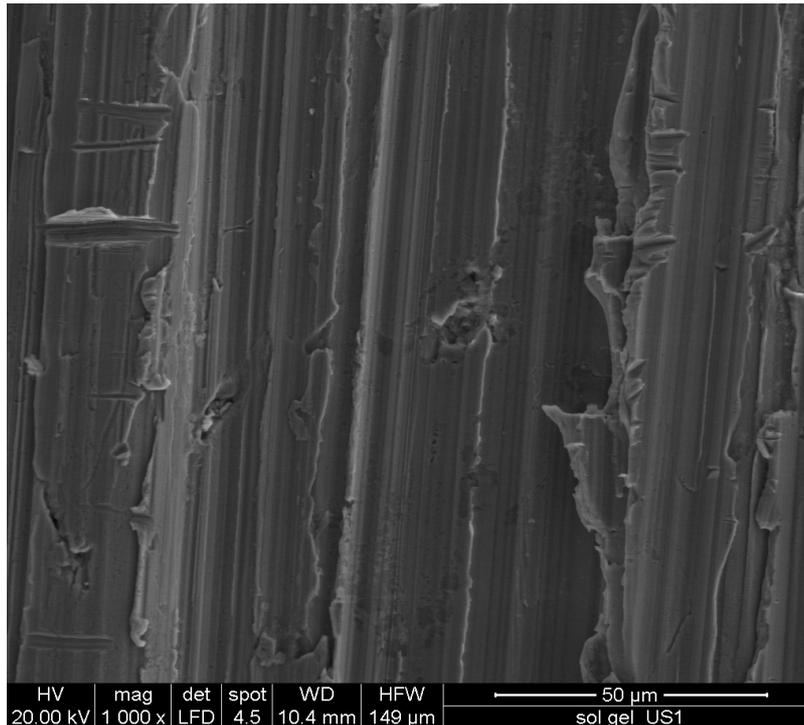


Figura 9.8 – Immagine al SEM in modalita SE del campione NoUS1 controllo. Ingrandimento 500x.

In primo luogo si nota che la rugosità risulta invariata. Si ha comunque una diminuzione della porosità, che è ben visibile nel campione-controllo, e appare livellata nelle immagini dei campioni dotati di coating. Nella figura seguente si riscontrano delle macchie più scure, indice di un possibile scalino locale, dovuto alla presenza di porosità o per la mancanza del film. Inoltre si osservano anche macchie più chiare, la cui spiegazione può essere rappresentata dalla presenza di grani di piombo.



**Figura 9.9 – Immagine al SEM in modalita SE del campione NoUS1.
Ingrandimento 500x.**

Le immagini riportate di seguito mostrano, invece, una zona più chiara, che ha una conformazione caratteristica di un sale precipitato.

Il colore più chiaro si spiega con una diversa composizione chimica.

Oltre alle immagini è stata rilevata la composizione chimica in due punti, uno in corrispondenza dell'area chiara e un punto, esterno alla zona chiara, a breve distanza dal precedente.

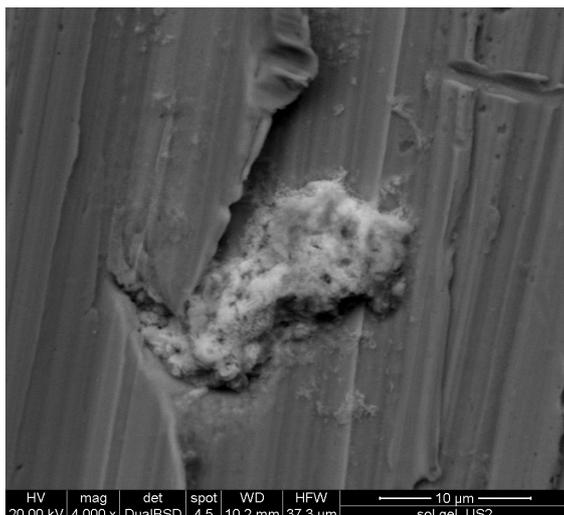


Figura 9.10 – Immagine al SEM in modalita BSD del campione US2. Ingrandimento 4000x.

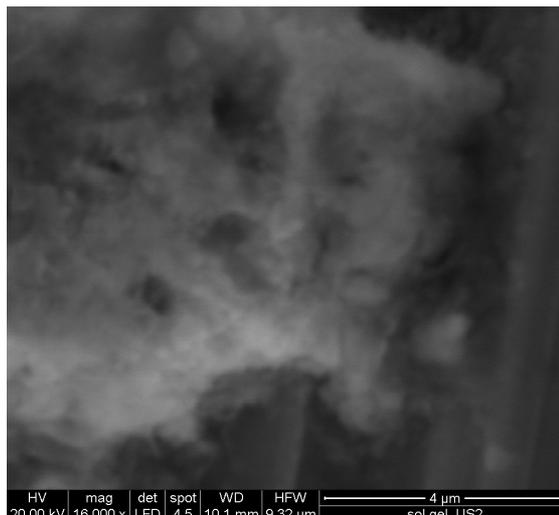


Figura 9.11 – Immagine al SEM in modalita SE del campione US2. Ingrandimento 16000x.

