



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI

MATERIALI

TESI DI LAUREA

FILM INORGANICI PER LA PROTEZIONE DELL'ACCIAIO INOX

Relatore: Dott.ssa Irene Calliari

Correlatori: Prof. Renzo Bertoncello

Dott. Andrea Vezzoli

Ing. Joao Bomfim

Laureando: Andrea Marcon

Matr. n. 626674

Anno Accademico 2011/2012

Alla mia famiglia

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Il problema della corrosione	1
1.2 Obiettivo del lavoro di tesi	1
2. Gli acciai inossidabili	3
2.1 Generalità	3
2.2 Classificazione	3
2.3 Principali caratteristiche	5
2.4 Corrosione negli acciai inox	7
3. Coating ceramici	10
3.1 Processi sol-gel	11
4. I polisilazani	15
4.1 Generalità	15
4.2 Sintesi di polisilazani	16
5. Il peridropolisilazano	18
5.1 Generalità	18
5.2 Sintesi del PHPS	18
5.3 Conversione del PHPS a silice	21
6. Strumenti e tecniche di indagine utilizzati	23
6.1 Spettroscopia fotoelettronica a raggi x (XPS)	23
6.1.1 Introduzione	23
6.1.2 Principi di base	24
6.1.3 Spettri XPS	24
6.1.4 Elettroni Auger	25
6.1.5 Sensibilità superficiale	26
6.1.6 Apparato strumentale	27
6.2 Spettroscopia infrarossa (IR)	28
6.2.1 Introduzione	28
6.2.2 Principi di base	29
6.2.3 Apparato strumentale	30
6.2.4 Attenuated total reflectance (ATR)	31
6.2.5 Spettro infrarosso	32
6.3 Angolo di contatto dinamico	34
6.3.1 Introduzione	34
6.3.2 Apparato strumentale	36
6.4 Prove elettrochimiche	38
6.4.1 Introduzione	38

6.4.2	Misure di polarizzazione	38
6.4.3	Estrapolazione di Tafel	39
6.5	Scratch test	41
6.5.1	Strumentazione e procedura	41
6.6	Test nanomeccanici: nanoscratch	42
6.6.1	Strumentazione e procedura	43
7.	Preparazione dei campioni	44
7.1	Substrati utilizzati	44
7.2	Pulizia dei substrati	45
8.	Ottimizzazione della deposizione del precursore	46
8.1	Soluzione di precursore utilizzata	47
8.2	Catalisi basica con vapori di ammoniaca	47
8.3	Velocità di estrazione	47
8.3.1	Primo confronto (ampio range di velocità)	48
8.3.2	Secondo confronto (basse velocità)	49
8.3.3	Terzo confronto (ampio range di velocità)	50
8.4	Preparazione campioni tramite precursori sol-gel tradizionali	50
9.	Misure dell'angolo di contatto	52
10.	Analisi XPS	55
10.1	Coating ottenuti con precursori sol-gel tradizionali	56
10.2	Coating ottenuti con PHPS	57
11.	Analisi elettrochimiche	61
11.1	Campioni protetti da coating ottenuti da precursori sol-gel	62
11.2	Campioni protetti da coating ottenuti da PHPS	63
12.	Analisi FTIR	66
13.	Analisi SEM	69
13.1	Analisi in sezione	69
13.1.1	Zone centrali	72
13.1.2	Zone di bordo	73
13.2	Analisi morfologiche	74
13.2.1	Difetti superficiali	74
13.2.2	Rugosità superficiale	76
14.	Prove di nanoscratch	79
14.1	Primo nanoscratch su campione lappato	80
14.2	Secondo nanoscratch su campione lappato	82
14.3	Scratch manuale su campione non lappato	84
15.	Conclusioni	87

Bibliografia

1. Introduzione

1.1 Il problema della corrosione

In uno studio sulla corrosione effettuato dalla *National Association of Corrosion Engineers* (NACE)^[1] è emerso che negli USA i costi diretti, comprendenti i materiali da sostituire e l'intervento di sostituzione, sono ammontati a 276 miliardi di dollari nel 1998, circa il 3,1% del PIL. Oltre ai costi diretti è necessario considerare quelli indiretti, legati alla perdita di produzione, all'inattività dell'impianto, all'inquinamento, ai danni a persone e cose.

Stime più recenti indicano che il totale dei costi diretti e indiretti della corrosione negli USA si aggira attualmente attorno a 1000 miliardi di dollari. È quindi evidente come il mondo scientifico e industriale sia fortemente interessato a prevenire o rallentare tale fenomeno attraverso tecniche che utilizzano le conoscenze di base della corrosione, come la protezione catodica, la scelta del materiale più resistente, l'uso di inibitori di corrosione, il miglioramento del design.

Nel caso particolare dell'applicazione di coating su acciai, visto l'aumento dei prezzi negli ultimi anni è attualmente di enorme interesse individuare nuovi materiali mirati a offrire tempi di esercizio dei manufatti più lunghi possibili, a costi produttivi e applicativi vantaggiosi.

1.2 Obiettivo del lavoro di tesi

L'obiettivo del lavoro di tesi consiste nella verifica dell'applicabilità e delle prestazioni di protezione verso fenomeni di degradazione ottenibili da un *coating* di silice, sottile e trasparente, derivato da precursori inorganici su substrati di acciaio inox con comune finitura da laminazione, quindi senza trattamenti superficiali particolari.

In questo lavoro si è utilizzata una tecnica innovativa e poco studiata, derivante dai processi sol-gel, che prevede la deposizione di un film sottile di peridropolisilazano e la conseguente conversione a silice per effetto dell'umidità ambientale, catalizzata mediante un trattamento con vapori ammoniacali. La particolarità e il vantaggio derivanti da questa combinazione precursore-tecnica di deposizione è la possibilità di deporre il *coating* a temperatura ambiente e in atmosfera non controllata, oltre alla totale assenza di trattamenti termici.

Il precursore utilizzato consente di superare alcune inevitabili difficoltà operative riscontrate nella tradizionale tecnologia sol-gel, come la difficile adesione substrato-film e l'elevata probabilità di formazione di cricche; infatti, quando film sottile e substrato possiedono coefficienti di espansione termica diversi, ed è il caso acciaio-silice, l'attuazione di processi di riscaldamento per promuovere la condensazione del sol-gel si dimostra deleteria.

Inoltre, mentre i tradizionali processi di deposizione di *coating* e film sottili necessitano generalmente di temperature elevate e tecnologie complesse, nel lavoro di tesi si è utilizzata una tecnica semplice, veloce e che non prevede temperature elevate; infatti, mediante le corrispondenti soluzioni di precursore in solvente, substrati anche di geometria complessa possono essere rivestiti con semplici tecniche di *dipping*, *spinning* o *spray*.

Lavori relativi all'utilizzo di questa tecnica sono presenti in letteratura, tuttavia i risultati ottenuti su altri materiali in specifiche condizioni sperimentali non sono utilizzabili per prevedere il comportamento in presenza di altri substrati e condizioni superficiali in quanto i film ottenibili sono talmente sottili da risultare estremamente sensibili alle interazioni tra essi e il substrato.

2. Gli acciai inossidabili

2.1 Generalità^[2]

Gli acciai inossidabili sono leghe ferrose contenenti una percentuale di cromo non inferiore al 12 % e una percentuale di carbonio inferiore a 1.2 %.

La “scoperta” dell'acciaio inossidabile risale al periodo tra il 1900 e il 1915; tuttavia, come numerose altre scoperte, è dovuta al risultato degli studi di diversi individui che hanno avuto inizio nel 1821. In quell'anno Berthier ha scoperto che se l'acciaio viene legato con cromo diviene resistente ad alcuni acidi; altri ricercatori hanno studiato gli effetti del cromo in una matrice ferrosa, ma utilizzando basse percentuali di cromo. Nel 1872 Woods e Clark, in un brevetto, hanno identificato come resistente a un acido e all'atmosfera una lega contenente dal 30 al 35% di cromo e 1.5-2% di tungsteno. In seguito, nel 1875, Brustlein ha riconosciuto l'importanza del livello di carbonio, oltre a quello del cromo. L'acciaio inox necessita infatti di avere un livello di carbonio molto basso; molti ricercatori si erano concentrati solamente nello studio della composizione cromo/ferro, per cui la difficoltà nell'ottenere il giusto livello di carbonio è rimasta irrisolta per molti anni.

2.2 Classificazione

Questi acciai vengono divisi in varie classi a seconda della loro struttura:

- acciai inox martensitici
- acciai inox ferritici
- acciai inox austenitici
- acciai inox austeno-ferritici (duplex)
- acciai inox indurenti per precipitazione

Una sostanziale differenza tra i tipi di acciai è che solo i primi sono sensibili a trattamenti termici, in quanto quelli austenitici e ferritici non hanno possibilità di trasformazioni di fase.

Per valutare l'influenza dei vari elementi alliganti sulla loro struttura, è possibile ricorrere alla classificazione di Schaeffler (comprendente tuttavia solo le prime quattro classi), che introduce i seguenti due parametri:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\%C + 0.5\%Mn + 30\%N$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5\%Si + 0.5\%Nb$$

Ni_{eq} comprende i principali elementi γ -geni, che favoriscono la formazione della fase γ , mentre Cr_{eq} comprende i principali elementi α -geni, stabilizzanti la fase α .

Nell'omonimo diagramma, in ordinata è indicato il Ni_{eq} e in ascissa il Cr_{eq} :

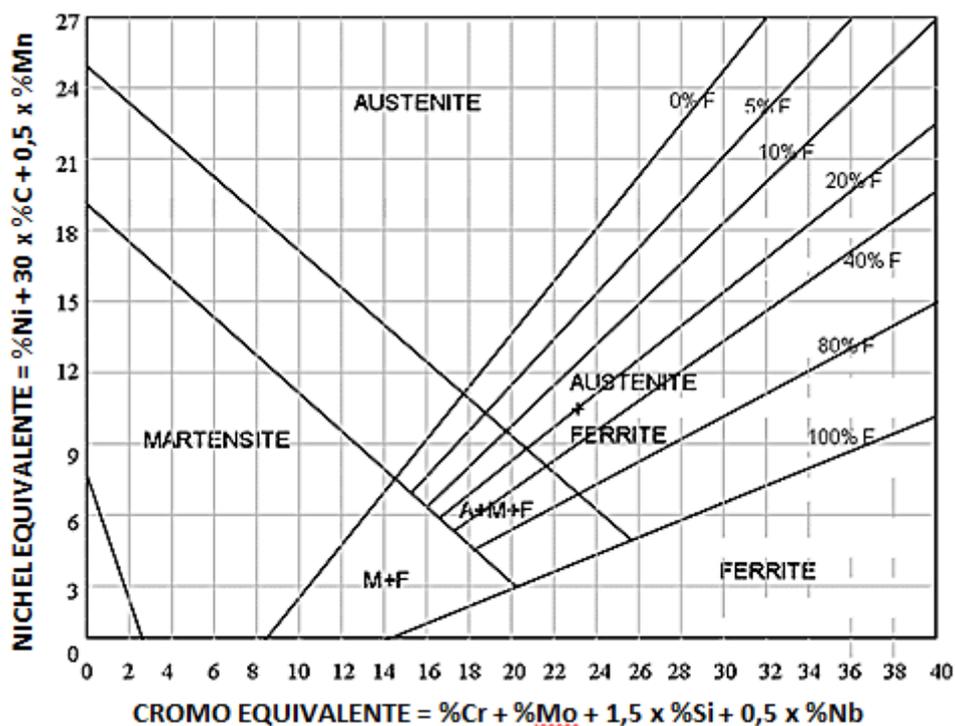


Figura 1 Diagramma di Schaeffler

Generalmente, quando si parla di diagrammi strutturali è opportuno specificare la velocità di raffreddamento; nel caso in questione essa è abbastanza rapida in quanto il diagramma di Schaeffler è stato messo a punto per studiare le strutture dei cordoni di saldatura, dove il raffreddamento non dovrebbe essere molto più veloce di quando condotto in aria ma in realtà è più rapido per via della conduzione termica: per questo motivo può comparire la martensite. Affinché un acciaio possa essere definito inossidabile, è necessario un contenuto minimo di Cr del 12%, quindi solo la parte destra del diagramma viene presa in considerazione. È opportuno però partire da una premessa: gli acciai inox prendono il loro nome dal fatto che

resistono alla corrosione, ma ciò è vero solo lavorando in maniera corretta e in ambienti opportuni.

2.3 Principali caratteristiche ^[3]

Acciai inox martensitici

Contraddistinti da buone caratteristiche meccaniche, ottenibili in seguito a trattamenti termici; hanno tenori di cromo inferiori rispetto agli altri acciai inox, da cui deriva una minore resistenza a corrosione. A differenza degli altri, gli acciai inox martensitici possono essere induriti mediante tempra, grazie all'elevato quantitativo di elementi in lega, e in seguito rinvenuti a bassa T per accentuarne la durezza o ad alta T (650°C) per accentuarne la tenacità.

Esempi: X 20 Cr 13 (AISI 410)
 X 30 Cr 13 (AISI 420)
 X 70 CrMo 17 (AISI 440)

Tipici utilizzi: utensileria inossidabile (coltelli, forbici, bisturi, lamette da barba, iniettori per motori a scoppio..).

Acciai inox ferritici

Sono essenzialmente leghe Fe-Cr-C con lievi aggiunte di molibdeno, che non hanno possibilità di trasformazione di fase; hanno buona resistenza alla corrosione, ma inferiore agli austenitici, in quanto spesso il carbonio in questi acciai si lega con il Cr per formare carburi e diminuirne la resistenza.

Hanno limite di snervamento piuttosto basso e necessitano per tanto di un rafforzamento, ma non essendo suscettibili di trattamenti termici vengono ricristallizzati o incruditi.

Le caratteristiche di resistenza alla corrosione e meccaniche sono comunque piuttosto basse, il vantaggio principale di questi acciai è il basso costo.

Esempi: X 8 Cr 17 (AISI 430)

Tipici utilizzi: vasellame o posateria di bassa qualità, lavelli e finiture per l'edilizia, rivestimenti, piastre per ponti navali, sfioratori, trasportatori a catena, estrattori di fumi e depolverizzatori.

Acciai inox austenitici

Sono i più costosi tra gli acciai inox tradizionali, a causa della presenza di notevoli quantità di Ni; come i ferritici non hanno trasformazione di fase e la loro struttura è austenitica.

Possiedono ottima resistenza a corrosione in ambienti ossidanti, ed è necessario avere accortezza nel raffreddamento per evitare la formazione di carburi (es. saldatura), che portano a un calo della resistenza a corrosione; per migliorare le caratteristiche di saldabilità si usano varianti al Nb e/o al Ti, in modo da evitare la formazione di carburi di Cr. Avendo struttura fcc, sono facilmente incrudibili ed è quindi possibile incrementare le caratteristiche meccaniche tramite deformazione plastica a freddo.

Esempi: X 5 CrNi 18 8 (AISI 302)

X 5 CrNi 18 10 (AISI 304)

X 5 CrNiMo 18 10 (AISI 316)

loro varianti L (low carbon) nelle quali il carbonio è ridotto allo 0,02% per evitare la formazione di carburi

Tipici utilizzi: pentole e servizi domestici, finiture architettoniche, mattatoi, fabbriche di birra, lattine per bibite e prodotti alimentari, serbatoi per gas liquefatti, scambiatori di calore, apparecchi di controllo dell'inquinamento e di estrazione di fumi, autoclavi industriali, industria chimica e farmaceutica.

Acciai inox austeno-ferritici (duplex)

Sono acciai di relativamente recente utilizzo, presentano una struttura bifasica ferrite – austenite, con contenuti di Cr > 16%, associati a presenza di Ni e Mo; possiedono buone caratteristiche meccaniche associate ad elevata resistenza alla corrosione, in particolare sotto tensione, ed elevata resistenza a caldo.

Le caratteristiche meccaniche dipendono dal rapporto ferrite/austenite, che può oscillare tra 30/70 a 60/40, ma sono superiori a quelle dei ferritici grazie all'effetto dell'incrudimento per deformazione plastica a freddo.

Tipici utilizzi: scambiatori di calore, macchine per movimentazione dei materiali, serbatoi e vasche per liquidi ad alta concentrazione di cloro, refrigeratori ad acqua marina, dissalatori, impianti per salamoia alimentare ed acque sotterranee.

Acciai inox indurenti per precipitazione

Acciai che presentano la possibilità di elevare le loro caratteristiche di resistenza meccanica mediante trattamenti termici di invecchiamento; offrono un'alternativa agli acciai inox austenitici qualora si desiderino associare elevate caratteristiche di resistenza alla corrosione, buone caratteristiche meccaniche statiche e dinamiche e ottima lavorabilità.

Possono essere divisi in tre classi a seconda della struttura allo stato solubilizzato e di quella ottenibile dopo trattamento di invecchiamento: martensitici, austenitici, semi-austenitici.

2.4 Corrosione negli acciai inox^{[4][5]}

La resistenza alla corrosione di questi acciai è dovuta alla capacità di passivarsi, ovvero di formare uno strato superficiale di ossido di cromo protettivo, sottile ed invisibile, in condizioni ambientali ossidanti. Finché questo film risulta continuo, non poroso, senza lacune o difetti ed è in grado di riformarsi se lacerato, può isolare stabilmente la base metallica dall'ambiente e portare gli acciai in condizioni di passività, in cui risultano protetti.

Qualora il film di ossido non dovesse formarsi o se per cause ambientali o meccaniche si formasse in modo difettoso o venisse lacerato senza possibilità di ricictrizzarsi, gli acciai inossidabili perderebbero la loro passività, divenendo sensibili di attacco corrosivo.

Alcuni dei tipici attacchi localizzati che possono interessare gli acciai inox sono:

Corrosione per *pitting*

Avviene all'interno di cavità di forme svariate e dimensioni molto piccole, generalmente presenti in gran numero sulla superficie di materiali metallici e denominati *pit*.

L'estrema pericolosità di questo tipo di attacco risiede nel fatto che i gradienti locali di ioni Cl⁻ e di ioni metallici prodotti dalla corrosione generano potenziali locali che aumentano la velocità di corrosione; inoltre la profondità dei pit cresce col progredire del processo, fino a perforare completamente la parete metallica.

Tale tipo di corrosione si manifesta tipicamente in atmosfere marine e industriali, e le superficie rugose o non omogenee sono le meno resistenti.

Corrosione interstiziale

Avviene quando nella superficie del pezzo metallico sono presenti fessure, cricche o irregolarità tra due pezzi adiacenti; la probabilità del materiale di subire questo tipo di corrosione aumenta quanto più sono profonde e strette le fessure.

Un modo per intervenire consiste in una progettazione dei particolari strutturali che eviti interstizi e spazi morti, che favoriscono l'accumulo di elettrolita, unita ad una scelta corretta del tipo di acciaio inossidabile; in tal modo è possibile minimizzare il problema nel caso della corrosione atmosferica.

Corrosione per contatto galvanico

Questo tipo di corrosione non interessa gli acciai inossidabili, quanto i materiali meno nobili a cui questi sono spesso collegati, come ad esempio ferro, alluminio, zinco. Se posti in contatto elettrico, il metallo con potenziale standard più positivo nella serie elettrochimica (in questo caso l'acciaio) si comporta da catodo, mentre quello con potenziale più negativo costituisce l'anodo: si forma così una pila corto-circuitata in cui l'ossigeno e l'umidità dell'aria agiscono da elettrolita.

In ambienti umidi o in presenza di condense è pertanto necessario isolare i materiali accoppiati.

Vista la presenza di differenti fenomeni corrosivi, la scelta del tipo di acciaio inossidabile da utilizzare per una determinata applicazione assume un ruolo fondamentale: a seconda dell'ambiente in cui si opera e della sua aggressività, è consigliabile l'uso di un acciaio inox piuttosto di un altro.

È dunque possibile dare delle indicazioni generali sulla loro applicabilità:

- Acciai ferritici/martensitici: l'AISI 410 e 430 sono gli acciai inossidabili meno resistenti alla corrosione atmosferica (se si escludono i martensitici, qui non considerati); infatti, anche in ambienti non inquinati o marini, nel giro di qualche anno possono essere soggetti a puntinature e a leggeri arrugginimenti superficiali nelle parti delle costruzioni schermate dalla pioggia, soprattutto quando la finitura superficiale è rugosa. Un lavaggio regolare della superficie metallica consente di evitare queste alterazioni che, comunque, non ne compromettono la resistenza meccanica. Questi acciai sono quindi sconsigliati per ambiente urbano, industriale o marino, soprattutto nelle zone schermate dalla pioggia mentre possono trovare impiego in ambienti poco aggressivi, come le atmosfere rurali. In caso di acciai

ferritici più ricchi di elementi di lega dei due precedenti, la situazione migliora leggermente ma date alcune inevitabili caratteristiche negative (scarsa saldabilità in campo, difficile reperibilità in alcune forme e dimensioni) spesso, anche in questi ambienti, vengono preferiti gli acciai inossidabili austenitici.

- Acciai austenitici senza molibdeno: l'AISI 304, e le relative varianti per strutture saldate AISI 304L e AISI 321, sono certamente i più utilizzati in quanto non presentano problemi di corrosione in località rurali e in quelle urbane (in realtà queste ultime possono mostrare una leggera opacizzazione nelle zone schermate dalla pioggia e qualche puntinatura). Per quanto riguarda invece ambienti industriali fortemente inquinati e ambienti marini, sono sensibili ad attacchi localizzati di entità anche notevole. Pertanto è consigliato l'utilizzo in atmosfera rurale, località urbane e per strutture di scarsa importanza in ambienti industriali poco inquinati.

- Acciai austenitici con molibdeno: gli acciai austenitici AISI 316, e le relative varianti per strutture saldate 316L e 316 Ti, presentano una maggiore resistenza degli acciai senza molibdeno, e sono pertanto utilizzabili anche in atmosfere inquinate, marine e strutture importanti anche in ambiente urbano; sono inoltre utilizzabili per uso biomedico (protesi ortopediche temporanee). È comunque necessario prestare attenzione a geometrie, giaciture, disposizioni o finiture superficiali che possono favorire la permanenza alla superficie di ristagni d'acqua o di depositi di qualsiasi genere oppure possono creare fessure o interstizi. Tali acciai possono però subire attacco corrosivo in atmosfere marine fortemente inquinate per la presenza di industrie chimiche o metallurgiche, all'interno di tunnel autostradali o quando sono a contatto con acqua salmastra o di mare. In queste condizioni estreme è necessario ricorrere a tipi di acciaio maggiormente legati (dalle leghe 20 ai superaustenitici).

- Acciai austeno-ferritici: a parità di condizioni ambientali, il loro comportamento può considerarsi simile a quello degli acciai austenitici.

3. Coating ceramici ^[6]

Lo studio delle proprietà superficiali e le applicazioni tecnologiche mirate a modificarle si sono notevolmente evolute negli anni, anche in seguito alla crescente richiesta di sistemi capaci di durare più a lungo possibile in condizioni di lavoro sempre più severe, e per la possibilità di conferire a comuni materiali caratteristiche superficiali adatte ad applicazioni specifiche.

L'idea di rivestire un substrato di materiale con un rivestimento sottile, saldamente e tenacemente ancorato alla superficie e capace di conferirgli particolari proprietà è una semplice ed efficace soluzione a problemi connessi con molte applicazioni tecnologiche.

Negli ultimi anni i processi di deposizione di *coating* o film sottili (*coating* di spessore dell'ordine di micrometri o frazioni di micrometri) di composti resistenti all'usura, alla corrosione o in grado di conferire determinate proprietà hanno avuto un grande sviluppo.

In particolare, materiali ceramici e vetrosi si rivelano molto interessanti come rivestimenti su substrati metallici: ad esempio ossidi, carburi, siliciuri, boruri, nitruri, cermet. Grazie alla loro maggiore resistenza a corrosione, usura, abrasione e a caratteristiche termiche, elettriche, ottiche e di biocompatibilità, possono essere utilizzati per ricoprire materiali per i quali le condizioni di opera non sarebbero accettabili (alte temperature, ambienti molto corrosivi, etc..). Per quanto riguarda la resistenza a corrosione, il comportamento di un componente rivestito, ovvero del sistema substrato-*coating*, è determinato dalla resistenza a corrosione del materiale costituente il *coating* nel relativo ambiente di lavoro; in realtà, questa affermazione vale solamente in caso di *coating* densi, in grado quindi di separare completamente il mezzo acquoso corrosivo dal sottostante materiale del substrato (si parla di protezione passiva). Qualora *coating* o film sottili presentino pori, fori o altri difetti dopo la deposizione, c'è la possibilità che il mezzo corrosivo entri in contatto col substrato metallico, rendendo la protezione inefficace. Di fondamentale importanza sono quindi la compatibilità chimica e meccanica tra substrato e *coating*; è infatti necessario creare una forte adesione tra i materiali, evitando però di introdurre stress meccanici in grado di deteriorare il rivestimento; la resistenza meccanica è quindi di particolare interesse, in quanto nel rivestimento si creano spesso tensioni durante la deposizione o durante l'utilizzo a causa della differenza tra il CTE dei film e quello dei substrati.

Sono state messe a punto numerose tecnologie per la deposizione di *coating* ceramici su materiali metallici; alcuni dei più utilizzati sono pvd, cvd, plasma spray, elettroforesi, sol gel.

Dato che l'oggetto della tesi consiste in un precursore sviluppato a partire dal metodo sol-gel, quest'ultimo verrà illustrato in dettaglio.

3.1 Processi Sol-gel ^[7]

Il processo sol-gel si è rivelato particolarmente interessante per la produzione di coating vetrosi ed è relativamente recente, in quanto i primi studi risalgono agli anni '70.

I precursori maggiormente utilizzati sono alcossidi come il TEOS (o tetraetossisilano, o tetraetilortosilicato), che in seguito a reazioni di idrolisi e polimerizzazione formano la sospensione colloidale (sol), con formazione di legami e aumento della viscosità.

Si prosegue quindi con la deposizione e gelificazione del sol-gel, tramite trattamento termico o semplice essiccazione all'aria, durante i quali il numero di legami $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ aumenta continuamente.

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.

Per la deposizione di *coating* ceramici a partire dal processo sol-gel, sono possibili tre tecniche ^[8]:

- *Spray*: le tecniche di deposizione mediante spray sono ampiamente utilizzate nelle industrie di lacche organiche, e sono caratterizzate da maggiori velocità rispetto al *dip coating*, oltre a minori scarti di sol; esse si prestano inoltre alla deposizione su prodotti 3D.

Si possono distinguere tre tecniche principali per la deposizione spray: *conventional air spray*, HVLP (High Volume Low Pressure) e spray elettrostatico.

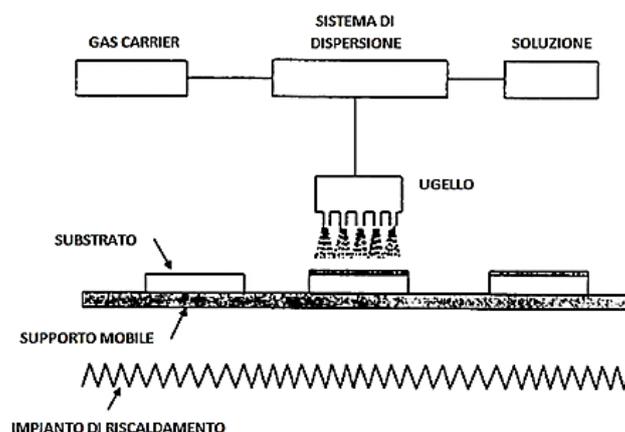


Figura 2 Rappresentazione schematica spraying

I sistemi spray sono solitamente equipaggiati con un'unità di spruzzaggio rotante (*high-speed rotary bell*). 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.

Dopo spruzzatura, sono previsti processi di asciugatura e riscaldamento.

- *Spinning*: nei processi *spin coating*, il substrato ruota intorno a un asse ortogonale alla superficie del rivestimento.

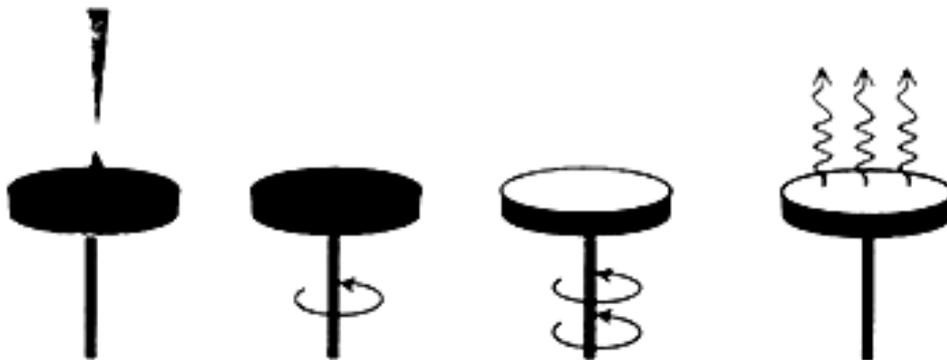


Figura 3 Rappresentazione schematica spinning

Esso si può dividere in quattro fasi: deposizione del sol, *spin up* (accelerazione del substrato fino alla velocità di rotazione opportuna), *spin off* (il substrato ruota a velocità costante e la diminuzione di spessore del fluido è regolata da forze viscosive) e gelificazione per evaporazione del solvente.

Tale tecnica differisce dal *dipping* in quanto il film depositato diventa sottile per effetto centrifugo, e tende a divenire uniforme grazie al bilanciamento tra forza centrifuga, che agisce radialmente verso l'esterno, e forza di attrito viscoso, che agisce radialmente verso l'interno; possono quindi essere ottenuti *coating* dallo spessore omogeneo anche in substrati non planari.

- *Dipping*: nella deposizione per *dipping* il substrato da rivestire viene immerso nel precursore ed estratto a una determinata velocità, in condizioni di temperatura e atmosfera controllate.

Uno schema del processo è rappresentato in figura:

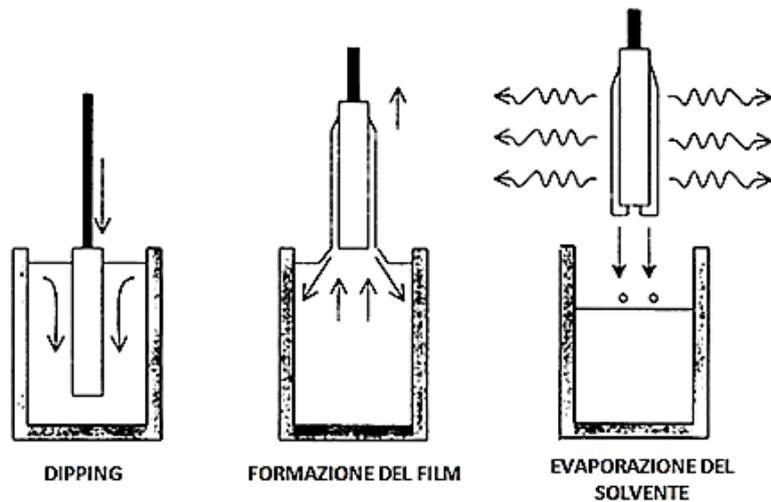


Figura 4 Rappresentazione schematica dipping

Nei processi di *dip coating* l'atmosfera regola l'evaporazione del solvente e la conseguente destabilizzazione del sol porta al processo di gelificazione e alla formazione di un film trasparente, grazie alle piccole dimensioni delle particelle nel sol (scala nanometrica). Tale processo di gelificazione è rappresentabile come segue:

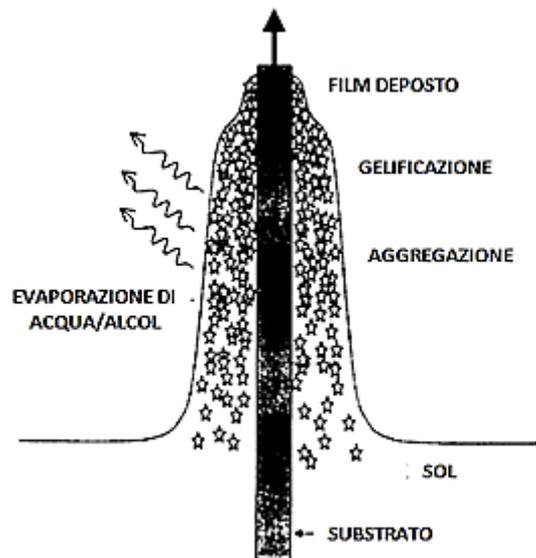


Figura 5 Processo di gelificazione

Il film ottenuto viene solitamente trattato termicamente per aumentarne la densità, a temperature che dipendono dalla composizione.

Lo spessore del *coating* dipende dalla velocità di estrazione, dalla quantità di solido e dalla viscosità del liquido.

Quando la viscosità (η) e la velocità del substrato (U_0) sono relativamente elevate, lo spessore finale del film (h) è quello che bilancia l'azione dell'attrito viscoso ($\alpha\eta U_0/d$) e della forza di gravità (ρgh); tale spessore si ottiene dalla seguente relazione:

$$d = c_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2}$$

c_1 è una costante (circa 0.8 per liquidi Newtoniani).

Quando invece velocità del substrato e viscosità sono basse (caso tipico nelle deposizioni sol-gel), il bilancio tra le forze presenti viene regolato dall'attrito viscoso e dalla tensione superficiale all'interfaccia liquido-vapore (γ_{LV}), secondo la relazione di Landau-Levich:

$$d = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

Un aspetto interessante del *dip coating* consiste nella possibilità di variare lo spessore del film, a seconda dei parametri, con una precisione dai 20 ai 50 nm.

I *coating* di sol-gel non sono sensibili a fenomeni di *pitting* anche in ambienti ad alta concentrazione di cloruri, costituendo una barriera tra metallo e ambiente corrosivo; inoltre, non alterano le caratteristiche meccaniche, chimico – fisiche ed estetiche della lega sottostante.

I limiti legati al processo sol gel sono dovuti al fatto che quando i film vetrosi vengono trattati a temperature elevata per consolidare l'adesione al substrato metallico, si ha la formazione di porosità e cricche a causa della grande differenza tra i CTE di vetro e metallo.

Per risolvere il problema sono stati introdotti vari tipi di precursori funzionalizzati con sostituenti organici (*organically modified ceramic*) nel tentativo di aumentare la flessibilità del film, diminuendo lo stress dovuto alla differenza tra i CTE. Questi composti si sono rivelati utili per ottenere film ibrido inorganici-organici, omogenei e privi di cricche; essi hanno però un grave inconveniente, specialmente quando esposti a elevate temperature, ovvero la degradazione termica del componente organico; trattamenti termici ad elevate temperature aumentano infatti durezza e resistenza all'abrasione, ma sono deleteri per quanto riguarda l'adesione e diminuiscono la flessibilità [9].

4. I polisilazani ^[10]

4.1 Generalità

I polisilazani sono polimeri costituiti da uno scheletro in cui l'azoto si trova in posizione di ponte tra due atomi di Si.

La lunghezza del legame Si-N è stimata tra 1,70 e 1,75 Å mentre l'angolo di legame è fortemente influenzato dai gruppi sostituenti di silicio e azoto.

Questi composti possono essere suddivisi in due categorie principali: peridropolisilazani, in cui tutti i gruppi laterali sono costituiti da idrogeno, e poliorganosilazani, nei quali uno o più gruppi laterali sono di natura organica.

A causa della polarità dei legami Si-N e della basicità dell'azoto, tali composti sono particolarmente suscettibili a reazioni di idrolisi favorite in presenza di acqua o solventi protici, come alcoli o acidi; essendo reazioni termodinamicamente favorite, esse portano velocemente alla formazione di silice e ammoniaca (o ammine in caso di precursori N-sostituiti).

I primi lavori relativi ai polisilazani risalgono agli anni '20 grazie a Stock e Somieski, che si sono occupati della sintesi e classificazione della proprietà generali. In seguito, negli anni 60', il successo dei materiali siliconici ha attirato parzialmente il mondo industriale verso questa classe di composti, ma gli scarsi risultati ottenuti non hanno portato a importanti sviluppi.

A causa della loro instabilità, i polisilazani sono infatti complessi sia da sintetizzare che da studiare, in quanto necessitano di atmosfere inerti per preservarli dalla degradazione; per questi motivi, non hanno finora avuto lo stesso successo accademico e commerciale di composti analoghi come i silossani (in cui l'ossigeno sostituisce l'azoto).

Tuttavia, negli ultimi anni, l'utilizzo di tali precursori per l'ottenimento di Si₃N₄ e silice altamente pura ne ha decretato un crescente successo, rendendo disponibili vari composti polisilazanici e policarbosilazanici sul mercato; alcuni esempi sono il PVSZ (polivinilsilazano), PUMVS (poliureametilvinilsilazano), PHPS (peridropolisilazano).

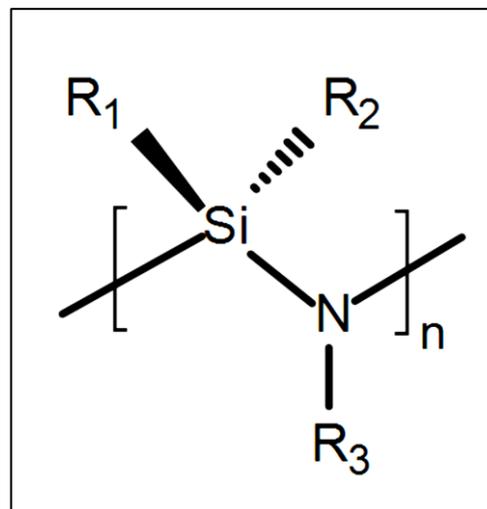


Figura 6 Rappresentazione schematica polisilazano

4.2 Sintesi di polisilazani

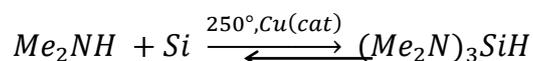
La sintesi di composti silazani può avvenire in diversi modi, ognuno dei quali influenza la struttura e composizione chimica del prodotto finale:

- Ammonolisi di clorosilani:



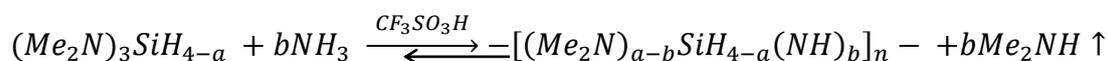
L'amminosilano, in presenza di acidi forti o ulteriore ammoniaca, in seguito polimerizza per dare origine a polisilazani non sostituiti. Un inconveniente di tale processo sono i sottoprodotti della reazione diretta tra il clorosilano e l'ammoniaca, ovvero composti contenenti una o più unità alogene: tali prodotti andranno rimossi, e data l'elevata percentuale di impurità trovate questo meccanismo non viene usato in ambito industriale, dove si preferisce utilizzare reazioni a più step.