Label A: sol gel US2

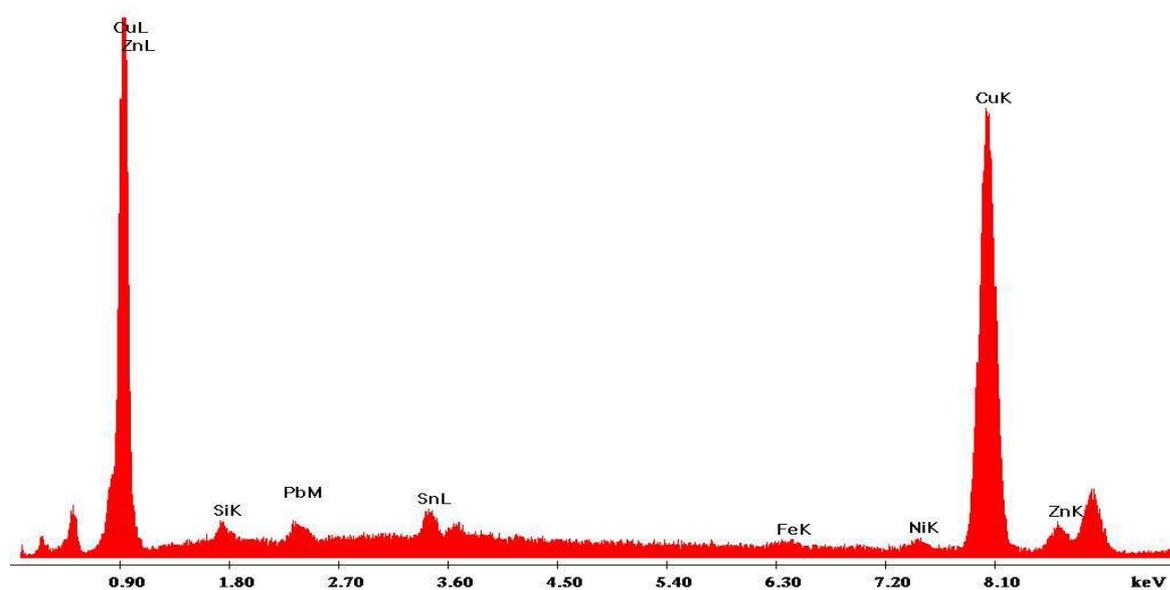


Figura 9.12 – Spettro di fluorescenza ai raggi X ottenuto al SEM in modalità EDAX del campione US2.

Label A: sol gel US2 su pb

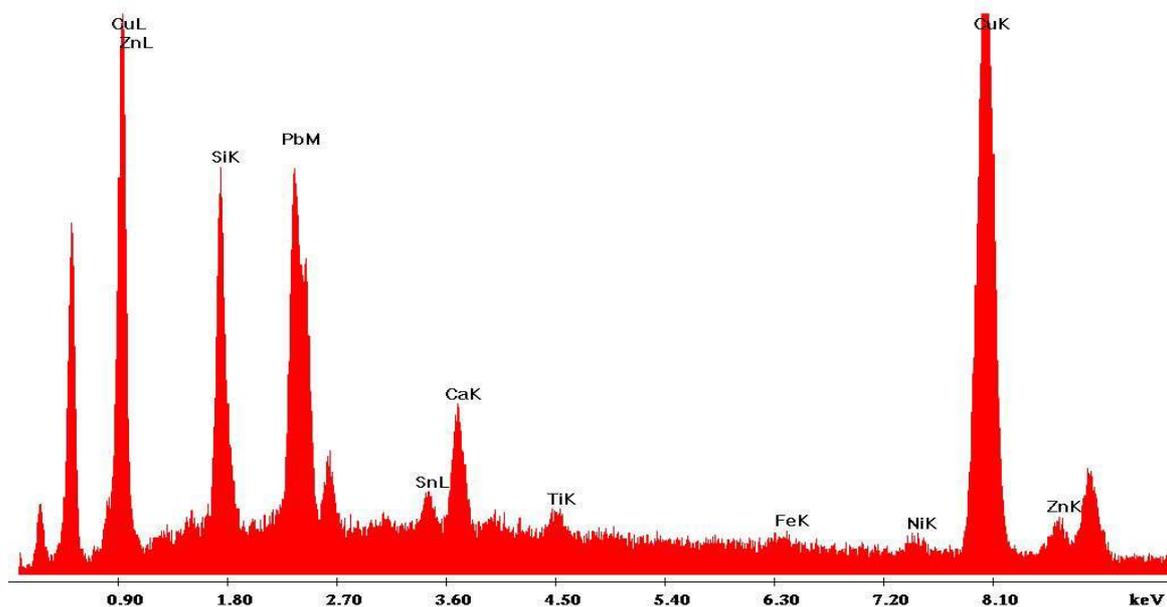


Figura 9.13 – Spettro di fluorescenza ai raggi X ottenuto al SEM in modalità EDAX del campione US2, in corrispondenza del precipitato.

Le misure EDAX riportano una significativa diversità di risultati per i due punti analizzati. Si denota immediatamente che si ha un forte incremento dei picchi del piombo e del silicio, che risultano quindi essere presenti in quantità considerevoli.

La causa di questa concentrazione elevata si può attribuire alla presenza di un catalizzatore di sali di piombo nel sol, che può aver dato vita a particelle che sono precipitate lasciando regioni della superficie con una quantità inferiore di catalizzatore. Sono state analizzate altre aree del campione ma non si è riscontrata una situazione analoga, con elevate concentrazioni di silicio in combinazione con elevate concentrazioni di piombo in superficie. A queste corrispondono i grani di piombo in superficie, che non hanno mostrato un'azione promotrice nella formazione del gel, a differenza del precipitato di sale di piombo proveniente dalla soluzione dei precursori.

La formazione del sale può aver avuto un effetto igroscopico verso la soluzione e questo spiega l'elevato tasso di silicio registrato in corrispondenza del precipitato.

10. Analisi elettrochimica

Le analisi elettrochimiche sono state effettuate per valutare l'influenza del coating sul comportamento a corrosione dei campioni.

L'interesse di proteggere il materiale in condizioni di atmosfera urbana e industriale inquinata, ha orientato la scelta della soluzione aggressiva verso una soluzione di HCl e Na_2SO_4 con la funzione di incrementare la conducibilità della soluzione. Per una migliore comprensione dell'effettiva proprietà di protezione del film sono state eseguite diverse prove con concentrazioni diverse di soluto.

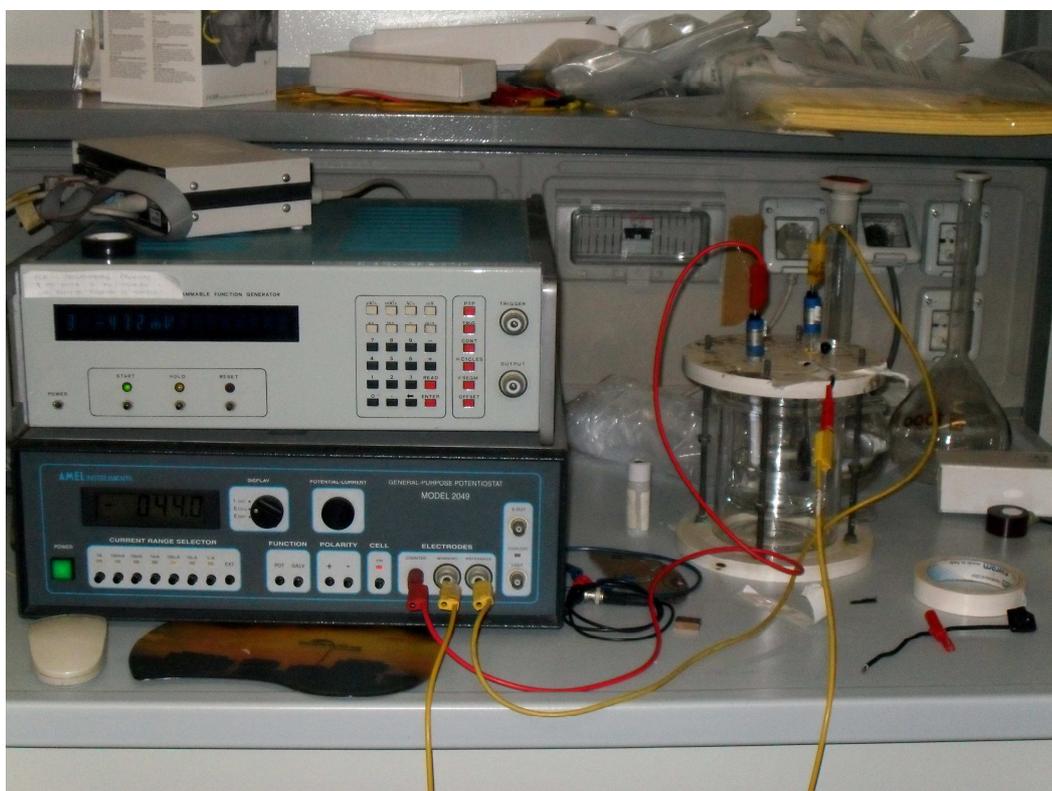


Figura 8.1 – Potenziostato AMEL impiegato per le prove di polarizzazione.

10.1 Prove elettrochimiche con soluzione cloruri 0,001M

Nella prima serie di prove chimiche effettuate si è impiegata una concentrazione di HCl pari a 0,001 M e l'aggiunta di 0,1M di Na₂SO₄ per conferire una adeguata conducibilità elettrica all'elettrolita. Le prove sono state effettuate considerando una zona marginale. L'area di indagine è di circa 1cm².

Prima dell'esecuzione delle prove è stato registrato il potenziale di equilibrio per i due provini. Il bronzo ha presentato un potenziale $V=-0,0171$, il campione rivestito ha un potenziale di equilibrio di $V=-0,0342$, nettamente inferiore al valore mostrato dal campione di riferimento.

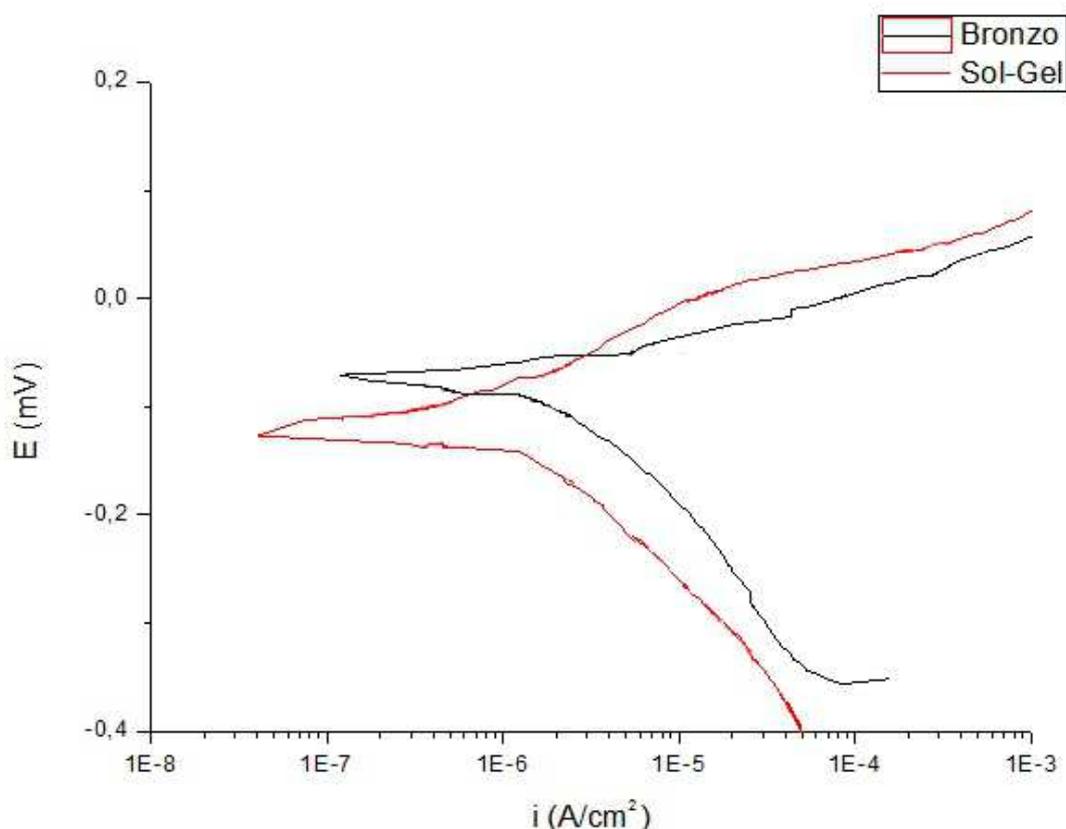


Figura 7.2 – Plot di corrosione con concentrazione di 0,001M di HCl e 0,1M di Na₂SO₄. Zona di indagine: margine della superficie.

Campione	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA)
Bronzo	-0,064	$1,24 \cdot 10^{-6}$
Sol-Gel	-0,097	$6,75 \cdot 10^{-7}$

Tabella 8.1- Risultati della prova di polarizzazione con di 0,001M di HCl e 0,1M di Na₂SO₄. Zona di indagine: margine della superficie.

Si osserva che si ha un guadagno, seppur lieve, in termini di prestazioni, con l'applicazione del coating. La densità di corrente di corrosione presenta una riduzione di un fattore due. Normalmente con l'applicazione di rivestimenti protettivi si raggiungono riduzione anche di due ordini di grandezza. La protezione risulta presente, ma di entità ridotta con la soluzione considerata, il film esplica un'azione blandamente protettiva con la riduzione della densità di corrente.

Dal ramo anodico si può dedurre una tendenza alla passivazione per il materiale con il film di silice.

10.2 Prove elettrochimiche con soluzione cloruri 0,0005M

Per osservare meglio l'azione protettiva del film di silice superficiale è stata ripetuta una prova di polarizzazione, in condizioni analoghe alle precedenti. Si sono utilizzati 0,1M di Na_2SO_4 per conferire alla soluzione l'adeguata conducibilità e come sostanza aggressiva HCl ma in concentrazione dimezzata rispetto a prima $[\text{HCl}] = 0,0005\text{M}$.