- Reazioni a più step: il primo passaggio prevede la preparazione di un amminosilano variamente sostituito; prendendo ad esempio la produzione di dimetilamminosilano, la reazione sarebbe:



il prodotto di reazione è un olio denso, contenente tris(dimetilammino)silano (in percentuali superiori all'85%), bis(dimetilammino)silano (3-5%) e tetrakis(dimetilammino)silano (10-12%), che non devono essere necessariamente rimossi dall'ambiente di reazione in quanto utili alla preparazione del polisilazano. Prima della reazione è opportuno un trattamento del silicio tramite macinazione a polvere in presenza di rame: questo porta alla formazione di cluster di *copper activated silicon*, dimostratisi particolarmente attivi nei confronti delle ammine; per l'ottenimento di tali cluster sono possibili, in alternativa, la fusione a $T > 1200^\circ C$ e successiva macinazione o la reazione diretta tra silicio e $CuCl_2$ a $T > 300^\circ C$, per favorire la decomposizione del cloruro. E' utile incorporare all'interno del *copper activated silicon* dei promotori come $ZnCO_3$ in quantità minori del 1%.

Il secondo passaggio consiste nella transamminazione degli amminosilani, secondo la reazione:



Con n relativamente piccolo, dovuto alla iniziale formazione di oligomeri polisilazanici. Utilizzando ammine di basso peso molecolare al posto dell'ammoniaca, è possibile introdurre ulteriori gruppi sostitutivi all'interno dello scheletro del polisilazano; inoltre, il fatto che $a - b$ non sia necessariamente uguale a 0 permette di ottenere polisilazani variamente sostituiti, portando a prodotti finale con proprietà diverse.

La pressione parziale di ammoniaca/ammina o la loro concentrazione nell'ambiente di reazione svolge un ruolo fondamentale nel processo, insieme all'ambiente di reazione, generalmente costituito da toluene.

I vantaggi di questo tipo di reazione derivano dall'utilizzo di precursori non alogenati, pertanto molto meno pericolosi e difficili da maneggiare; inoltre, la possibilità di ottenere polisilazani N-sostituiti consente di produrre composti dalle diverse proprietà, utilizzabili per applicazioni particolari (*tailored synthesis*).

5. Il peridropolisilazano^[10]

5.1 Generalità

Il peridropolisilazano (PHPS), appartenente alla famiglia dei polisilazani, è un polimero costituito solamente da silicio, azoto e idrogeno.

La sua struttura è descrivibile come un reticolo tridimensionale, in cui gli atomi di silicio sono collegati tra loro tramite ponti ad azoto.

La sintesi del PHPS risale al 1921, per opera di Stock e Somieski, che attraverso la reazione del diclorosilano con ammoniaca liquida in benzene ottengono un olio viscoso, formato da oligomeri di peso molecolare medio di circa 350 g/mol.

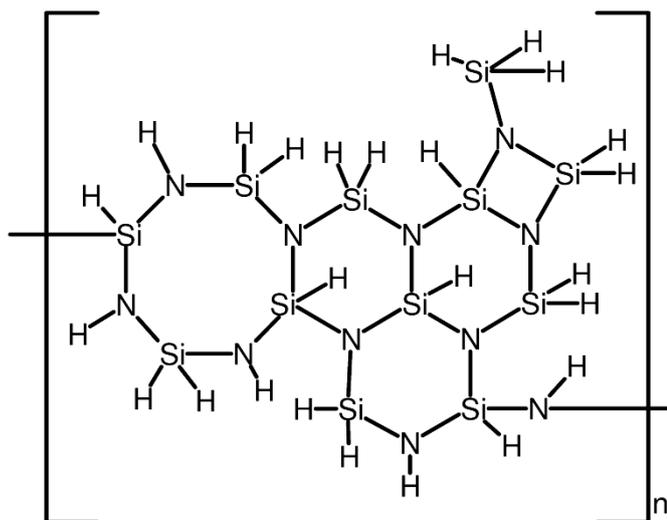


Figura 7 Rappresentazione schematica PHPS

Negli anni '80 Seyfert perfeziona la sintesi, facendola avvenire in solventi polari (dietilere, diclorometano), velocizzando la formazione del PHPS e ottenendo pesi molecolari medi di 600g/mol; il prodotto così ottenuto, in condizioni ambientali degrada abbastanza velocemente (3 giorni) per dare un solido amorfo simile al vetro.

A causa di questi problemi di instabilità il PHPS deve quindi essere tenuto in atmosfera inerte (azoto o argon) e a temperature basse (minori di 30°C), per evitare i processi di degradazione qualora dovesse essere conservato per tempi lunghi.

La reazione di sintesi oggi in uso è stata studiata negli anni '90 dal gruppo di Funayama, e utilizza come solvente la piridina.

5.2 Sintesi del PHPS

La prima sintesi, elaborata da Stock e Somieski, è stata in seguito ottimizzata al fine di ottenere prodotti di maggior purezza e rendimenti più elevati:

- Anni '80: partendo da diclorosilano e ammoniaca, vengono utilizzati solventi organici polari, come diclorometano o dietilere, in modo da velocizzare il processo di formazione del PHPS.

- Anni '90: nasce la sintesi utilizzata tutt'oggi; essa prevede l'utilizzo di piridina, che reagendo col diclorosilano forma un addotto stabile che rimane in sospensione; facendo in seguito gorgogliare ammoniaca nell'ambiente di reazione, si forma il PHPS. Essendo quest'ultimo solubile in piridina, è possibile separarlo facilmente dal solvente mediante distillazione in atmosfera inerte, mentre il cloruro di ammonio che si forma precipita e viene in seguito filtrato.

Con questo processo di sintesi, si ottengono oligomeri molto più pesanti di quelli ottenuti con la reazione diretta, raggiungendo pesi molecolari medi di circa 1300 g/mol.

La reazione può essere così schematizzata:



mentre il meccanismo è quello rappresentato in figura:

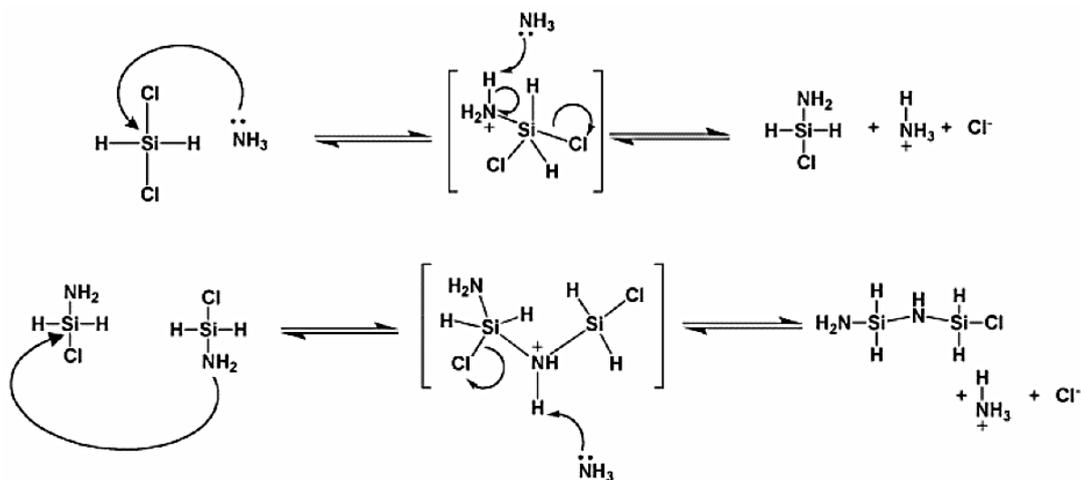
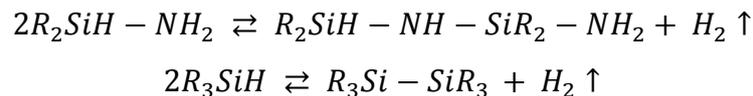


Figura 8 Polimerizzazione del PHPS

Dallo schema si nota come l'atomo di silicio subisca un attacco nucleofilo da parte dell'ammoniaca, che porta alla sostituzione di un atomo di cloro con il gruppo $-\text{NH}_3^+$; successivamente, una seconda molecola di ammoniaca sequestra uno dei protoni del gruppo $-\text{NH}_3^+$, che manifesta un comportamento acido; lo ione ammonio formatosi si lega quindi al cloro, precipitando.

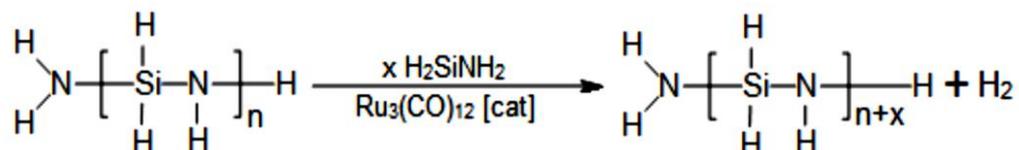
Si instaura un processo a catena, che prosegue finché il prodotto non raggiunge le dimensioni di un oligomero stabile; l'oligomerizzazione può poi procedere sia sull'atomo di silicio, con formazione di prodotti lineari, che per attacco di $-NH_2$ su un altro $-NH_2$, con reazioni di condensazione che portano a prodotti ramificati e ammoniaci.

Gli oligomeri, in seguito, formano sistemi polimerici ad alto peso molecolare attraverso reazioni di *cross-linking*. La reazione più importante in questo processo è la *dehydrocoupling*:



Essa consiste in una polimerizzazione con rilascio di idrogeno e a temperatura ambiente avviene spontaneamente, anche se con velocità basse; per ottimizzare la velocità di produzione, è quindi necessario operare a temperature maggiori o utilizzare specie in grado di ridurre i tempi di reazione.

È stato scoperto che diverse specie chimiche agiscono da catalizzatori, portando a risultati differenti: ad esempio, un trattamento con basi forti porta alla formazione di sistemi ciclici a due, tre quattro unità silazaniche, che continuano poi a polimerizzare come visto precedentemente; trattamenti con catalizzatori metallici come Pd o Ru portano invece alla formazione di polimeri lineari, secondo la reazione:



La funzione del catalizzatore è quella di legarsi all'atomo di Si per aumentarne la tendenza a subire attacco nucleofilo da parte del gruppo $-NH_2$. La reazione prosegue con evoluzione di idrogeno.

Un modo per favorire il *cross-linking* dei polisilazani è l'aggiunta di un iniziatore radicalico come un perossido o l'esposizione a raggi UV, anche di lieve energia.

Per ottenere prodotti massivi è indispensabile catalizzare le reazioni di *cross-linking* (*bulk ceramics*), mentre diventa meno importante per la sintesi di film sottili, in cui è sufficiente l'allontanamento dal solvente.

5.3 Conversione del PHPS a silice ^[11]

Il motivo che ha determinato negli ultimi anni un crescente interesse verso i polisilazani è la possibilità di utilizzarli come precursori per ottenere silice altamente pura.

Come accennato in precedenza, il legame Si-O è energeticamente favorito rispetto al legame Si-N e in presenza di umidità la reazione di idrolisi che porta alla formazioni di silice avviene spontaneamente.

Il PHPS, in particolare, ha dimostrato una buona applicabilità nella deposizione di film sottili: è solubile in molti solventi organici (benzene, toluene, piridina, alcoli ecc.), la conversione a silice avviene rapidamente e presenta ottime proprietà di adesione grazie all'elevata reattività, che permette di formare legami tra *coating* e substrato. Questo precursore risulta quindi un ottimo candidato per l'incremento delle prestazioni di componenti metallici, soprattutto per quanto riguarda la resistenza alla corrosione.

Per velocizzare la conversione a silice, che in condizioni standard procede con relativa lentezza, sono state tentati diversi approcci: inizialmente, analogamente ai processi sol-gel, sono stati effettuati trattamenti termici (tra i 300 e i 450°C) ma non si sono dimostrati efficaci nel caso di depositi su metalli, a causa dell'elevata differenza tra i coefficienti di dilatazione di *coating* e substrato. Attraverso successive ricerche di processi attuabili a temperatura ambiente, si sono scoperti meccanismi catalitici legati al pH: prove di immersione in soluzioni acide a basiche non si sono dimostrate interessanti, mentre l'esposizione a vapori di tali soluzioni hanno velocizzato la conversione, con effetti maggiori all'aumentare del pH.

Tale effetto catalitico è dovuto all'azione degli ioni ossidrile contenuti nei vapori basici, che eseguono attacchi nucleofili sull'atomo di silicio, mentre gli ioni osonio dei vapori acidi effettuano attacchi elettrofilici sugli atomi di azoto.

Nel processo di conversione del PHPS a silice, i migliori risultati si sono ottenuti utilizzando ammoniaca, grazie alla sua elevata pressione di vapore, che in studi precedenti ha portato ad un'accettabile conversione dopo 6 ore di esposizione: il contenuto di azoto atomico è sceso da valori di circa 30% allo 0,5% ad indicare che non si ottiene un *coating* esattamente identico al vetro di silice come purezza (contiene ancora delle piccole quantità di azoto) ma il risultato è comunque soddisfacente.

Il meccanismo di conversione è rappresentato in figura:

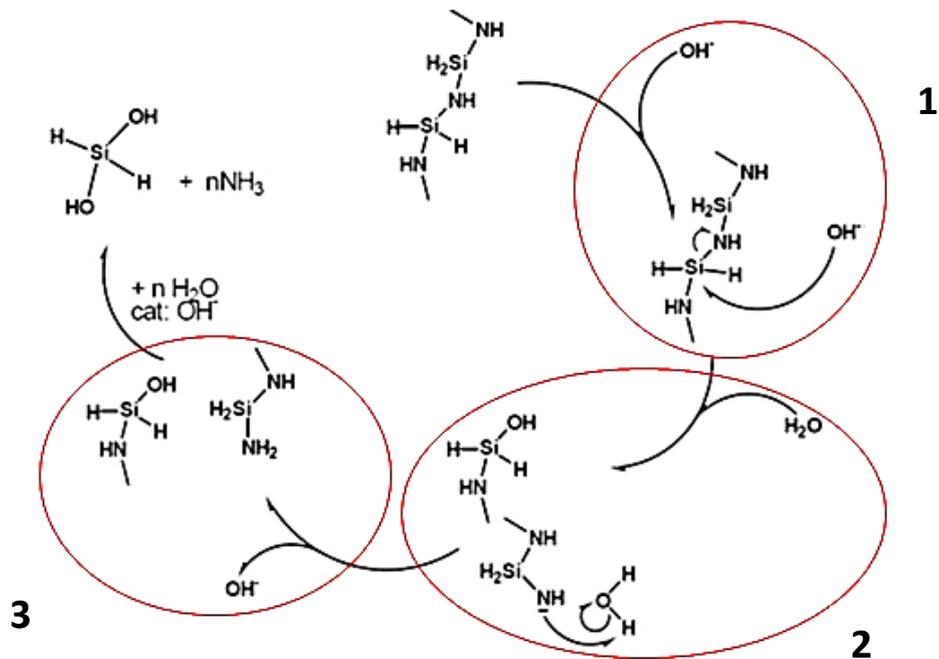


Figura 9 Conversione del PHPS a silice

- 1- Attacco nucleofilo degli ioni OH⁻ sul centro di reazione, che rompe il legame Si-NH;
- 2- L'atomo di azoto rimasto legato al Si sequestra un protone da una molecola d'acqua;
- 3- Si riforma lo ione OH⁻, e l'atomo di azoto si stabilizza come gruppo-NH₂.

Tale processo continua fino alla completa idrolisi di tutti i legami Si-N, portando alla formazione di gruppi ossidrilici legati al silicio, molto reattivi verso le reazioni di polimerizzazione che portano alla formazione di SiO₂.

6. Strumenti e tecniche di indagine utilizzati

Nel lavoro di tesi sono state utilizzate diverse tecniche di caratterizzazione, allo scopo di analizzare vari aspetti relativi al *coating* deposto sui campioni.

Attraverso il microscopio elettronico sono stati indagati lo spessore del film e le modalità di rivestimento. Con la tecnica XPS è stata determinata la composizione chimica del *coating*, oltre a verificare la copertura del substrato. Lo spettrofotometro IR è stato impiegato per confermare la conversione del precursore a silice.

Per accertare una miglior resistenza a corrosione in seguito all'applicazione del film, sono state realizzate analisi elettrochimiche. Infine, sono state eseguite prove di angolo di contatto dinamico per misurare la bagnabilità del film e test di *nanoscratch* per stimarne alcune proprietà meccaniche.

6.1 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ^[12]

6.1.1 Introduzione

Nelle analisi mediante spettroscopia fotoelettronica viene misurata l'energia cinetica degli elettroni emessi da un campione investito da una radiazione di energia $h\nu$ conosciuta; partendo dal valore di quest'ultima, misurando l'energia cinetica degli elettroni emessi è possibile calcolare l'energia di legame elettrone-atomo, che essendo legata alle caratteristiche del materiale analizzato ne consente l'identificazione.

L'elevata sensibilità, insieme alla possibilità di effettuare analisi sia chimiche che quantitative (con precisione tra il 5 e il 10%), hanno reso l'XPS una delle tecniche più diffuse per quanto riguarda l'analisi superficiale.

I campioni possono essere gassosi, liquidi o solidi e la profondità dell'analisi di superficie può variare dai primi 2 strati atomici ai 15-20, mentre l'estensione superficiale varia tra $70 \mu\text{m}^2$ e 1cm^2 .

6.1.2 Principi di base

L'effetto fotoelettrico, scoperto nella seconda metà del XIX secolo, è stato applicato tecnologicamente solo a partire dagli anni '60.

Un fotone con energia sufficientemente elevata può ionizzare un atomo, producendo l'emissione di un elettrone:

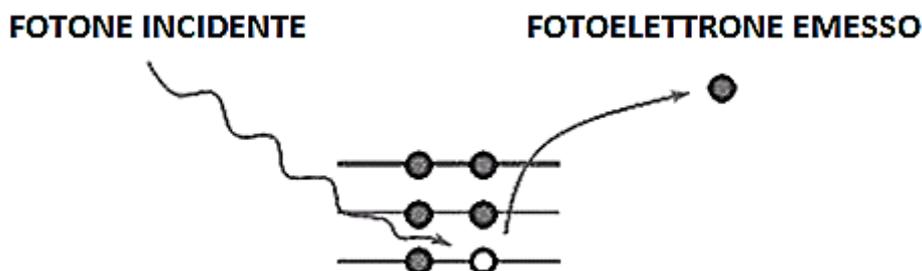


Figura 10 Effetto fotoelettrico

L'energia cinetica (KE) di tale elettrone, detto fotoelettrone, è legata all'energia del fotone incidente ($h\nu$) secondo la legge dell'effetto fotoelettrico formulata da Einstein:

$$KE = h\nu - BE$$

BE è l'energia di legame tra elettrone e atomo.