La zona di indagine considerata sulle facce dei due campioni è ancora una volta una regione non centrale.

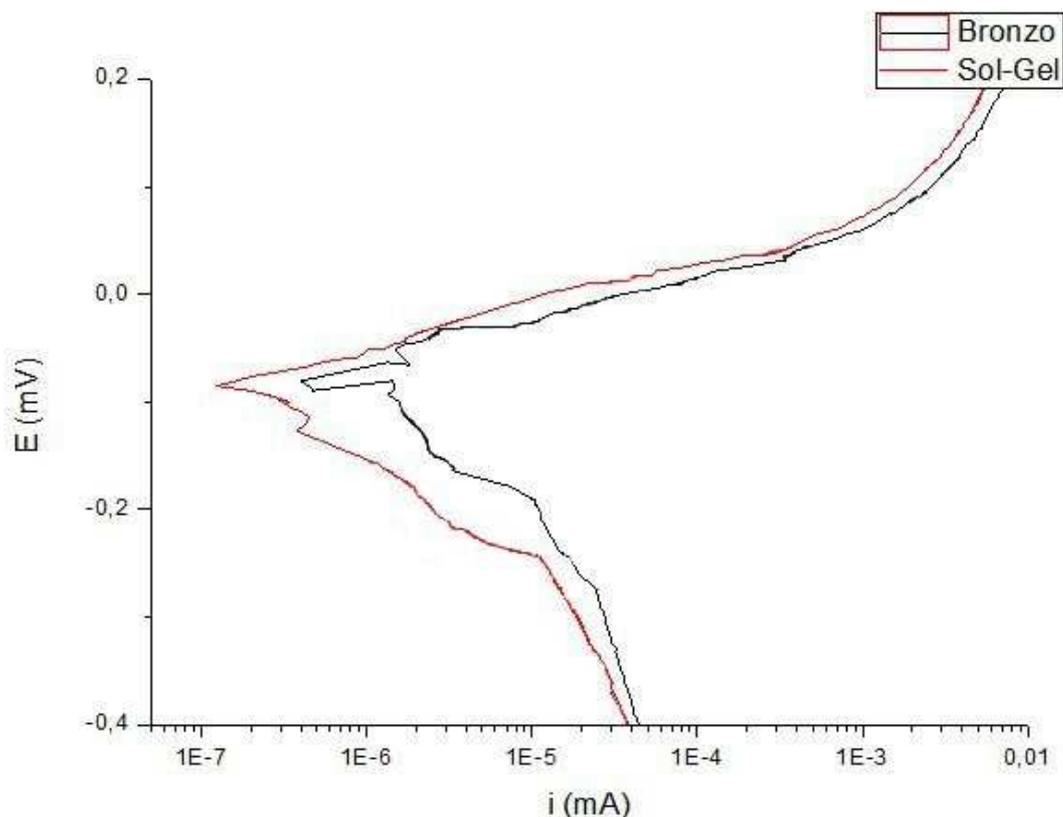


Figura 8.3 – Plot di corrosione con concentrazione di 0,0005M di HCl e 0,1M di Na_2SO_4 . Zona di indagine: margine della superficie.

Campione	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA)
Bronzo	-0,069	$1,29 \cdot 10^{-6}$
Sol-Gel	-0,083	$3,75 \cdot 10^{-7}$

Tabella 8.2 - Valori della densità di corrente e del potenziale di corrosione in una soluzione di 0,0005M di HCl e 0,1M di Na₂SO₄. Zona di indagine: margine della superficie.

Con una soluzione meno aggressiva si esplica meglio la funzione protettiva offerta dal coating. Ci si avvicina ad avere una riduzione della densità di corrente di corrosione pari ad un ordine di grandezza. Il potenziale di corrosione presenta un lieve innalzamento per entrambi i campioni rispetto ai potenziali esibiti nella soluzione più concentrata.

In seguito si è voluto analizzare le caratteristiche di resistenza a corrosione della lega e del materiale rivestito nella zona centrale dei campioni, per vedere se le prove precedenti possono esser state influenzate da fattori di bordo e se nella zona centrale del campione sia avvenuta una deposizione del film in quantità superiore e osservare quindi una maggiore resistenza alla prova elettrochimica.

Si è proceduto con una soluzione di 0,1M di Na₂SO₄ e 0,0005M di HCl.

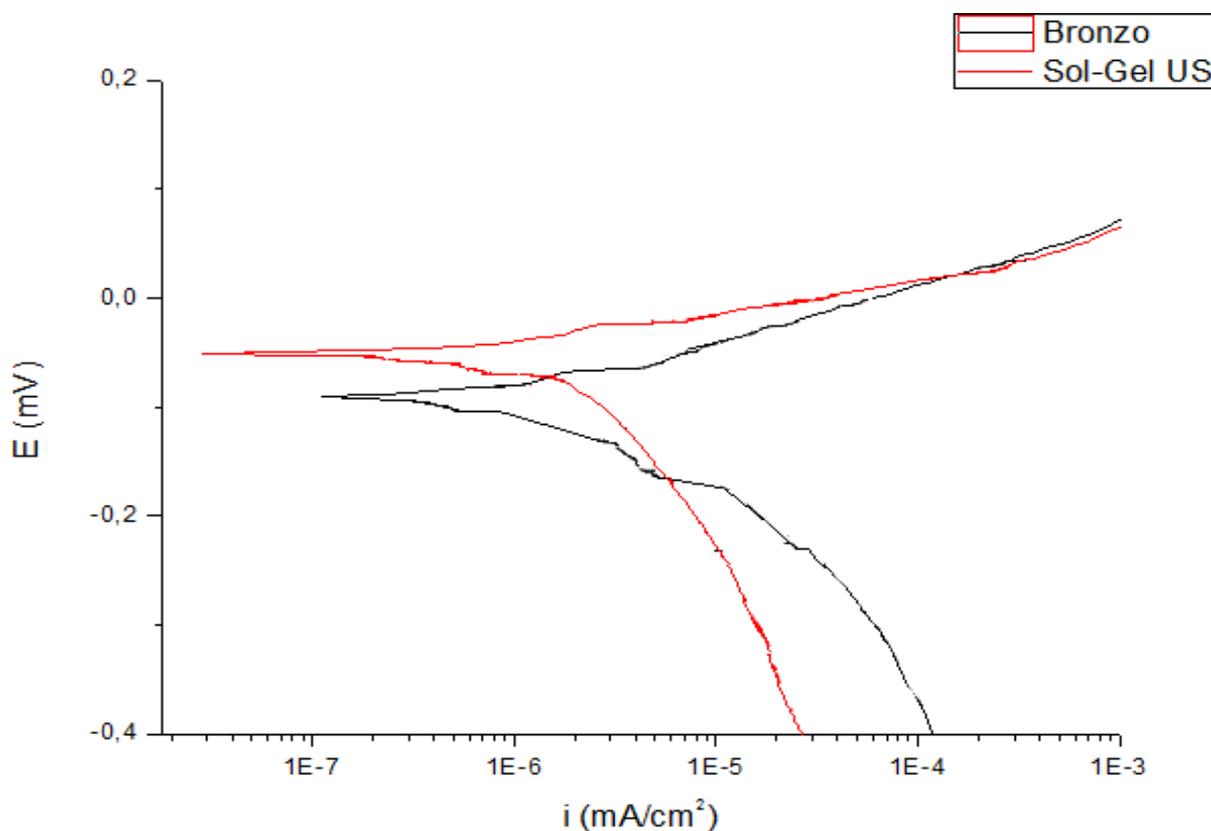


Figura 8.4 – Plot di corrosione della zona centrale con concentrazione di 0,0005M di HCl e 0,1M di Na₂SO₄. Zona di indagine: zona centrale della superficie.

Campione	E_{CORR} (mV)	I_{CORR} (mA)
Bronzo	-0,89	$2,01 \cdot 10^{-6}$
Sol-Gel	-0,41	$9,47 \cdot 10^{-7}$

Tabella 8.3 - Valori della densità di corrente e del potenziale di corrosione in una soluzione di 0,0005M di HCl e 0,1M di Na₂SO₄. Zona di indagine: parte centrale della superficie.

Come si può notare non si ha un significativo aumento a corrosione rispetto al materiale base. La situazione risulta di poco modificata, indice che la zona centrale risulta meno protetta rispetto alle zone di bordo. Questo risulta più evidente mediante un confronto diretto delle curve di polarizzazione effettuate con lo stesso tipo di soluzione aggressiva, su aree del campione differenti.

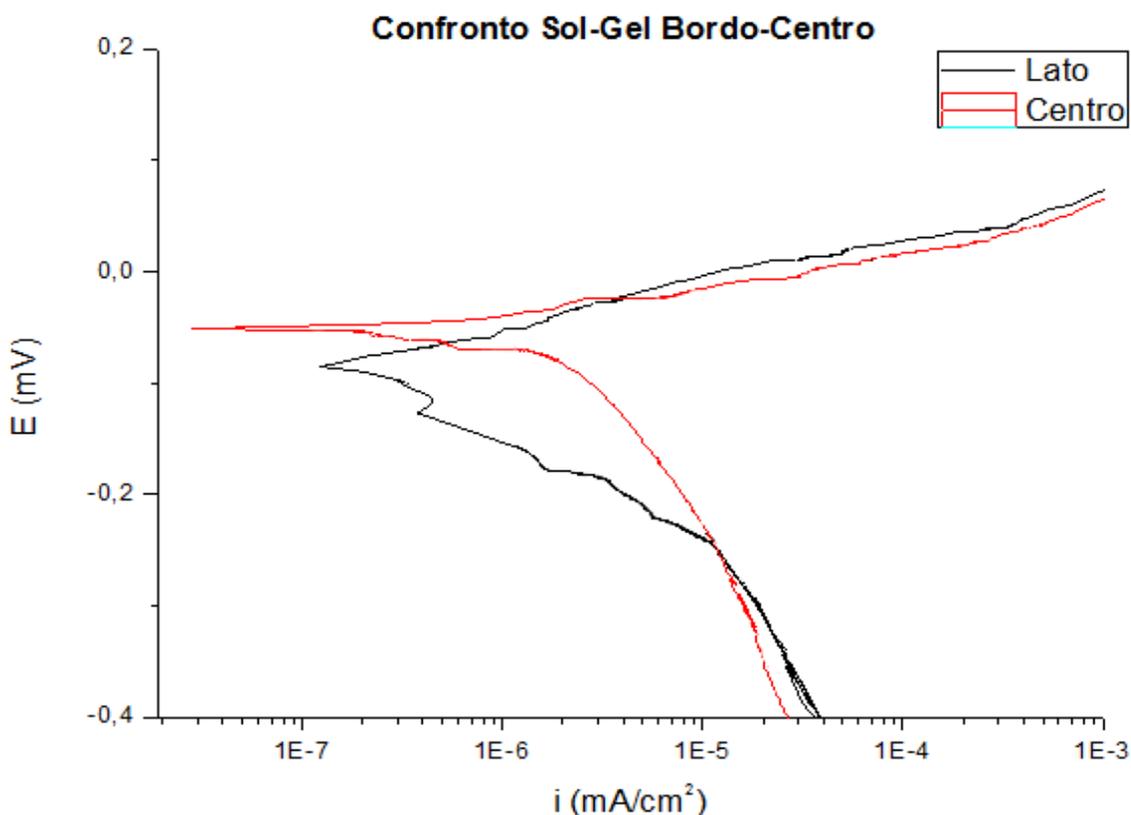


Figura 8.5 – Plot di corrosione effettuato nella zona centrale e nella zona di bordo dei campioni con concentrazione di 0,0005M di HCl e 0,1M di Na₂SO₄.

Campione	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA)
Bordo	-0,083	$3,75 \cdot 10^{-7}$
Centro	-0,41	$9,47 \cdot 10^{-7}$

Tabella 8.4 - Tabella 8.3 - Valori della densità di corrente e del potenziale di corrosione in una soluzione di 0,0005M di HCl e 0,1M di Na₂SO₄. Confronto tra zona centrale e zona di bordo.

Si possono notare differenze significative nelle due curve. Per prima cosa si osserva una ridotta i_{corr} per la zona laterale. Questo risultato è riconducibile ad una maggiore spessore di rivestimento in corrispondenza delle zone laterali, con conseguente effetto di rallentare il processo di alterazione del materiale.

Inoltre, si osserva un diverso andamento del ramo catodico, che presenta una pendenza inferiore per la zona laterale. Si osserva un abbassamento del potenziale di corrosione, che implica una maggiore sovratensione anodica, e quindi una maggiore resistenza all'ossidazione del materiale.