L'intera spettroscopia fotoelettrica si basa su tale legge, in quanto se $h\nu$ è nota, misurando KE si risale direttamente a BE.

I livelli energetici degli elettroni in un atomo possono essere divisi in due categorie: *core levels*, strettamente ancorati al nucleo, e *valence levels* (livelli di valenza), debolmente legati. I livelli di valenza sono gli unici che interagiscono con i medesimi di altri atomi per formare legami chimici; gli elettroni dei *core levels*, invece, possiedono energie che sono pressochè indipendenti dalla specie a cui l'atomo è legato, non essendo coinvolti nei processi chimici.

La determinazione delle BE dei *core levels* consente quindi l'identificazione univoca di tutti gli elementi della tavola periodica, eccetto H e He, perchè privi di *core levels*.

6.1.3 Spettri XPS

Gli spettri XPS sono grafici in cui in ordinata viene rappresentano il numero di elettroni rilevati e in ascissa l'energia di legame tra elettrone e atomo. In tali spettri, le diverse specie

atomiche possiedono picchi caratteristici che dipendono dall'energia di legame e consentono l'immediata identificazione della specie analizzata.

Applicando la relazione dell'effetto fotoelettrico, è possibile sostituire la scala BE con una scala KE, ottenendo una determinazione sperimentale diretta dei livelli energetici elettronici nell'atomo considerato.

Il numero di picchi nello spettro corrisponde al numero di livelli energetici occupati dagli elettroni con energie di legame minori dell'energia dei raggi X utilizzati; la posizione, invece, determina le BE degli elettroni negli orbitali e identifica l'atomo interessato, mentre l'intensità dipende dal numero di atomi presenti e dalla probabilità di fotoemissione dell'orbitale (σ); essa inoltre varia, per un dato orbitale in atomi diversi, a seconda dell'energia dei raggi X utilizzati.

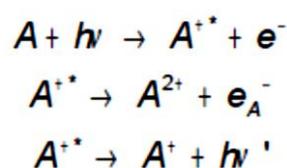
Sebbene la BE dei *core levels* sia approssimativamente costante considerando lo stesso atomo in diversi stati chimici, essa non lo è esattamente; i picchi possono quindi andare incontro a fenomeni di *chemical shift*, ovvero di un loro spostamento (solitamente da 1 a diversi eV) in base allo stato di ossidazione dell'elemento a cui appartengono rendendo possibile, oltre all'identificazione della specie atomica, la determinazione dello stato chimico di tale specie.

Analisi quantitative, relative alla concentrazione degli atomi, richiedono la misura dell'intensità dei relativi picchi e la conoscenza di σ , prestando attenzione ad eventuali artefatti sperimentali che potrebbero alterare le intensità.

6.1.4 Elettroni Auger

Mentre il fotoelettrone lascia l'atomo, gli altri elettroni reagiscono a causa della vacanza creatasi; questo provoca un fenomeno chiamato *final state effect*, che spesso porta a curve addizionali nello spettro XPS, alcune delle quali si rivelano estremamente utili.

Quando il processo di fotoemissione è terminato, la vacanza creata può eventualmente venire occupata da un elettrone appartenente ad un altro orbitale, con conseguente rilascio di energia; se tale energia è sufficiente a espellere un altro elettrone, avviene un fenomeno chiamato emissione di elettroni Auger, schematizzabile in tal modo:



La KE dell'elettrone Auger è caratteristica dei livelli energetici degli atomi coinvolti, consentendo un'identificazione diretta dell'elemento, ed è indipendente dall'energia dei raggi X utilizzati: non è quindi necessario utilizzare raggi monocromatici per effettuare una spettroscopia con elettroni Auger.

Un altro aspetto utile consiste nel fatto che nelle analisi XPS gli eventuali picchi Auger sono sovrapposti allo spettro, e possono fungere da ulteriore risorsa per l'analisi degli elementi; infine, i *chemical shift* dei picchi Auger permettono l'identificazione dello stato chimico in casi in cui non è possibile farlo mediante i *core levels* dell'analisi XPS tradizionale.

6.1.5 Sensibilità superficiale

Gli elettroni possono percorrere solo brevi distanze attraverso il solido prima di perdere la loro energia mediante collisioni con gli atomi; questo processo di *scattering* anelastico, fig.5a, è il motivo della sensibilità superficiale dell'XPS.

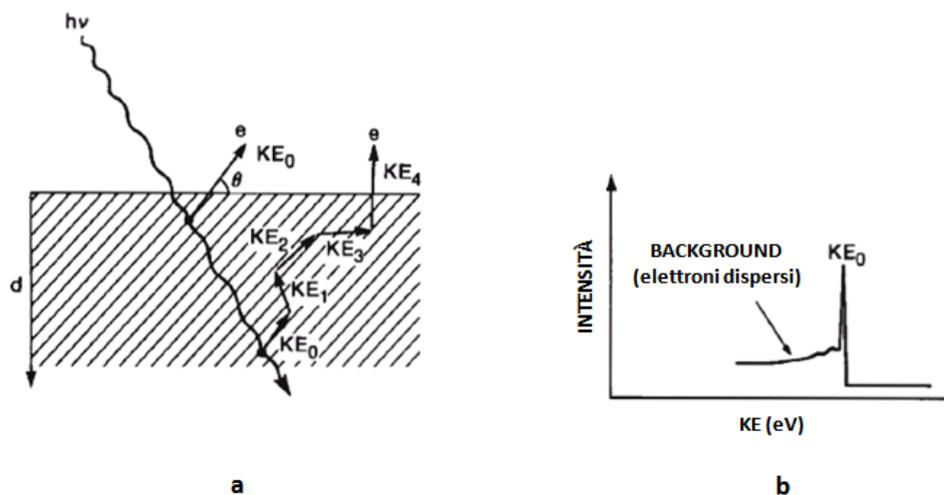


Figura 11 (a) Schema di scattering elettronico anelastico che si verifica quando un fotoelettrone, energia iniziale KE_0 , prova a uscire dal solido, partendo da diverse profondità ($KE_4 < KE_3 < KE_2 < KE_1 < KE_0$). (b) distribuzione dell'energia cinetica KE (spettro elettronico) ottenuto grazie a scattering anelastico in (a). notare che il picco, E_0 , deriva principalmente dalla regione superficiale, e lo sfondo (*background*), è formato dagli elettroni diffusi a minore energia, dal bulk.

I fotoelettroni emessi da atomi molto vicini alla superficie fuoriescono senza subire fenomeni di *scattering* e appaiono nei picchi XPS; gli elettroni emessi in profondità hanno invece possibilità ridotte di fuggire liberamente e la maggior parte di essi finisce in secondo piano nello spettro, avendo minori KE. Quindi, le informazioni relative ai picchi derivano

principalmente da atomi superficiali, mentre quelle relative al fondo derivano principalmente dal bulk.

Da notare infine che la profondità superficiale analizzabile varia fortemente a seconda dei picchi considerati e dal materiale coinvolto.

6.1.6 Apparato strumentale

Uno schema dello spettrometro XPS può essere visualizzato in figura:

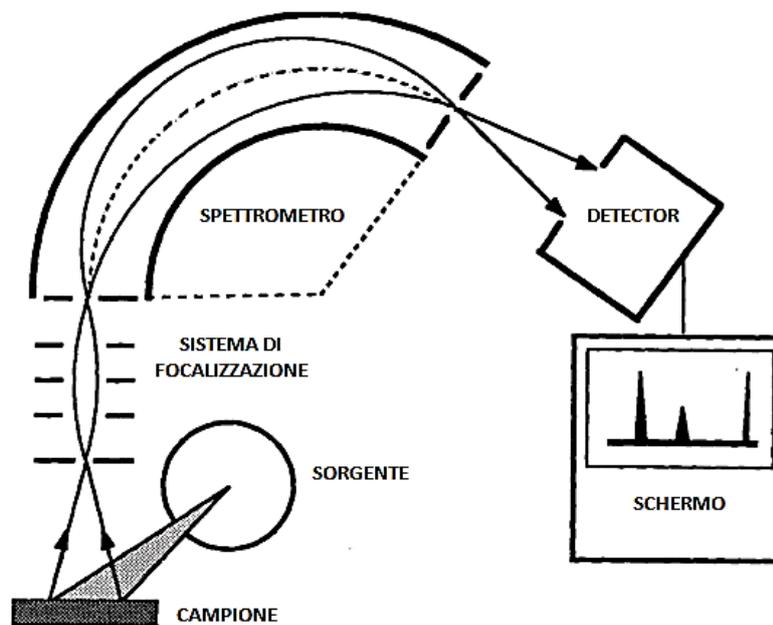


Figura 12 Apparato strumentale XPS

La sorgente di raggi X è solitamente costituita da anodi rivestiti in Al o Mg, bombardati da elettroni provenienti da radiazione delle linee $Al\alpha$ o $Mg\alpha$ (con energia di 1486.6 eV e 1256.6 eV) ad un voltaggio compreso tra 10 e 15 kV.

I raggi X coprono un'area relativamente vasta (1 cm^2); per incrementare la risoluzione, vengono utilizzati monocromatori in modo che solo radiazioni di determinate lunghezze d'onda colpiscano il campione.

Lo spettro viene ottenuto variando il voltaggio sulle lenti e l'analizzatore, in modo da indirizzare la traiettoria degli elettroni emessi dal campione verso lo spettrometro; tale traiettoria viene curvata da un campo elettrostatico e il raggio di curvatura dipende dall'energia cinetica degli elettroni emessi e dall'intensità del campo; variando quest'ultima, vengono inoltre focalizzati sul rivelatore elettroni con energie cinetiche diverse.

Il rivelatore è solitamente costituito da un moltiplicatore di elettroni, ovvero un sistema che moltiplica l'effetto della carica incidente, grazie all'effetto dell'emissione secondaria. Un sistema elettronico raccoglie quindi dati in uscita dal detector e permette di visualizzare il grafico.

Gli spettrometri solitamente possono raggiungere condizioni di vuoto spinto, superiore a 10^{-9} torr; la necessità dell'alto vuoto, che aumenta considerevolmente i costi, risiede nel fatto che i campioni si contaminerebbero rapidamente all'aria o in basso vuoto, e si avrebbero fenomeni di dispersione o attenuazione del fascio di elettroni.

6.2 Spettroscopia infrarossa (IR) ^{[12][5]}

6.2.1 Introduzione

La spettroscopia infrarossa (IR) è lo studio delle interazioni tra luce infrarossa, di lunghezza d'onda λ compresa tra 700 nm e 1 mm, e materia. Essendo una delle poche tecniche che consentono di ottenere informazioni relative ai legami chimici in un materiale, è particolarmente utile per analisi non distruttive di film sottili.

Le tecniche di caratterizzazione a raggi infrarossi sono molto sensibili al tipo di legame chimico: ad esempio, il legame C-S spesso non produce segnali abbastanza intensi da essere rilevati, mentre i legami Si-O sono solitamente facilmente rilevabili.

Tale metodo viene utilizzato per svolgere analisi sia qualitative che quantitative (con precisione attorno al 5%), anche se l'uso più comune consiste nell'identificazione di molecole organiche, i cui spettri sono facilmente e univocamente riconoscibili.

Nelle analisi vengono determinate le variazioni di intensità di un fascio di radiazione infrarossa in funzione della lunghezza d'onda o numero d'onda dopo l'interazione con il campione, ottenendo quello che viene chiamato spettro.

Con l'avvento dello spettrofotometro a trasformata di Fourier (FTIR) l'applicazione delle analisi a raggi infrarossi ha avuto un grande sviluppo, specialmente nel settore delle analisi quantitative. Oggigiorno esperimenti di microanalisi, chimica di superficie e film ultra-sottili vengono eseguiti ordinariamente; lo stesso vale per analisi di interfacce, se le caratteristiche dello strato esterno sono adatte.

Possono essere analizzati vari tipi di sostanze (liquidi, gas, polveri, polimeri...) e i dati ottenibili da uno spettro (ovvero posizione dei picchi, intensità, larghezza e forma)

permettono di rilevare la presenza di diversi gruppi funzionali e, quindi, determinare la natura chimica di una sostanza; inoltre, dato che ciascuna sostanza genera uno spettro caratteristico, è possibile identificare in modo certo i composti dei quali sia già noto lo spettro IR.

6.2.2 Principi di base

La spettroscopia IR si basa sulla capacità degli atomi, legati tramite legami covalenti, di oscillare come due sfere collegate da una molla; i legami possono tendersi, contrarsi e piegarsi (*stretch*, *contract*, *bend*). L'assorbimento di luce infrarossa da parte di una molecola provoca un aumento della vibrazione degli atomi componenti, facendola passare dallo stato fondamentale allo stato vibrazionale eccitato:

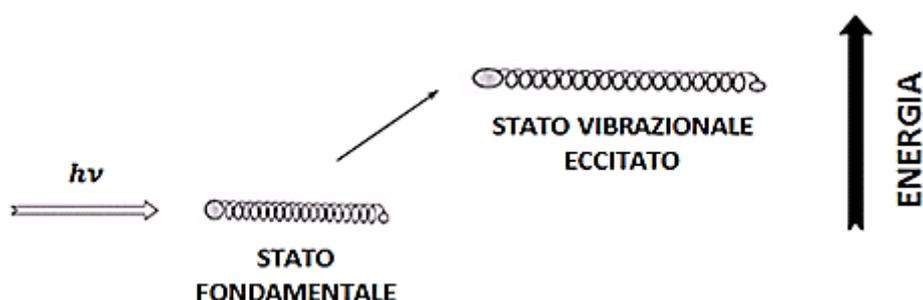


Figura 13 Assorbimento di luce infrarossa

La differenza energetica tra tali stati determina la lunghezza d'onda di assorbimento, la cui posizione nello spettro dipende fondamentalmente da due fattori: massa degli atomi legati e rigidità del legame. Quindi, diversi tipi di legame assorbono la radiazione a lunghezze d'onda diverse e caratteristiche.

Il moto vibrazionale causato dall'assorbimento di raggi infrarossi è assai complesso, ma fortunatamente può essere diviso in un certo numero di vibrazioni fondamentali chiamate *modi normali*. Tutti i sistemi meccanici possiedono modi normali, e vibrano a frequenze specifiche; molecole diverse vibrano a frequenze diverse a causa della loro differente struttura: questo è il motivo per cui possono essere distinte utilizzando la spettroscopia IR.

I possibili moti vibrazionali sono due: stiramento del legame (*stretching*) e deformazione dell'angolo di legame (*bending*). Lo stiramento consiste in una variazione periodica della distanza interatomica e può essere simmetrico o asimmetrico, a seconda che gli atomi si avvicinino (o allontanino) contemporaneamente o no. Anche la deformazione può essere

simmetrica o asimmetrica e può avvenire nel piano in cui giace l'angolo di legame o fuori da tale piano: la deformazione simmetrica nel piano è chiamata apertura(o chiusura) a forbice (*scissoring*), mentre quella asimmetrica è chiamata oscillazione (*rocking*); la deformazione simmetrica fuori dal piano è detta torsione (*twisting*) mentre quella asimmetrica fuori dal piano è chiamata agitazione (*wagging*).

È semplice calcolare il numero totale di modi normali per una molecola, da cui il numero totale di vibrazioni che essa possiede:

TIPO DI MOLECOLA	MODI NORMALI	MODI NORMALI IN MOLECOLA FARMATA DA TRE ATOMI
Lineare	$3N-5$	4
Non lineare	$3N-6$	3

N è il numero di atomi per molecola.

Quando una molecola assorbe luce infrarossa e comincia a vibrare, dà vita a un picco nello spettro infrarosso al numero d'onda della luce assorbita. Per caratterizzare uno spettro infrarosso, lo si contrassegna con il gruppo funzionale e il tipo di vibrazione fondamentale a cui la molecola è stata sottoposta quando ha assorbito la luce a quel numero d'onda.

6.2.3 Apparato strumentale

Lo strumento utilizzato per ottenere uno spettro nell'infrarosso è lo spettrofotometro IR, in cui la luce della sorgente viene divisa in due raggi: il raggio di riferimento e quello che attraversa il campione; viene inoltre utilizzato un monocromatore, che scompone la luce della sorgente nelle diverse lunghezze d'onda (ottenendo luce monocromatica). Un rivelatore misura infine la differenza di intensità dei due raggi per ogni lunghezza d'onda.

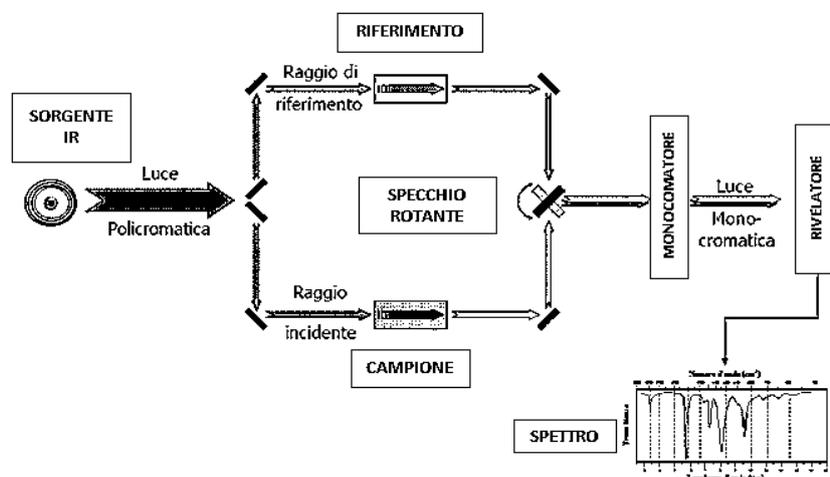


Figura 14 Apparato strumentale IR

La strumentazione più moderna è costituita dallo spettrofotometro a trasformata di Fourier (FTIR), in cui viene utilizzato un interferometro di Michelson, in grado di produrre interferenze alle frequenze dell'infrarosso. In tale interferometro, la radiazione IR prodotta da una sorgente laser viene divisa in due raggi tramite uno specchio semitrasparente, detto *splitter*; i due raggi, attraverso un sistema costituito da altri due specchi (uno statico, l'altro mobile) vengono successivamente ricombinati tra loro per generare un raggio modulato (interferogramma), caratterizzato da intensità variabile nel tempo $I(t)$ a causa del fenomeno dell'interferenza.

Nello strumento, l'intensità $I(x)$ del raggio modulato prodotto dall'interferometro modificata nel passaggio attraverso il campione viene digitalizzata; l'interferogramma $I_d(x)$ così ottenuto, che è funzione del tempo, viene sottoposto a trasformata di Fourier, che fornisce lo spettro IR del campione, a sua volta funzione della frequenza.

Con la strumentazione FTIR si ottengono spettri con un rapporto segnale/rumore molto minore rispetto a quello fornito dagli spettrofotometri IR tradizionali; ciò costituisce un vantaggio che ha portato ad una rapida diffusione di questa tecnica.

6.2.4 Attenuated total reflectance (ATR)

L'ATR è una tecnica di campionamento applicabile alla spettroscopia IR, che rende possibile lo studio di campioni solidi, liquidi o gassosi senza particolari preparazioni.

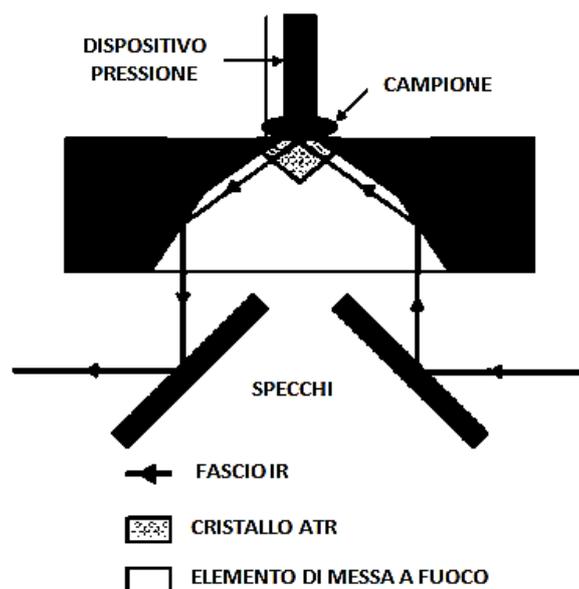


Figura 15 Apparato strumentale ATR

Essa sfrutta un meccanismo di riflessione interna che produce quella che viene chiamata onda evanescente: un fascio di luce infrarossa passa attraverso un opportuno cristallo in modo da essere riflesso dalla superficie interna in contatto con il campione; questa riflessione genera l'onda evanescente, che in seguito si espande nel campione. La profondità di penetrazione è tipicamente tra 0.5 e 2 μm (il valore esatto è determinato dalla lunghezza d'onda della luce utilizzata, dall'angolo di incidenza e dall'indice di riflessione del cristallo e del mezzo sondato); il numero di riflessioni può variare a seconda dell'angolo di incidenza.

Il fascio in uscita dal cristallo viene quindi rilevato da un detector. I più moderni spettrometri possono essere equipaggiati per caratterizzare i campioni in modalità ATR semplicemente montando l'accessorio nello spettrometro. L'accessibilità del sistema ATR-FTIR ha portato a un suo grande utilizzo dalla comunità scientifica.

L'effetto d'onda evanescente funziona solo se il cristallo è costituito da un materiale ottico con un maggiore indice di rifrazione del campione da studiare; siccome essa risulta maggiormente efficace se a stretto contatto con il campione, quest'ultimo viene solitamente fissato al cristallo, onde evitare che l'aria intrappolata funga da mezzo attraverso cui viaggia l'onda evanescente, distorcendo così il risultato.

Tipici materiali per i cristalli ATR sono germanio, KRS-5 e seleniuro di zinco, mentre il silicio è ideale da usare nella regione del lontano infrarosso (*far-IR*). Le eccellenti proprietà meccaniche del diamante lo rendono un materiale ideale per ATR, in particolare per lo studio di solidi molto duri, ma è molto più costoso e quindi meno diffuso. La forma del cristallo dipende dal tipo di spettrometro e dalla natura del campione; con spettrometri dispersivi, solitamente è una lastra rettangolare con bordi smussati. Nell'FTIR, cristalli cilindrici sono utilizzati con campioni liquidi.

6.2.5 Spettro infrarosso

Uno spettro infrarosso è un diagramma in cui viene rappresentato l'andamento dell'intensità della radiazione infrarossa in funzione del numero d'onda. Comunemente, gli spettri vengono ottenuti per numeri d'onda compresi nell'intervallo $4000\div 400\text{ cm}^{-1}$, ovvero in quella che viene chiamata zona del medio infrarosso.

Nell'asse delle ordinate vengono invece rappresentate l'assorbanza o la trasmittanza.

L'assorbanza (A) è un valore adimensionale ed è definita come:

$$A = \log(I_0/I)$$

I è l'intensità della luce misurata con il campione nel fascio infrarosso (spettro del campione), I_0 è l'intensità della luce misurata senza campione nel fascio infrarosso (spettro di fondo). La grandezza di I_0 è utile per determinare il contributo dello spettrometro e dell'ambiente allo spettro; il parametro I contiene infatti informazioni relative al campione, allo strumento e all'ambiente. Considerando invece il rapporto I_0/I , i contributi di strumento e ambiente vengono cancellati, mantenendo solo lo spettro del campione.

Nell'asse Y di uno spettro infrarosso può anche essere rappresentata la trasmittanza (T), un valore percentuale definito come:

$$T = I/I_0$$

In cui I è l'intensità della luce con il campione nel fascio infrarosso e I_0 è l'intensità della luce senza campione nel fascio infrarosso.

È possibile ottenere una relazione tra assorbanza e trasmittanza:

$$A = \log(1/T)$$

Nelle analisi degli spettri, vengono esaminate tre caratteristiche: posizione dei picchi, intensità dei picchi e larghezza dei picchi.

Nel caso di spettri utilizzati per analisi quantitative, i risultati devono essere espressi in assorbanza; questo perché secondo la legge di Lambert-Beer, l'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione, che può quindi essere determinata dall'intensità dei picchi; ciò non vale nel caso della trasmittanza.

Nell'interpretazione di uno spettro per analisi qualitative, invece, si è interessati solamente alle posizioni, alle intensità relative e alle larghezze dei picchi caratteristici; in tali casi, l'espressione dei risultati dipende dalle preferenze.

Per quanto riguarda la larghezza dei picchi, essa è funzione dell'omogeneità del legame chimico. Fattori come difetti e distorsioni dei legami causano variazioni nella loro forza, che a loro volta provocano piccole variazioni nella posizione dei picchi. Come risultato finale si ottiene un ampliamento della banda di assorbimento.

6.3 Angolo di contatto dinamico ^[5]

6.3.1 Introduzione

La tensione superficiale è il risultato diretto dello squilibrio tra forze atomiche o molecolari che esiste tra due diverse fasi. Se si considera una molecola posta sulla superficie di un materiale, questa è attratta verso l'interno, dove può essere circondata da un campo uniforme di molecole contigue raggiungendo una condizione energeticamente più stabile. Di conseguenza, la superficie di un materiale possiede un'energia libera maggiore rispetto all'interno del corpo stesso: essa tende pertanto a rendere minima la propria area.

La tensione superficiale, o energia superficiale γ , è appunto definita come la quantità di energia libera osservata sulla superficie di un materiale. In un solido essa è direttamente correlata alla sua bagnabilità ed è un parametro utile nello studio delle interazioni tra superficie del solido e fluidi che vengono a contatto con esso.

Dal punto di vista termodinamico, la tensione superficiale di un solido è in relazione con l'angolo formato tra la superficie di una goccia di liquido immobile e quella del solido su cui essa appoggia e che ha come vertice il punto di intersezione di queste due fasi con la fase gassosa:

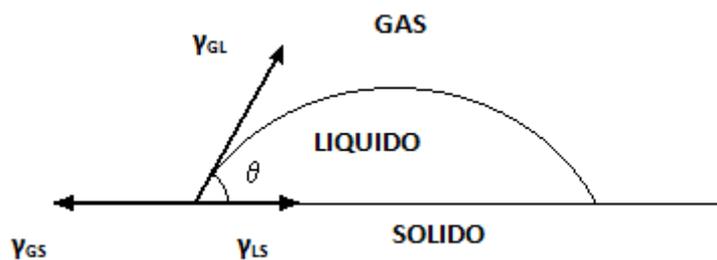


Figura 16 Angolo di contatto in condizioni di equilibrio

Tale angolo prende il nome di angolo di contatto e definisce la bagnabilità di una superficie; una goccia di liquido posta sulla superficie piana di un solido tenderà infatti ad allargarsi quando la superficie è bagnabile, oppure potrà assumere una forma sferica quando invece la superficie non è bagnabile.

In pratica, quando:

- $\theta = 0^\circ$, la superficie è completamente bagnabile (totale idrofilicità)
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$, la superficie è parzialmente bagnabile (idrofilicità)

- $\theta > 90^\circ$, la superficie è non bagnabile (idrofobicità)

All'equilibrio, la somma delle tensioni superficiali tra le fasi solida, liquida e gassosa dovrà essere nulla, come descritto dall'equazione di Young:

$$\gamma_{GS} - \gamma_{LS} - \gamma_{GL} \cos\theta = 0$$

Dove γ_{GS} , γ_{LS} e γ_{GL} sono le tensioni superficiali rispettivamente tra solido e gas, tra solido e liquido e tra liquido e gas. L'angolo di contatto θ è pertanto dato dalla relazione:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}}$$

L'angolo definito dalla relazione di Young è l'angolo di equilibrio termodinamico, e viene chiamato angolo di contatto di Young (θ_Y).

È opportuno precisare che in molte situazioni reali, come nel caso di superfici ruvide, l'angolo di contatto θ sperimentalmente osservato differisce da θ_Y , cioè non rispetta l'equazione di Young che definisce più precisamente l'angolo di contatto statico; in questa situazione, il liquido forma una goccia simmetrica sulla superficie del solido, con angolo di contatto costante in ogni punto di intersezione tra le tre fasi.

Diversamente, si parla di angolo di contatto dinamico se la goccia di liquido è in moto sulla superficie; in questo caso, l'angolo di contatto varia a seconda del punto di intersezione tra le fasi considerato rispetto alla direzione del moto: in particolare, è possibile individuare un angolo di contatto di avanzamento (θ_A), di valore maggiore, e un angolo di contatto di arretramento (θ_R), di valore minore.

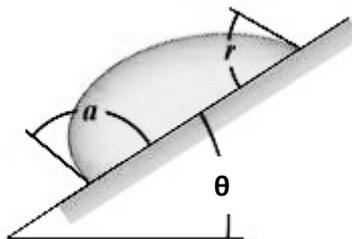


Figura 17 Angolo dinamico di arretramento e di avanzamento

La differenza tra questi due angoli ($\theta_A - \theta_R$) è chiamata isteresi di angolo di contatto.

Per simulare lo scivolamento su un piano inclinato ed eseguire la misura dinamica degli angoli di contatto, può essere utilizzata una tecnica in cui il volume di una goccia di acqua

deionizzata posta su un piano orizzontale viene fatto aumentare e diminuire per effetto dell'immissione e aspirazione di liquido.

Per una superficie solida ideale, morfologicamente e chimicamente omogenea, l'isteresi di contatto è uguale a zero e il valore di θ sperimentalmente osservato è uguale a θ_Y . Nel caso di superfici lisce, ma chimicamente eterogenee, il valore di θ sperimentalmente osservato non è più uguale a θ_Y ma può essere considerato una buona approssimazione. Infine, nel caso di superfici ruvide, i valori di θ sperimentalmente osservati sono generalmente privi di significato nei termini dell'equazione di Young. In particolare, questi valori di θ sono maggiori di quelli misurati su superfici equivalenti, ma lisce. Essi non riflettono dunque le proprietà chimiche della superficie, ma le sole proprietà morfologiche. In conclusione, la determinazione dell'isteresi di angolo di contatto è utile nell'indicare le eterogeneità presenti sulla superficie di un materiale.

La tecnica di misura dell'angolo di contatto è molto economica, facile da eseguire, realizzabile in qualsiasi laboratorio; essa fornisce una prima caratterizzazione di un materiale e costituisce un modo unico per intuire come una superficie potrà agire con l'ambiente esterno.

6.3.2 Apparato strumentale

La misura dell'angolo di contatto viene solitamente effettuata secondo due tecniche: la goniometria e la tensiometria.

Il metodo goniometrico consiste nell'osservazione di una goccia sessile di un liquido sulla superficie del materiale da analizzare. Dopo aver posizionato il campione sull'apposito porta campioni, viene riprodotto lo scorrimento per mezzo di una micropompa governata da un computer, che esegue una procedura ciclica in cui il volume della goccia viene fatto crescere e decrescere, immettendo e aspirando liquido.

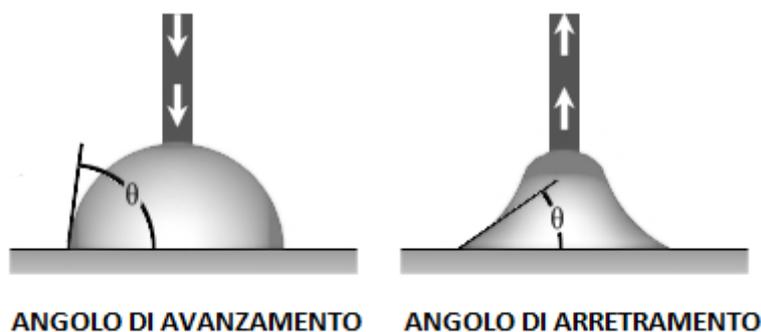


Figura 18 Simulazione del movimento di una goccia su un piano inclinato

In alternativa, l'osservazione può interessare una bolla d'aria prigioniera. Nella seguente figura è schematizzato il goniometro con i suoi elementi base: la sorgente luminosa, la siringa, la videocamera, il computer:

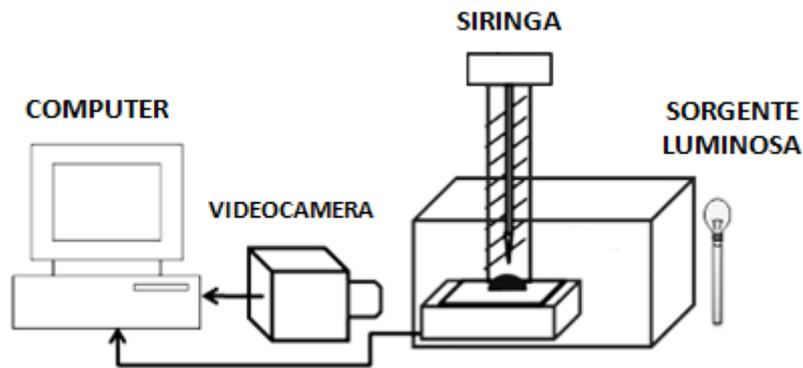


Figura 19 Strumentazione metodo goniometrico

L'utilizzo di un software permette una precisa analisi della forma della goccia e il calcolo della pendenza della tangente alla goccia sulla linea di interfaccia liquido/solido/vapore che costituisce l'angolo di contatto; ciò permette di rimuovere una possibile fonte di errore, rappresentato dall'incertezza nell'individuazione manuale di tale angolo.

Il metodo tensiometrico consiste invece nella misura della forza che agisce su un campione solido quando è portato a contatto con un liquido, che è legata a θ tramite la seguente equazione:

$$F = \lambda_{LV} P \cos\theta + W - F_A$$

Dove P è il perimetro del campione, W il suo peso, F_A la spinta di Archimede che subisce.

Tale misura può essere effettuata tramite un piatto di Wilhelmy o un cerchio di DuNouy.

6.4 Prove elettrochimiche ^[13]

6.4.1 Introduzione

Dato che la corrosione nei metalli è un processo elettrochimico, i test elettrochimici sono particolarmente utili per fornire valutazioni in termini quantitativi. Il processo corrosivo, come detto in precedenza, avviene tra la zona anodica e catodica del sistema di corrosione, risultando in una corrente elettrica nel metallo e in una corrente ionica nell'elettrolita all'interfaccia metallo-elettrolita; l'ammontare della corrente prodotta è una misura della reazione di ossidazione o riduzione, quindi fornisce informazioni riguardo l'entità del processo corrosivo.

Per questo tipo di analisi sono state sviluppate diverse tecniche, dalle quali è possibile ottenere il valore della velocità di corrosione, ovvero della quantità di metallo che viene corrosa in un determinato periodo. La determinazione di questo parametro è di estrema utilità in quanto anche se un processo corrosivo è termodinamicamente favorito, cinetiche molto lente possono renderlo di entità tecnologicamente non rilevante.

6.4.2 Misure di polarizzazione

Le misure di polarizzazione consistono nell'applicazione di un carico elettrico esterno. Le modalità di esecuzione sono distinte in base alla preimpostazione di un determinato potenziale o corrente, controllati da un potenziostato. I metodi in cui vengono utilizzati potenziali costanti o variabili nel tempo vengono chiamati, rispettivamente, potenziostatici o potenziodinamici; analogamente, metodi in controllo di corrente sono chiamati galvanostatici o galvanodinamici. In modalità statica, la misura necessita di essere fatta in un periodo abbastanza lungo da raggiungere condizioni paragonabili a quelle in stato stazionario. La variazione dei valori di potenziale o corrosione possono essere effettuati in modo continuo o graduale.

Negli esperimenti di polarizzazione vengono utilizzati tre elettrodi: un elettrodo di lavoro (o *working electrode*), costituito dal campione da esaminare, un elettrodo di riferimento e un contro elettrodo. La corrente fluisce solamente tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo, mentre l'elettrodo di riferimento, collegato a un potenziostato, è privo di carico, in quanto viene utilizzato solamente per misurare il potenziale dell'elettrodo di lavoro.

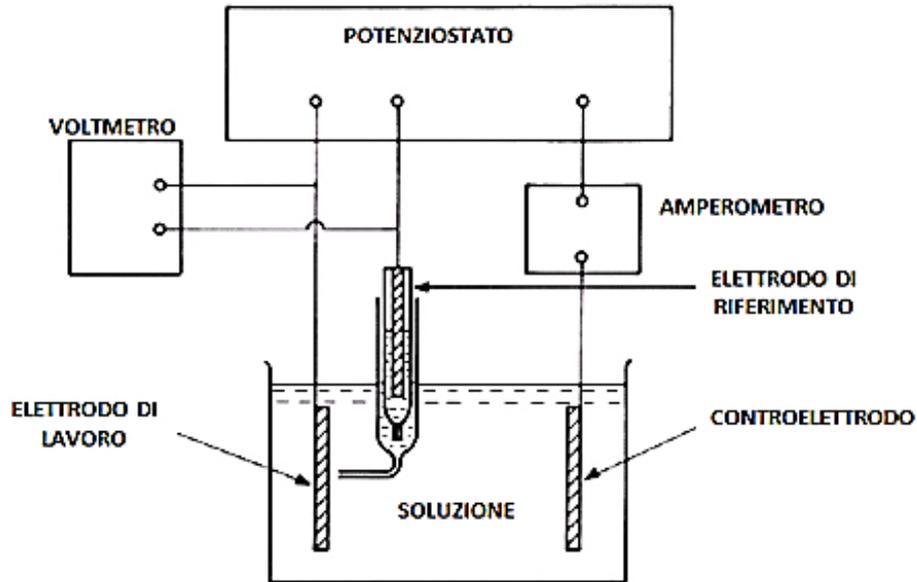


Figura 20 Apparato sperimentale per test di polarizzazione

6.4.3 Estrapolazione di Tafel

Un'importante applicazione delle misure di polarizzazione consiste nella determinazione della densità di corrente di corrosione mediante l'estrapolazione di Tafel. Sotto le condizioni di un processo in controllo di trasferimento di carica, le curve densità di corrente/polarizzazione sono date dalla seguente 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 assume valori molto bassi, mentre nel caso di elevata sovratensione catodica ciò avviene per la prima parte.