Il comportamento del substrato invece non presenta significative differenze di comportamento al variare della regione di analisi.

11. Analisi al microscopio ottico

Ad una prima osservazione ad occhio nudo è possibile notare che i campioni non sembrano presentare una variazione di colore uniforme nella zona presa in analisi nelle prove elettrochimiche.

Per tale motivo i campioni sono stati osservati al microscopio ottico per poter esaminare la modalità in cui i campioni sono invecchiati.

Per prima cosa si è effettuato un confronto diretto tra il campione non protetto e alcuni che possiedono il film superficiale.

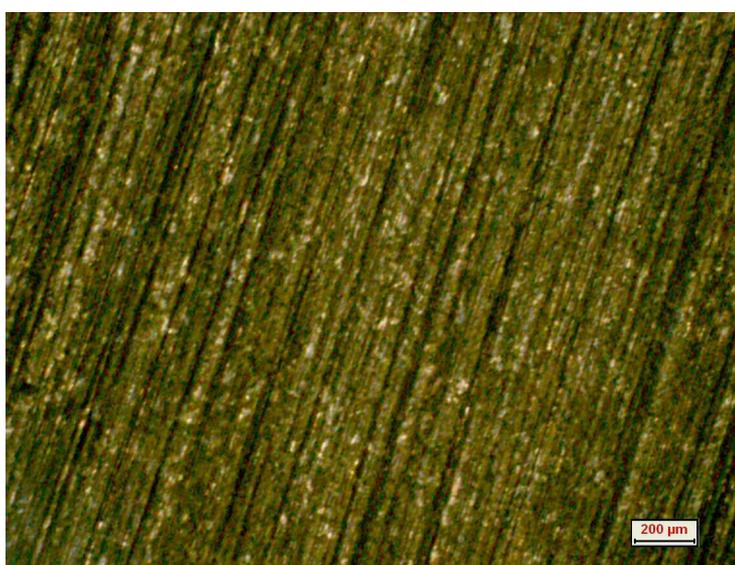


Figura 11.1 – Superficie di un campione senza layer dopo l'analisi elettrochimica. Ingrandimento 5x.

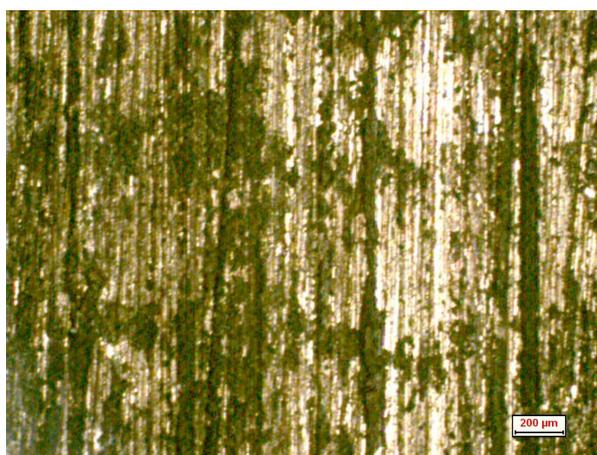


Figura 11.2 – Superficie di un campione rivestito dopo l'analisi elettrochimica sulla zona laterale del campione. Ingrandimento 5x.

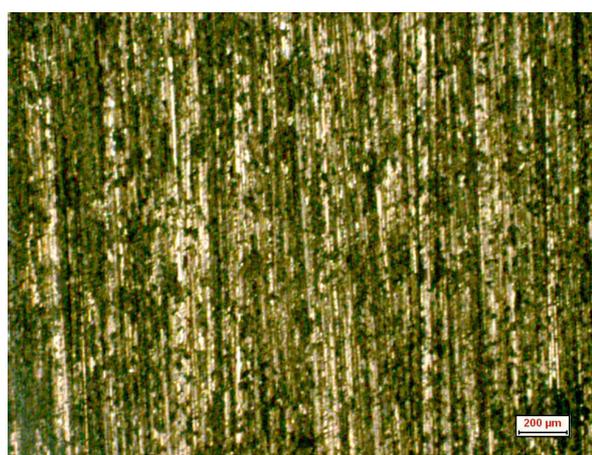


Figura 11.3 – Superficie di un campione rivestito dopo l'analisi elettrochimica sulla zona centrale del campione. Ingrandimento 5x.

Come si può vedere, nella Figura 11.2 e nella Figura 11.3 si ha la presenza di porzioni di superficie che non sono state alterate durante la prova elettrochimica, a differenza del provino senza film di silice. Le immagini evidenziano una protezione parziale, con ampie porzioni di superficie che hanno subito l'attacco elettrochimico.

Invece, la zona laterale mostra una regione di superficie estesa che non mostra evidenze di corrosione, a differenza di quella laterale, anche se entrambe mostrano una cattiva distribuzione del sol-gel sulla superficie.

La figura seguente mostra un dettaglio di due campioni ricoperti con il layer superficiale.

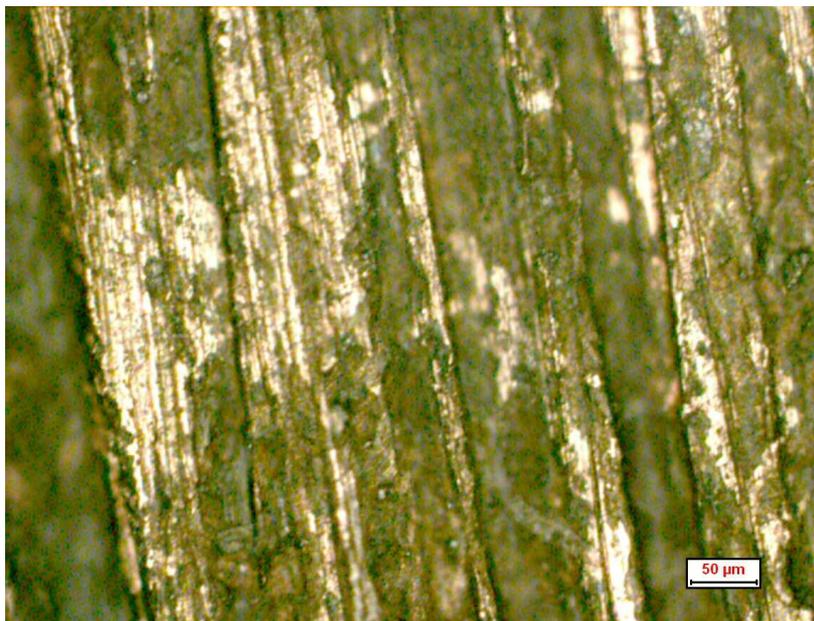


Figura 11.4 - Dettaglio della superficie di un campione rivestito dopo l'analisi elettrochimica.