Queste relazioni possono essere scritte come:

$$i_A = i_{corr} \exp\left(\frac{2.3 \eta}{\beta_A}\right)$$

$$i_C = i_{corr} \exp\left(-\frac{2.3 \eta}{\beta_C}\right)$$

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:

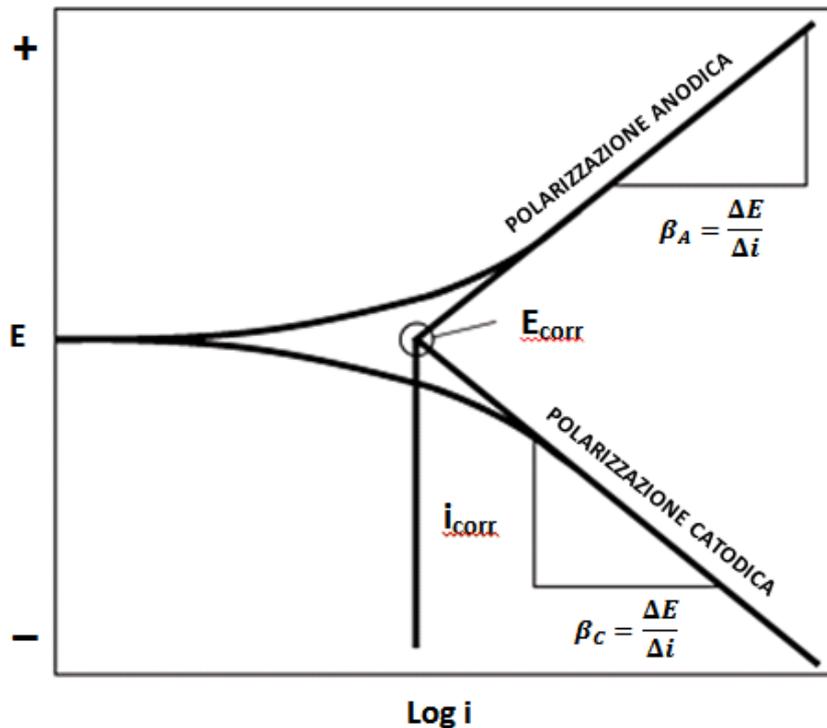


Figura 21 Estrapolazione di Tafel

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).

6.5 Scratch test ^[14]

Nell'applicazione di *coating* è necessario verificare l'adesione tra essi e il substrato in quanto, se insufficiente, può portare a prematuro danneggiamento o distacco della zona coperta per delaminazione interfacciale o frattura. La valutazione dell'adesione del coating è pertanto di fondamentale importanza, e sono necessari opportuni test di indagine.

Nonostante la pubblicazione in letteratura di oltre venti diverse procedure, gli autori di tre riviste indipendenti sui test di adesione sono concordi nell'affermare che gli unici metodi applicabili per lo studio dell'aderenza di *coating* sono il *laser photoacoustic shockwave test* e lo *scratch test*.

Oggigiorno, quest'ultimo costituisce ampiamente il più utilizzato in quanto è semplice da eseguire e fornisce risultati in tempi relativamente brevi. Attualmente non è ancora un test standardizzato, ma sono iniziati lavori per arrivare a tale risultato.

6.5.1 Strumentazione e procedura

Durante lo scratch test, una punta in diamante viene fatta scorrere sulla superficie rivestita dal *coating*:

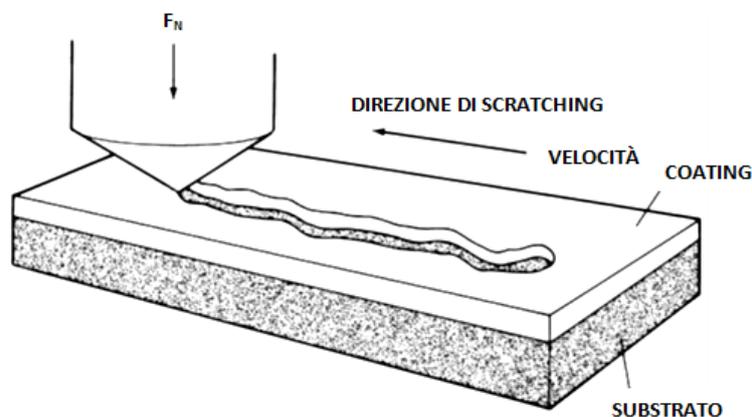


Figura 22 Scratch test

Il carico normale applicato (F_N) è costante o crescente, con andamento a scalini o in modo continuo; il carico normale che produce il cedimento del *coating* viene chiamato carico normale critico (F_{NC}), e viene solitamente utilizzato come parametro indicativo dell'adesione. L'insorgenza degli *scratches* può essere monitorata mediante microscopio ottico, emissione acustica e misura delle forze di attrito, in quanto la transizione $F_N - F_{NC}$ è direttamente correlata all'improvviso aumento della forza di attrito e dell'emissione acustica.

Il metodo più immediato e chiaro per monitorare lo *scratch test* in una prova ad incremento di carico continuo è il microscopio ottico; la distanza tra l'inizio dello *scratch* e il punto di cedimento può essere misurata e direttamente correlata al carico normale. Teoricamente, può essere utilizzato ogni microscopio ottico per eseguire queste misure, ma un microscopio integrato alla strumentazione di prova è ovviamente vantaggioso.

Un estensimetro trasduttore rileva infine la variazione della forza d'attrito quando il *coating* si stacca.

6.6 Test nanomeccanici: *nanoscratch* ^[15]

Le tecniche nanomeccaniche come il *nanoscratch* si sono sviluppate a partire dalle tradizionali prove di durezza. Grazie ai commerciali nanoindentatori è possibile raggiungere profondità di penetrazione in scala nanometrica ed elevata risoluzione di carico, studiando così le proprietà di film sottili.

Il termine film sottile, come detto in precedenza, viene applicato a strati metallici e non metallici di spessore dell'ordine dei micron o frazioni di micron; la loro resistenza meccanica è di particolare interesse, perché durante la deposizione o in servizio possono nascere tensioni elevate nei film, a causa della differenza tra i coefficienti di espansione termica.

Inoltre, il comportamento meccanico di un dato materiale in forma di film sottile può differire sostanzialmente da quello dello stesso materiale nel bulk; di conseguenza, sono stati elaborati speciali metodi per test su tali materiali.

I graffi, o *scratches*, vengono prodotti attraversando la superficie del campione con spostamento verticale costante o crescente; la profondità dello *scratch* può variare da 50 nm a qualche μm .

Mentre l'andamento della frattura per indentazione è definito dalle proprietà elasto-plastiche del materiale indentato, dalla geometria dell'indentatore e dal range di carico, la frattura

indotta dallo *scratch* dipende da tutti i parametri citati insieme a diversi altri, inclusa la velocità di *scratching*, l'adesione induttore/superficie e l'attrito.

A causa di relazioni tra tensione e deformazione molto complesse e del possibile avvenimento di comportamenti del materiale dipendenti dal tempo, i meccanismi di deformazione e frattura indotti dallo *scratch* non sono ancora del tutto compresi.

6.6.1 Strumentazione e procedura

Durante una prova di *nanoscratch*, l'induttore viene caricato nel campione con un carico normale F_N ; in seguito, viene fatto muovere tangenzialmente lungo la superficie generando un carico tangenziale F_T .

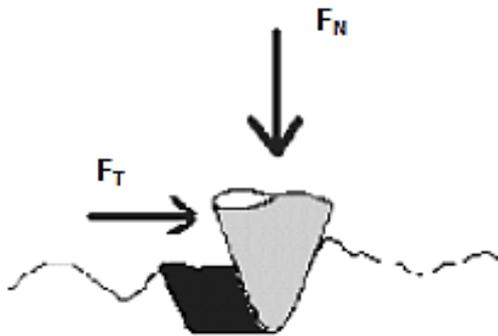


Figura 23 Nanoscratch test

La posizione della punta, oltre ai carichi normale e tangenziale, viene registrata in modo continuo; viene inoltre eseguita una scansione della superficie, per ottenerne il profilo, prima e dopo lo *scratch*. L'analisi del solco creato, mediante microscopia ottica o elettronica, fornisce una visione dell'evoluzione della deformazione plastica e della frattura con l'aumento del carico, oltre a permettere il

calcolo della profondità di penetrazione P_d e della profondità residua R_d .

Altri dati che si possono ottenere sono il carico critico L_c , al quale si ha frattura del coating o delaminazione, il coefficiente d'attrito $\mu_{machine} = F_T/F_N$, derivante dall'adesione e dall'azione di graffiatura, e analisi di fatica superficiale (attraverso *scratches* ripetuti nella stessa zona e creazione di pseudo-curves di Wohler).

7. Preparazione dei campioni

7.1 Substrati utilizzati

Come substrati su cui depositare il PHPS sono stati utilizzati tre comuni tipi di acciaio inossidabile, in forma di lamine di dimensioni $4 \times 2 \times 0.15 \text{ cm}^3$ e $3 \times 1 \times 0.15 \text{ cm}^3$, con finitura superficiale da laminazione:

- AISI 304
- AISI 316
- AISI 441

Sono stati impiegati provini di diverso tipo di acciaio per verificare se il precursore e la tecnica di deposizione in questione possono essere applicati a comuni manufatti di acciaio inox, senza particolari processi di preparazione superficiale, ovvero applicando il film sull'acciaio così come viene fornito.

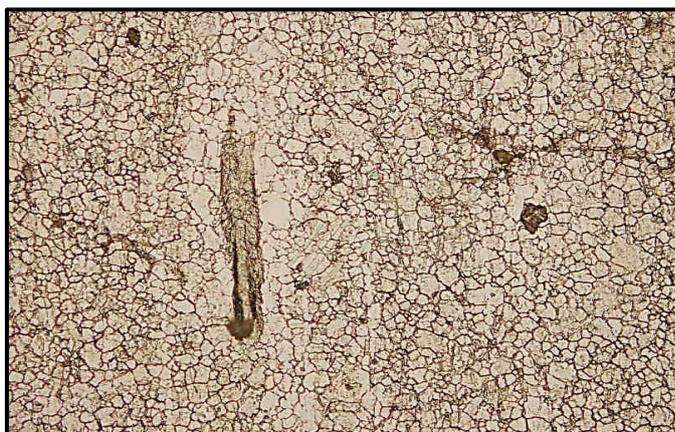


Figura 24 Substrato di acciaio 304. Campo chiaro, 20x.

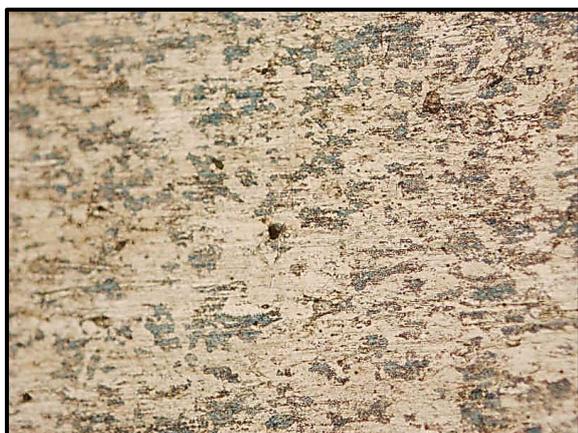


Figura 25 Substrato di acciaio 441. Campo chiaro, 20x.

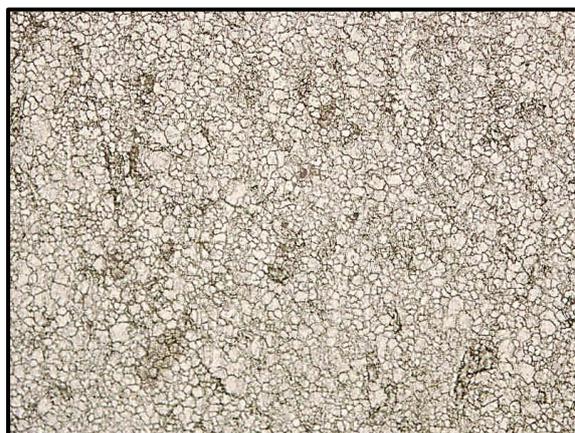


Figura 26 Substrato di acciaio 316. Campo chiaro, 20x.

Come si nota dalle immagini al microscopio ottico i substrati metallici presentano, prima della deposizione, elevata rugosità superficiale e leggeri segni di usura, come graffi e piccoli *pit*, e di questo è necessario tener conto in quanto superfici non omogenee possono complicare l'applicazione di *coating*, l'adesione e le derivanti prestazioni protettive. In caso si riuscisse ad ottenere un film dalle buone proprietà anche in presenza di tali difetti, il precursore utilizzato si dimostrerebbe efficace anche per il consolidamento della protezione dell'acciaio in esercizio.

Le analisi sono inoltre state effettuate nelle zone centrali dei campioni, allo scopo di non ottenere risultati anomali derivanti dagli effetti di bordo, inevitabili nel caso del *dip coating*. Come verrà indicato in seguito, nella determinazione dei parametri di deposizione ottimale sono stati utilizzati campioni lappati, per avere superfici sufficientemente omogenee e condizioni riproducibili.

7.2 Pulizia dei substrati^[19]

Le procedure di pulizia utilizzate per rimuovere sostanze contaminanti superficiali, preparando così il substrato a una successiva deposizione, sono diverse e la loro efficacia dipende dai requisiti della specifica applicazione.

Nell'applicazione di *coating*, è importante rimuovere eventuali contaminanti organici (come unti, grassi, oli), paste di pulitura, ossidi incoerenti ecc.. A tale scopo, vengono solitamente utilizzati sistemi di pulitura meccanica o con solvente; in questo caso, date le condizioni superficiali non ottimali dei campioni, si è preferito agire con entrambi mediante i seguenti step:

- lavaggio basico: 50 ml di acqua, surfactante, pellet di potassio da 100 mg. pH risultante: 11. 10 minuti in bagno ad ultrasuoni. T = 40°C
- lavaggio acido: 50 ml di acqua, 200 mg di acido citrico. pH risultante: 3. 10 minuti in bagno ad ultrasuoni. T = 40°C.
- lavaggio con acetone: 10 minuti in bagno ad ultrasuoni. T = 40°C.

Tra un lavaggio e l'altro, i campioni sono stati sciacquati con acqua distillata.

8. Ottimizzazione della deposizione del precursore

Per la deposizione del precursore è stata utilizzata la tecnica per immersione, o *dipping*; tra i metodi di deposizione di film vetrosi sottili, il *dipping* è il più semplice da applicare in ambienti come quello di laboratorio, dal momento che non richiede strumentazioni sofisticate o atmosfere controllate ma fornisce una buona affidabilità e riproducibilità.

Per definire i parametri di deposizione ottimali, sono state eseguite semplici prove qualitative di corrosione, definite nella normativa ASTM G48, in quanto si rivelano molto utili per rapidi confronti tra campioni ottenuti in diverse condizioni.

Il metodo consiste nell'immersione dei campioni in una soluzione di FeCl_3 al 6%, a temperatura pari a 50 ± 2 °C; dopo essere stati lasciati nella soluzione corrosiva per un periodo di prova ragionevole (nella norma indica 72 ore, ma sono consentite variazioni a discrezione, purché si ottengano risultati visibili), viene determinata la perdita in peso conseguente alla corrosione.



Figura 27 Apparato strumentale per test qualitativi di corrosione

Ovviamente, minori perdite di peso indicano miglior protezione da parte del film, e quindi i migliori parametri di deposizione del precursore.

8.1 Soluzione di precursore utilizzata

Il precursore utilizzato per la deposizione è PHPS prodotto dalla Clariant Jp. e distribuito in Italia dalla Silprom s.r.l., al 20% in peso diluito in dibutiletere.

La concentrazione di precursore e il tipo di solvente utilizzato, come studiato in precedenti lavori^[16], hanno una notevole influenza sulle caratteristiche del prodotto finale, come spessore e porosità. Precursori più concentrati (quindi con maggiore viscosità) daranno luogo a spessori di film maggiori; inoltre, la quantità di solvente presente in soluzione (che in seguito viene fatto evaporare) andrà ad influire sulla porosità finale.

In alcune analisi sono inoltre stati utilizzati campioni protetti da coating di silice ottenuti con soluzioni di precursori sol-gel tradizionali, per valutare il miglior comportamento da parte del polisilazano.

8.2 Catalisi basica con vapori di ammoniaca

Come detto in precedenza, è possibile aumentare la velocità di conversione del precursore a silice attraverso diverse tecniche. Partendo dai dati forniti da precedenti esperienze^[11] si sono esposti i campioni a vapori di ammoniaca al 10% in peso per 24 ore. Questo tipo di trattamento si è dimostrato efficace nel favorire una conversione del polisilazano a silice amorfa nel tempo di esposizione; una conversione più rapida assicura inoltre un film più resistente verso i fenomeni corrosivi. Dopo l'immersione in PHPS, i campioni sono stati quindi sottoposti a tali vapori per 24 ore, e in seguito lasciati invecchiare all'aria per una settimana.

8.3 Velocità di estrazione

Nei processi di deposizione di film sottili per *dipping*, la velocità di estrazione del substrato assume una notevole importanza; nel caso in questione, in cui la concentrazione del precursore è definita, essa è l'unica variabile che determina lo spessore finale del rivestimento. La determinazione della velocità di estrazione ottimale è quindi fondamentale per ottenere un film dallo spessore, e quindi dalle proprietà, migliori possibili. A tale scopo, si è preferito utilizzare campioni lappati con carte abrasive (sequenza: 220-500-800-1200), in

modo da non avere influenze derivanti da irregolarità presenti sulla superficie dei campioni causate da usura precedente; per una seconda conferma, sono invece stati utilizzati campioni non sottoposti a lappatura. Lo strumento con cui sono state eseguite le deposizioni permette di regolare la velocità di estrazione in un range compreso tra 2 e 35 cm/min.

8.3.1 Primo confronto (ampio range di velocità)

Le velocità utilizzate su campioni di acciaio 304 sono state 5, 10, 15, 20, 25 cm/min. Un campione non protetto è stato utilizzato come riferimento. Dopo 90 minuti di immersione in soluzione corrosiva, le perdite in peso misurate sono state le seguenti:

CAMPIONE	P1	P2	P1-P2	%
304_5 cm/min	1,3162	1,316	0,0002	0,015
304_10 cm/min	1,3955	1,3944	0,0011	0,079
304_15 cm/min	1,5317	1,531	0,0007	0,046
304_20 cm/min	1,3492	1,3472	0,002	0,148
304_25 cm/min	1,4721	1,4708	0,0013	0,088
304_substrato	1,5368	1,5234	0,0134	0,872

Da questa prova si nota, visivamente e in termini di perdita in peso, come il campione in migliori condizioni risulti quello a velocità di 5 cm/min, ovvero il più sottile. Tale risultato è positivo, in quanto solitamente film più sottili presentano una maggior stabilità meccanica. Infatti, in fase di conversione del precursore a silice, avvengono variazioni di volume che comportano inevitabilmente la creazione di tensioni; essendo lo stato tensionale maggiore all'aumentare dello spessore del *coating*, risulta interessante l'ottenimento di film estremamente sottili.