Ingrandimento 20x.

Dalle immagini si può dedurre l'influenza della rugosità sulla copertura che si è ottenuta con il film. Risulta evidente che il film si sia formato prevalentemente in corrispondenza delle valli.

Inoltre, si osserva che per la presenza di un secondo ordine di rugosità superficiale, caratterizzato da ampiezza e passo inferiori, la copertura non è uniforme nemmeno nei solchi.

La soluzione dei precursori si è infiltrata principalmente dove erano disponibili punti di accumulo, costituiti principalmente dalle valli della macrorugosità e in secondo luogo da quelle della rugosità di carattere inferiore.

Come risultato, la condizione superficiale porta ad una deposizione parziale anche sulle creste della macrorugosità, come illustrato in Figura 11.5

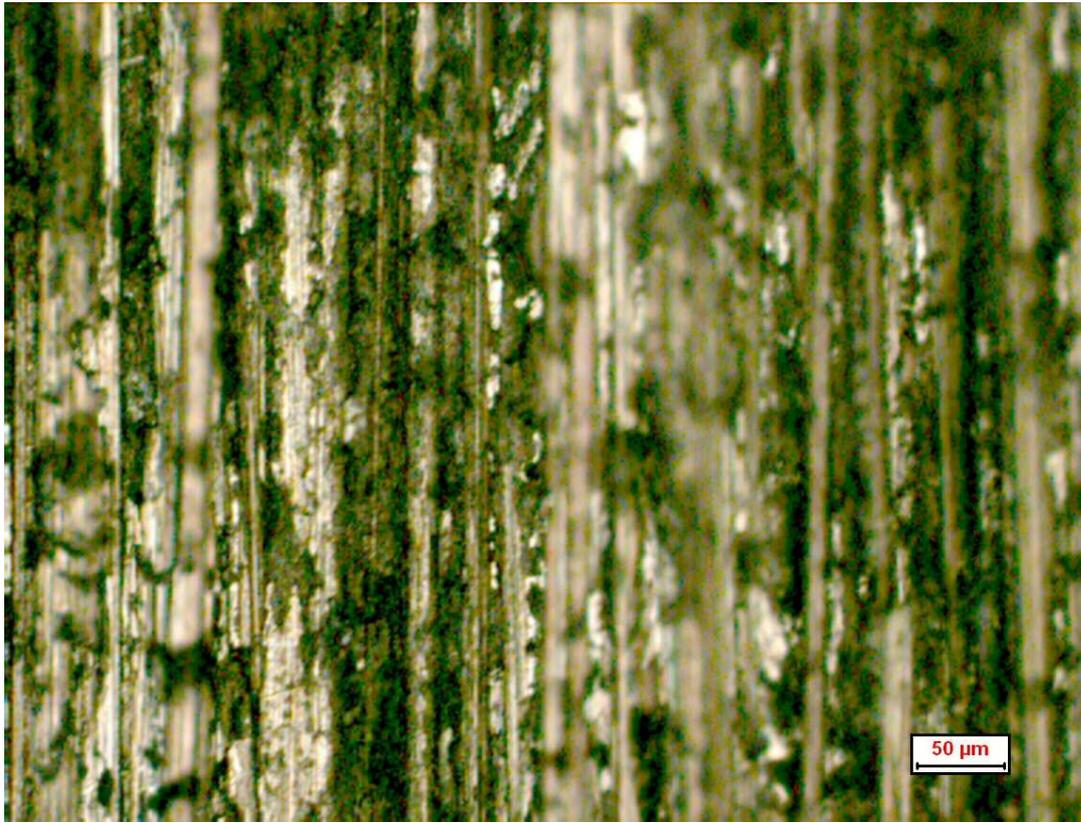


Figura 11.5 - Dettaglio della superficie di un campione rivestito dopo l'analisi elettrochimica. Ingrandimento 20x.

12. Conclusioni

Il progetto di tesi era finalizzato all'ottenimento di un rivestimento che proteggesse i manufatti di bronzo quaternario dalla corrosione, in particolare in condizioni di esposizione all'ambiente atmosferico.

Si è applicato un layer protettivo mediante tecnica sol-gel per spruzzatura, senza alterare il profilo superficiale del campione, al fine di verificare la fattibilità di questa operazione in condizioni in cui non si può intervenire sulla rugosità.

Sin dalla prima caratterizzazione chimica del film, mediante XPS, si è constatata la non perfetta formazione del film sull'intera superficie. Le analisi successive hanno confermato l'ipotesi di copertura parziale della superficie.

Il risultato è imputabile principalmente ad una rugosità di entità superiore allo spessore del coating depositato. Infatti, il sol-gel si è depositato principalmente nelle valli, lasciando la superficie restante scoperta.

Inoltre, si è riscontrata una differenza di comportamento a corrosione tra le zone di bordo e quelle centrali del campione, evidenziando una maggiore esposizione della lega metallica in corrispondenza della zona centrale della superficie.

Si osserva comunque un certo grado di protezione del materiale da parte del film, che rende una soluzione interessante la protezione fornita da un adeguato rivestimento del substrato.

A tal fine sono necessari studi ulteriori per ottenere una deposizione completa.

Gli studi successivi sull'accoppiamento bronzo-silice possono essere indirizzati all'analisi delle caratteristiche del coating in condizioni di superficie liscia del substrato, in modo da ottenere informazioni sulla durezza, sullo spessore del rivestimento, con accuratezza, e si può verificare con maggiore facilità l'entità dell'effetto di bordo. Inoltre, le misure di adesione dipendono solo dalle caratteristiche di interfaccia metallo/silice, senza l'azione di aggancio meccanico dato da una superficie non levigata.

Le problematiche del rivestimento analizzato possono essere superate rivestendo il substrato con un multi-layer. La spruzzatura in più step consente di ottenere spessori superiori e quindi di ricoprire il sostegno metallico.

Il problema principale è il tempo di formazione del multistrato, in quanto ogni strato necessita di almeno una settimana di tempo di maturazione all'aria sul substrato per una completa stabilità. Così si perderebbe il vantaggio della rapidità della tecnica spray, ma rimane ancora possibile l'applicazione in situ.