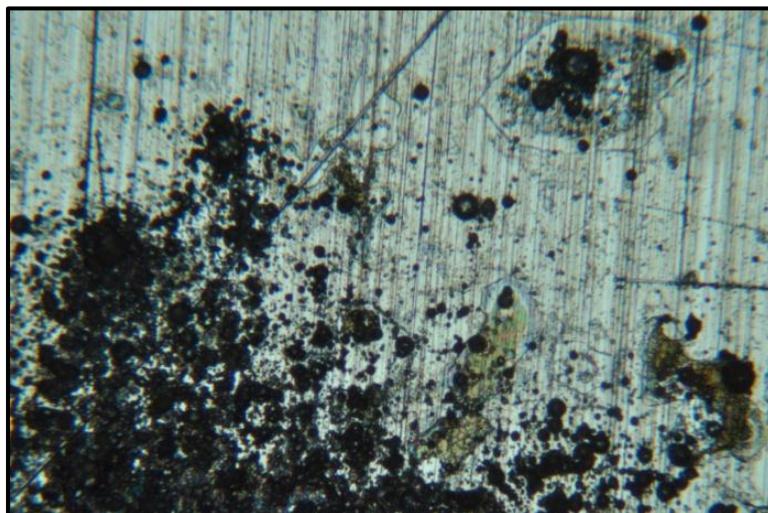


Figura 28 Campione 304 non protetto. Si nota un'estesa e profonda corrosione. Campo chiaro. 10x.

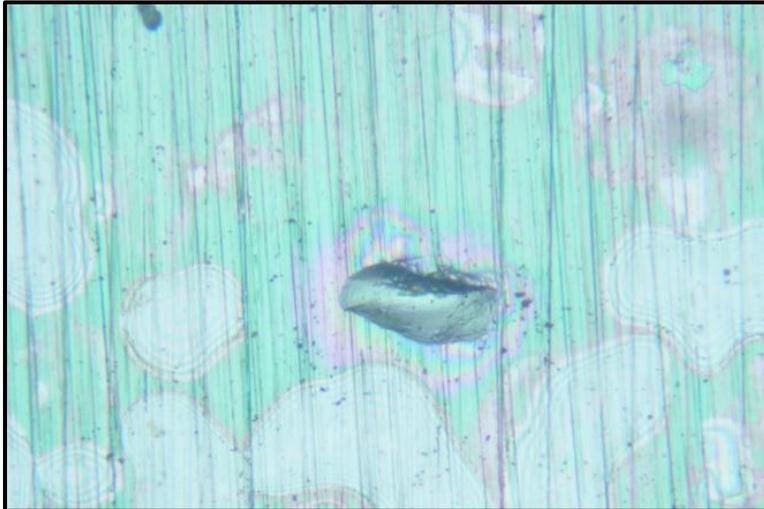


Figura 29 Campione 304 ottenuto con velocità di estrazione pari a 20 cm/min. Si nota la presenza di pit di corrosione e di zone prive di coating. Campo chiaro. 20x.

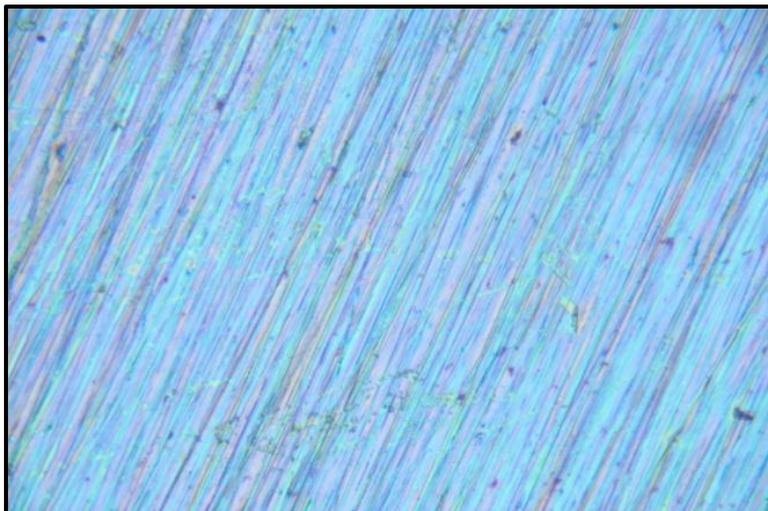


Figura 30 Campione 304 ottenuto con velocità di estrazione pari a 5cm/min. Apparte i difetti superficiali sottostanti il coating, non si notano anomalie. Campo chiaro. 20x.

8.3.2 Secondo confronto (basse velocità)

Dopo i risultati del primo test, si è voluto determinare la velocità ottimale in un range più ristretto a basse velocità: 2, 4, 6, 8 cm/min. Un campione non protetto è stato utilizzato come riferimento.

Dopo 300 minuti di immersione in soluzione corrosiva, le perdite in peso misurate sono state le seguenti:

	P1	P2	P1 - P2	%
304_2 cm/min	4,1559	4,149	0,0069	0,166
304_4 cm/min	4,0663	4,0624	0,0039	0,096
304_6 cm/min	4,2221	4,2132	0,0089	0,211
304_8 cm/min	4,3124	4,3046	0,0078	0,181
304_substrato	4,2608	4,1649	0,0959	2,251

Dai risultati emerge come la velocità di deposizione ottimale sia 4 cm/min.

8.3.3 Terzo confronto (ampio range di velocità)

Per confermare il fatto che la velocità di deposizione ottimale sia 4-5 cm/min, è stato fatto un ulteriore confronto tra campioni di acciaio 441, non lappati, utilizzando un ampio range di velocità di estrazione.

Dopo 240 minuti di immersione in soluzione corrosiva, sono stati ottenuti i seguenti risultati:

	P1	P2	P1-P2	%
441_5_PHPS20_NH324	2,6897	2,6884	0,0013	0,0483
441_10_PHPS20_NH324	2,8960	2,8926	0,0034	0,1174
441_15_PHPS20_NH324	2,7651	2,7608	0,0043	0,1555
441_20_PHPS20_NH324	2,6690	2,6666	0,0024	0,0899
441_25_PHPS20_NH324	2,7168	2,7140	0,0028	0,1031
441	2,7267	2,6706	0,0561	2,0574

È stato quindi confermato che a basse velocità di estrazione (4-5cm/min) il film garantisce la miglior protezione. Pertanto, tutti i campioni utilizzati nelle successive sperimentazioni sono stati ottenuti utilizzando questo parametro.

8.4 Preparazione campioni mediante precursori sol-gel tradizionali

Oltre al PHPS, sono state utilizzate due soluzioni di precursore sol-gel per ottenere un film di silice attraverso la medesima tecnica di deposizione, utilizzando dei parametri ottimizzati in un precedente lavoro^{[17][18]}.

Le soluzioni utilizzate sono le seguenti:

- sol-gel classico: rapporto $C_2H_5OH/TEOS = 10,05$; rapporto $H_2O/TEOS = 3,09$
- sol-gel catalizzato da ioni piombo Pb^{2+} : rapporto $Pb(NO_3)_2/TEOS = 3 \times 10^{-6}$

I campioni sono stati puliti, immersi nelle rispettive soluzione di precursore ed estratti con velocità pari a 8 cm/min; in seguito sono stati lasciati maturare all'aria per una settimana.

9. Misure dell'angolo di contatto

Sono state eseguite misure di angolo di contatto dinamico su campioni tal quali e rivestiti, in modo da confrontare il comportamento della superficie prima e dopo l'applicazione del *coating*. A causa dell'elevata rugosità e non perfetta omogeneità delle superfici analizzate, non è stato possibile eseguire cicli di accrescimento-aspirazione della goccia d'acqua; pertanto, è stato determinato il solo angolo di contatto dinamico di avanzamento, tralasciando quello di recessione.

Per permettere l'acquisizione da parte del software di immagini del profilo sufficientemente definite, è stato utilizzato un sistema di illuminazione a led a elevata efficienza e luce diffusa; la movimentazione del campione è stata eseguita mediante un tavolo a croce micrometrico, mentre per posizionare l'ago all'interno della goccia iniziale, è stato utilizzato un sistema meccanico con microviti di precisione. Per l'acquisizione ed elaborazione dei dati sono stati utilizzati due programmi a stati finiti; il primo consente di acquisire il filmato dell'evoluzione della goccia di liquido, mentre il secondo consente un'analisi, fotogramma per fotogramma, degli angoli di interesse (nel caso in questione, angolo di contatto destro e sinistro).

Nei seguenti diagrammi viene riportato il valore di angolo di contatto dinamico di avanzamento durante l'immissione di aria nella goccia d'acqua iniziale, depositata sulla superficie del campione tal quale e su quella del film:

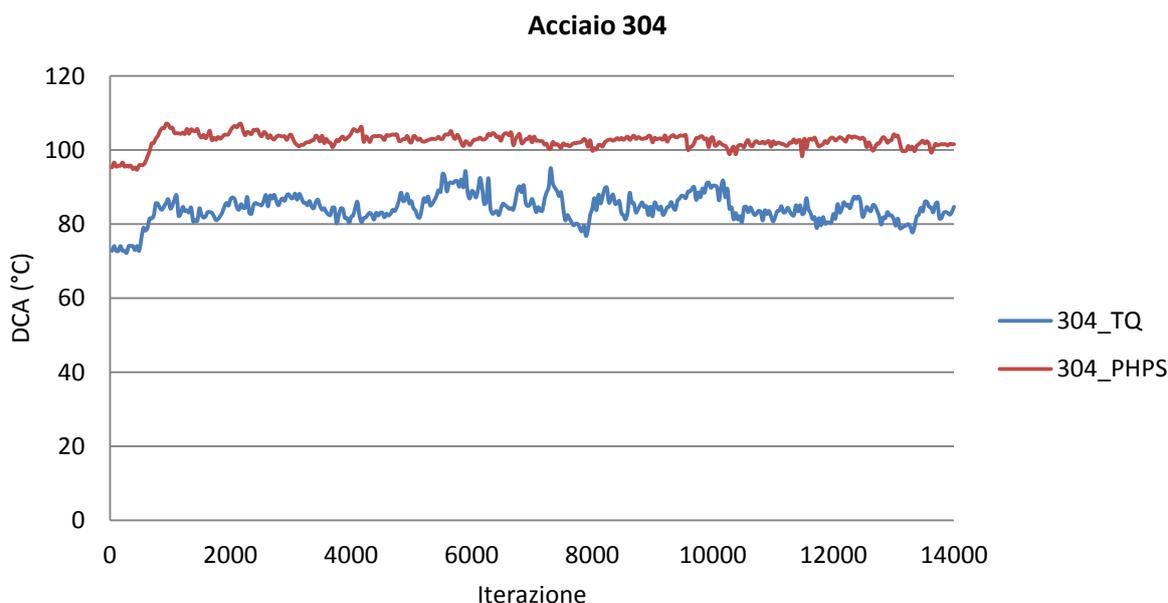


Figura 31 Andamento dell'angolo di contatto di avanzamento. Campione di acciaio 304

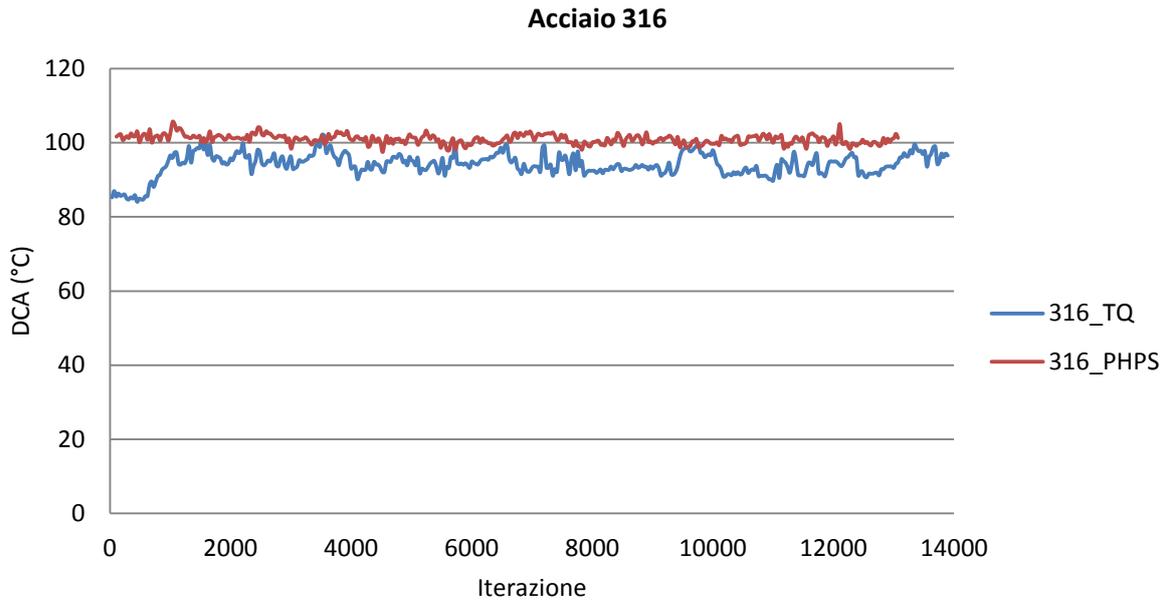


Figura 32 Andamento dell'angolo di contatto di avanzamento. Campione di acciaio 316

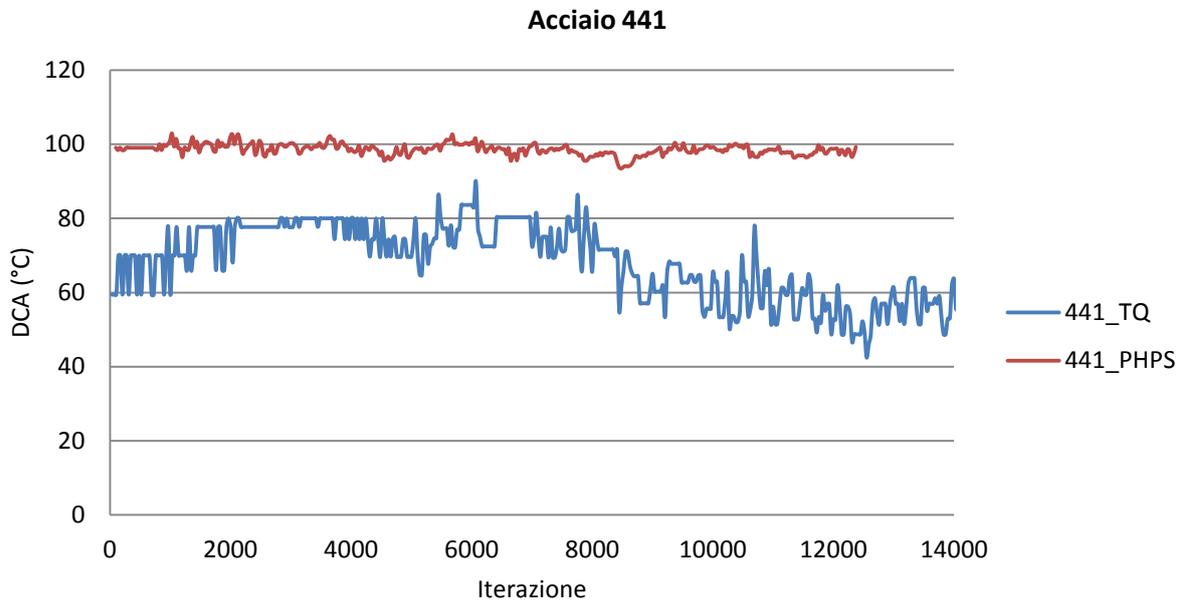


Figura 33 Andamento dell'angolo di contatto di avanzamento. Campione di acciaio 441

CAMPIONE	DCA MEDIO	DEVIAZIONE STANDARD
304_substrato	84,29	3,70
304_PHPS	102,53	2,02
316_substrato	94,19	3,05
316_PHPS	100,99	1,23
441_substrato	64,04	11,33
441_PHPS	98,61	1,50

Figura 34 Valori di angolo di contatto medio e deviazione standard

Dai risultati ottenuti, si nota come in tutti i casi l'angolo di contatto sia aumentato a valori vicini a 100°, rendendo le superfici idrofobiche. I valori relativi alla deviazione standard mostrano inoltre una omogeneizzazione della superficie, in quanto l'andamento del valore dell'angolo di contatto è più regolare in seguito alla deposizione del film.

L'aumento dell'angolo di contatto risulta interessante poiché le superfici in cui tale valore viene incrementato (quindi meno bagnabili) presentano notevoli vantaggi per quanto riguarda la pulizia e manutenzione, in quanto gocce d'acqua o di altre sostanze liquide che vengono a contatto col manufatto scivolano con maggior facilità, oltre ad allontanare eventuali contaminanti e diminuendo la superficie del manufatto che può essere esposta ad attacco corrosivo. Manufatti con superfici idrofobiche avranno quindi una minor tendenza a sporcarsi e a trattenere sali, potenzialmente dannosi.

Tuttavia, i benefici derivanti da tale proprietà non sono direttamente quantificabili poiché si presentano solo in esercizio, quando il manufatto non è completamente immerso in un mezzo corrosivo (come nelle prove elettrochimiche); in quest'ultimo caso, si perdono i vantaggi derivanti dal maggior angolo di contatto.

10. Analisi XPS

Le analisi XPS sono state effettuate allo scopo di verificare che il film copra completamente il e analizzare, qualitativamente e quantitativamente, la composizione chimica del rivestimento, per avere conferma dell'avvenuta conversione a silice da parte del PHPS.

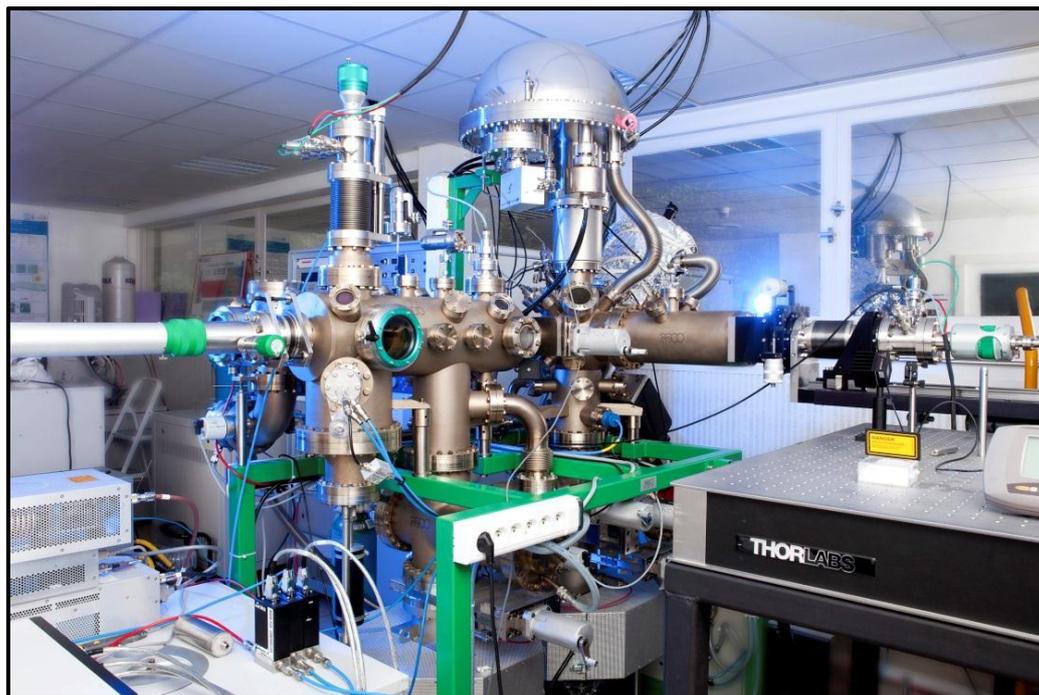


Figura 35 Spettroscopio fotoelettronico a raggi x utilizzato

Le analisi sono state eseguite in condizioni di vuoto pari a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar; la sorgente di raggi x è una sorgente monocromatica AlK α (1486.7 eV), operante a 200 W con un anodo a 12 kV. Sono state sondate superfici di $3.5 \times 1 \text{ mm}^2$; lo strumento è stato calibrato utilizzando il picco del C 1s, a 284.6 eV.