Bibliografia

- [1] July 2002 MP Supplement — Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States
- [2] Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook, Volume 13A, ASM International (2003)
- [3] <http://www.ing.unitn.it/~colombo/BRONZO/I%20bronzi.htm>, 26/09/2012
- [4] C. Chiavari, A. Colledan, A. Frignani, G. Brunoro. Corrosion evaluation of traditional and new bronzes for artistic castings, *Materials Chemistry and Physics* Volume 95, Issues 2–3, 10 February 2006, Pages 252–259
- [5] L. Robbiola, T.T.M. Tran, P. Dubot, O. Majerus, K. Rahmouni. Characterisation of anodic layers on Cu–10Sn bronze (RDE) in aerated NaCl solution. *Corrosion Science* Volume 50, Issue 8 August 2008, Pages 2205–2215
- [6] C. Chiavari, E. Bernardi, F. Ospitali, L. Robbiola, C. Martini, L. Morselli. La corrosione atmosferica dei monumenti di bronzo: prove di invecchiamento artificiale
- [7] L. Robbiola, R. Poitier. A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy–patina–environment system. *Journal of Cultural Heritage* Volume 7, Issue 1, January–March 2006, Pages 1–12
- [8] C. Chiavari, K. Rahmouni, H. Takenouti, S. Joiret, P. Vermaut, L. Robbiola. Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. *Electrochemical Acta* Volume 52, Issue 27, 10 October 2007, Pages 7760–7769. Electrochemical methods in corrosion research.
- [9] <http://www.ing.unitn.it/~colombo/NICHELATURA/Indice.htm>, 26/09/2012
- [10] http://www.ing.unitn.it/~colombo/TRATTAMENTI_GALVANICI_DEI_METALLI/WEB/crom.htm, 26/09/2012
- [11] G. Bianchi, F. Mazza. Corrosione e protezione dei metalli, terza edizione. Casa editrice Masson (1989)
- [12] P. Pedferri, A. Cigada. Elementi di corrosione e protezione, casa editrice CittaStudiEdizioni (1993)
- [13] L. Muresan, S. Varvara, E. Stupnišek-Lisac, K. Marušić, S. Horvat-Kurbegović, L. Robbiola, K. Rahmouni, H. Takenouti. Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances. *Electrochemical Acta* Volume 52, Issue 27, 10 October 2007, Pages 7770–7779
- [14] T. Koseca, A. Legata, I. Milošević. The comparison of organic protective layers on bronze and copper. *Progress in Organic Coatings* Volume 69, Issue 2, October 2010, Pages 199–206
- [15] C. J. Brinker, G. W. Sherer. Sol-gel. San Diego Academic press, 1989

- [16] Renzo Bertoncello, Laura Milanese, Jean Claude Dran, Anne Bouquillon, Cinzia Sada. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006.
- [17]http://www.ge.infn.it/~prati/Fisica%20Nucleare%20Applicata/articoli/Vecchi_XRF.pdf, 12/10/2012.
- [18] C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson - *Encyclopedia of materials characterization, Materials characterization series*, Butxetworch-Heinemann (1992)
- [18]<http://www.dfs.unito.it/solid/Didattica/laboratori/XPS/XPS-general.pdf>, 12/10/2012.
- [19]Axiotech and Axiotech 100, *Operating Manual* 2002.
- [20]<http://bomet.fci.unibo.it/didattica/metallografia.pdf>, 12/10/2012.
- [21] *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM Handbook, Volume 13A, ASM International (2003)
- [22] *Surface Engineering*, ASM Handbook, Volume 5, ASM International (1994)
- [23] J. Miettinen. Thermodynamic–kinetic simulation of solidification in binary fcc copper alloys with calculation of thermophysical properties. *Computational Materials Science* Volume 22, Issues 3–4, December 2001, Pages 240–260
- [24] Lorella Guadagninia Cristina Chiavari, Carla Martini, Elena Bernardi, Luciano Morselli, Domenica Tonelli. The use of scanning electrochemical microscopy for the characterisation of patinas on copper alloys. *Electrochimica Acta* Volume 56, Issue 19, 30 July 2011, Pages 6598–6606.

Ringraziamenti

Sono passati sei anni da quando ho iniziato l'università, è stato un cammino lungo ora è il momento di fare i dovuti ringraziamenti.

Ringrazio la prof.ssa Calliari e il prof. Bertoncello per avermi dato la possibilità di svolgere l'attività di tesi e la possibilità di imparare e di muovermi tra il Dipartimento di Ingegneria Industriale e il Dipartimento di Scienze Chimiche, dove sono stato ospitato. Ringrazio Elena e Luca per avermi seguito in diverse prove di laboratorio e anche i ragazzi dell'azienda Siltea per avermi aiutato a svolgere una parte del lavoro.

Un riconoscimento speciale va ai miei genitori, che mi ha dato la possibilità di studiare fino ad adesso e ai miei fratelli che hanno creduto in me.

Un ringraziamento sentito va ai miei parenti, che da lontano sono venuti qui per condividere questo momento, e a tutti gli altri, che volendo esserci non sono potuti venire qui e per i momenti condivisi in tutto l'arco della mia vita

Infine un ringraziamento speciale va a Lusi per avermi sostenuto, incoraggiato, supportato-sopportato in tutti i momenti in cui avrei voluto mollare tutto e per avermi accompagnato per tutto il periodo della laurea specialistica. Shume falenderit shpirt

Un grazie speciale va ai miei amici, Alberto Cajon, Riccardo Zaghino, Luca Luùcaaaa, Marco Mengo, Alberto Frascotto e Nicola Macc con cui sono cresciuto e per i momenti passati tra gioia, casa, vacanza, tristezza e "cineforum" vs "birrette".

Grazie ai miei compagni di corso con cui ho condiviso le gioie e i dolori universitari, Giulia, Laura Mu, Mario, Maria, Paolo, Schiè e anche Comu. Grazie per aver collaborato al mio studio e non-studio nei momenti necessari.

Grazie anche ai compagni di aula studio Matteo, Marco, Fil, Nicolò, Alice per le intense sedute di carte, caffè e i gin lemon delle 16.00.

Infine grazie alle "ultime" conoscenze, Francesca, Jada, Claudio, Valentina, Sara, Stav, Najada, Annalisa, Lucia, Davide, Odvana, Gloria, Daniele, Sid, Spongi, Dezzu, Borti, Jov, Gioia per i momenti passati insieme.