I passi energetici sono stati di 80 eV per le scansioni di sondaggio e di 20 eV per le scansioni più strette.

Sono stati analizzati campioni protetti da film ottenuti con PHPS e mediante precursori sol-gel tradizionali.

10.1 Coating ottenuti con precursori sol-gel tradizionali

Le analisi XPS sono state eseguite su due campioni di acciaio 316 ottenuti, come detto in precedenza, mediante due soluzioni sol-gel tradizionali (TEOS e TEOS catalizzata da ioni Pb^{2+}).

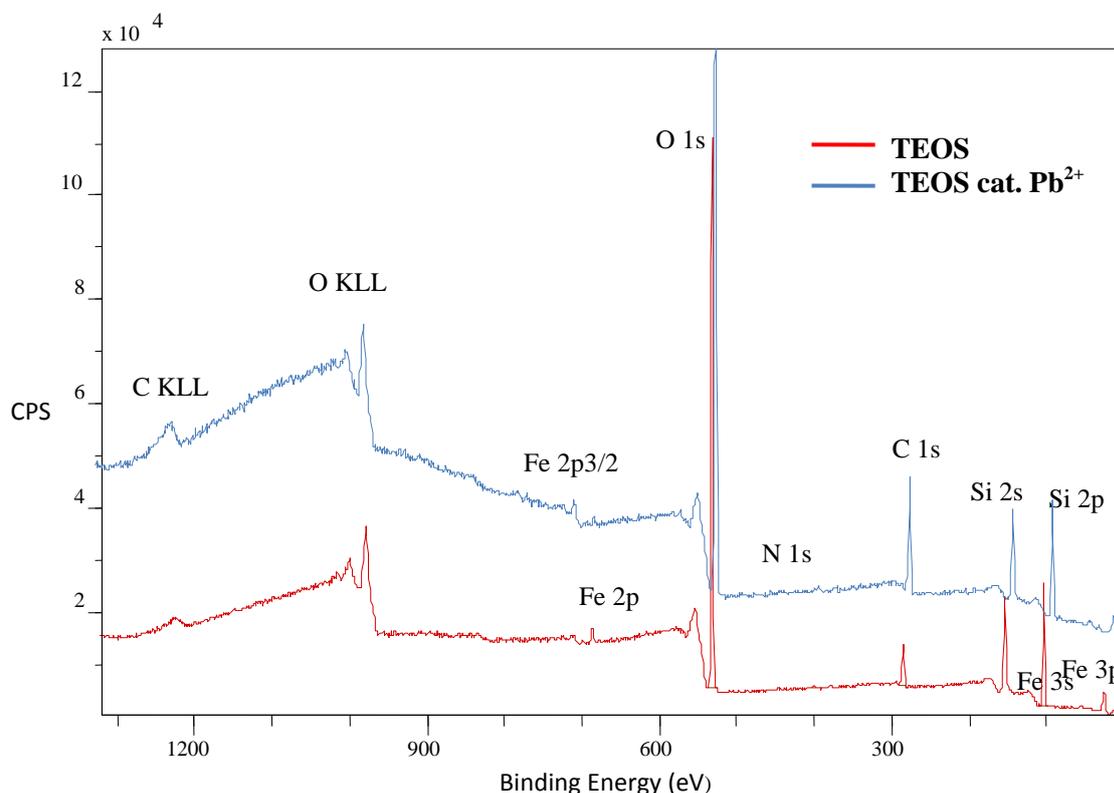


Figura 36 Spettri relativi ai coating dei campioni di acciaio 316 ottenuti con precursore sol-gel (TEOS tradizionale e TEOS catalizzato con ioni Pb^{2+})

Campione	Picco	Posizione	% Conc. Atomica	% Conc. Massa
Acciaio 316 TEOS Coating 1	O 1s	532.6000	51.57	41.62
	N 1s	401.6000	0.51	0.36
	C 1s	284.6000	12.80	7.75
	Si 2p	103.6000	34.77	49.26
	Fe 2p3/2	710.6000	0.35	1.00
Acciaio 316 TEOS + Pb^{2+} Coating 2	O 1s	532.0	54.97	48.54
	N 1s	400.0	0.56	0.43
	C 1s	284.6	22.25	14.75
	Si 2p	103.3	21.02	32.59
	Fe 2p3/2	709.6	1.20	3.68

Dai risultati ottenuti si nota come, coerentemente a quanto riportato in altri lavori^[18], i *coating* derivanti da tradizionali precursori sol-gel mediante la tecnica di deposizione utilizzata non ricoprono in modo soddisfacente il substrato metallico; infatti, oltre agli elementi della silice, si riscontrano picchi caratteristici di elementi del substrato metallico, in particolare del ferro, probabilmente a causa di problemi di adesione film-substrato e di fessurazioni formatesi in fase di maturazione.

10.2 Coating ottenuti con PHPS

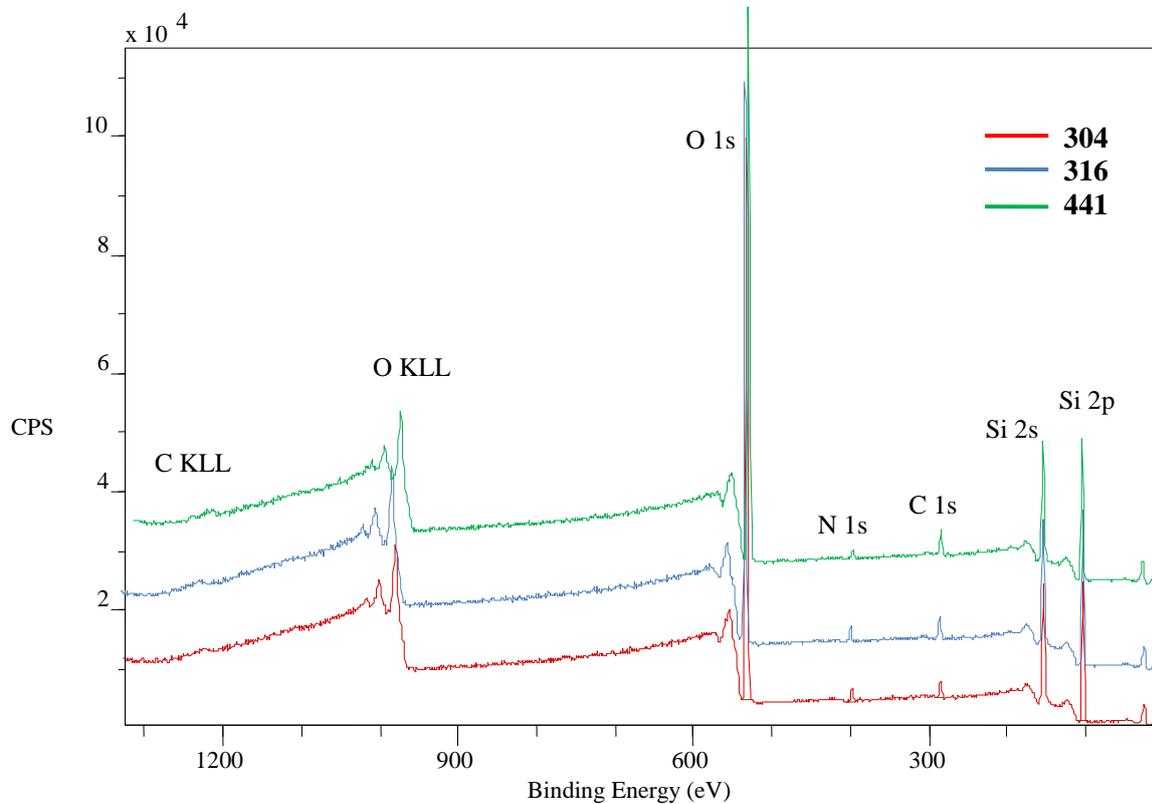


Figura 37 Spettri relativi ai coating ottenuti da PHPS sui campioni di acciaio 304, 316, 441.

Gli spettri relativi ai *coating* ottenuti da PHPS sono pressoché identici nei tre campioni analizzati; si notano i picchi caratteristici degli elementi costituenti della silice, ovvero Si e O, oltre a una piccola percentuale di carbonio e azoto:

Campione	Picco	Posizione	% Conc. Atomica	% Conc. Massa
Acciaio 304 PHPS Coating 1	O 1s	532.6000	52.34	40.36
	N 1s	397.6000	1.92	1.29
	C 1s	284.6000	4.59	2.66
	Si 2p	102.6000	41.15	55.69
Acciaio 304 PHPS Coating 2	O 1s	533.6000	51.45	39.34
	N 1s	398.6000	1.83	1.23
	C 1s	284.6000	4.26	2.44
	Si 2p	103.6000	42.46	56.99
Acciaio 316 PHPS Coating 1	O 1s	532.6000	48.49	37.28
	N 1s	397.6000	1.87	1.26
	C 1s	284.6000	7.17	4.14
	Si 2p	102.6000	42.48	57.33
Acciaio 316 PHPS Coating 2	O 1s	532.6000	48.55	37.69
	N 1s	397.6000	2.02	1.37
	C 1s	284.6000	8.21	4.78
	Si 2p	102.6000	41.22	56.16
Acciaio 441 PHPS Coating 1	O 1s	532.6000	50.20	38.65
	N 1s	397.6000	1.43	0.97
	C 1s	284.6000	6.43	3.72
	Si 2p	102.6000	41.93	56.66
Acciaio 441 PHPS Coating 2	O 1s	532.6000	49.11	38.08
	N 1s	398.6000	1.36	0.93
	C 1s	284.6000	8.23	4.79
	Si 2p	103.6000	41.29	56.20

In queste analisi non sono stati rilevati elementi costituenti il substrato; si può quindi affermare che il film ottenuto da PHPS ricopre in modo soddisfacente le superfici metalliche, e questo aspetto è di fondamentale importanza per un'efficace protezione dai fenomeni corrosivi. Inoltre, i dati relativi alla composizione del *coating* nei tre campioni sono molto simili, indice della riproducibilità anche in diverse condizioni superficiali dei substrati.

La presenza di carbonio e azoto in superficie era prevista, in accordo con un profilo di *sputtering* realizzato sul *coating* derivante dal PHPS in un altro lavoro^[20] :

Sputtering Time	C	O	Si	N	Fe
min	At%	At%	At%	At%	At%
0	15,4	56,5	26,4	1,4	0
2	2,3	62,9	33,5	0,9	0
4	2,3	61,9	34,9	1	0
6	2,5	62	34,5	1	0
8	2,2	62,2	34,2	1,4	0
10	2,7	61,6	34,8	1	0
30	2,2	61,8	35	1	0
60	2	61,9	35,4	0,7	0
80	2,7	60,2	35,4	1,5	0
90	3,2	60,4	35	1,3	0
100	1,6	60,9	36,1	1,5	0
110	2,3	60,9	35,6	1,1	0
120	2,8	61,5	34,7	1	0
130	2,7	61,2	35,1	1	0
140	2,1	60,3	36	1,6	0
150	2,1	60,7	36	1	0,2
160	2,5	60	34,8	1,5	1,2
165	4,3	58,4	33,7	1,4	2
170	3,9	59	34	1,3	1,8
180	1,1	59,8	34,7	1,2	3,1
190	1,6	56,6	33,4	1,5	7

Figura 38 Profilo di sputtering eseguito in un altro lavoro

Dopo aver depositato il PHPS in un campione di acciaio per immersione e averlo trattato con vapori di ammoniaca per 24 ore, è stato in seguito sottoposto a *sputtering* per consentire un'analisi XPS dinamica, dalla superficie verso il substrato metallico. Dalla tabella in figura 14 si nota come, all'aumentare della profondità di *sputtering*, le quantità di carbonio ed azoto rilevate rimangono pressoché costanti.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti dall'analisi XPS nel presente lavoro di tesi, il carbonio deriva da contaminazione superficiale e viene quindi sempre rilevato. La presenza di azoto, invece, è dovuta al fatto che la conversione del PHPS a silice giunge a completezza solamente in superficie, essendo quest'ultima a diretto contatto con l'aria; affinché ciò avvenga anche all'interno del *coating*, sono necessari tempi estremamente lunghi.

Questo fatto ha però un aspetto positivo: in seguito a un lieve danneggiamento dello strato superficiale del film, il polisilazano sottostante entrerebbe a contatto con l'aria e i gruppi azoto potrebbero così reagire formando un nuovo *network* di silice, fornendo al coating una sorta di proprietà di autoriparazione.

È stata infine svolta un'analisi maggiormente quantitativa, indirizzata a valutare il rapporto Si/O:

Campione	Picco	Posizione	% Conc. Atomica	% Conc. Massa
Acciaio 316 PHPS Coating	C 1s	284.6	5.14	3.13
	O 1s	532.6	59.93	48.61
	N 1s	398.4	2.08	1.48
	Si 2p	103.1	32.86	46.79

Il rapporto Si/O, pari a 0,55 (osservando le concentrazioni atomiche), si avvicina a quello della silice pura (ovvero 0,5); in questo caso, l'eccesso di silicio rispetto al valore teorico è dovuto al fatto che in superficie tale elemento, oltre a formare legami con ossigeno, può formarli anche con l'azoto sottostante. Si può quindi affermare che la conversione a silice è avvenuta in modo soddisfacente.

11. Analisi elettrochimiche

I test elettrochimici sono stati effettuati allo scopo di verificare un incremento nella resistenza a corrosione dei campioni dopo l'applicazione del *coating*.

Sono state utilizzate le seguenti due soluzioni:

- Soluzione 1: H_2SO_4 : 0,5 M / NaCl: 3%, agitata
- Soluzione 2: Na_2SO_4 : 0,1 M / HCl: 0,001 M, agitata

La soluzione 1 simula il comportamento in acqua di mare, mentre la soluzione 2 simula l'ambiente corrosivo in ambito industriale. L'apparato sperimentale utilizzato prevede un controelettrodo in platino e un elettrodo di riferimento in calomelano saturo, mentre il *working electrode* è costituito dai campioni.

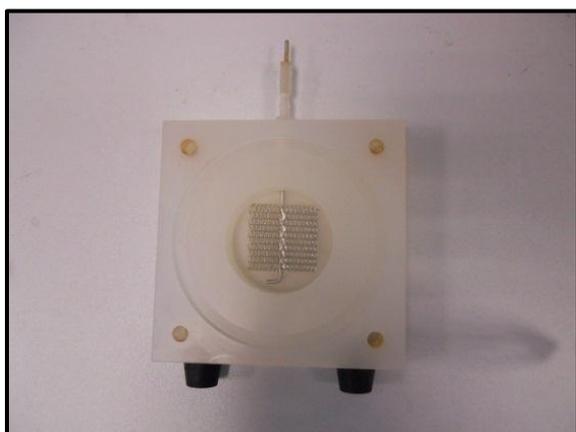


Figura 40 Griglia in platino costituente il controelettrodo

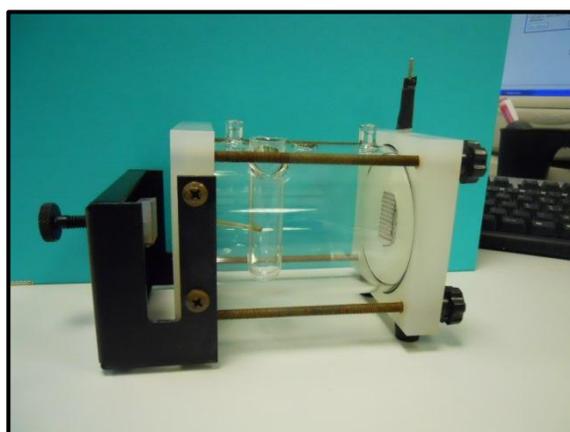


Figura 39 Cella elettrochimica

Il potenziostato utilizzato è un PARSTAR 2273, il potenziale è stato fatto variare tra -250 mV/ E_{oc} e +250 mV/ E_{oc} , con passo di 0,2 s e *scan rate* di 1 mV/s.

I campioni sono stati fissati all'apparato sperimentale in modo da far entrare in contatto con la soluzione corrosiva una superficie circolare del diametro di un cm, isolando quindi il restante materiale.

11.1 Campioni protetti da coating ottenuti da precursori sol-gel

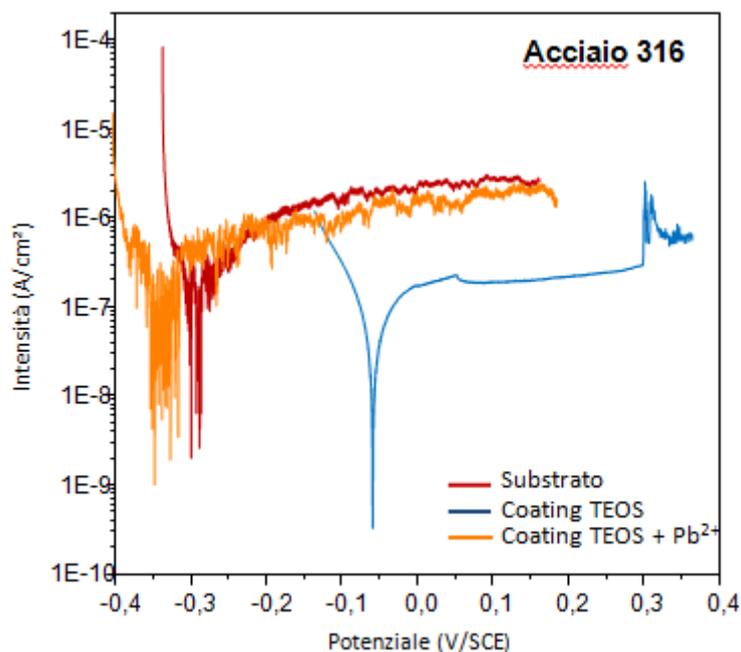


Figura 41 Plot di Tafel relativo a campione di acciaio 316, tal quale e protetto da film ottenuto da precursori sol-gel tradizionali (soluzione 1)

Campione	Soluzione	i_{corr} (A/cm ²)
Acciaio 316 substrato	H ₂ SO ₄ – NaCl	$2,36 \cdot 10^{-7}$
Acciaio 316 Coating TEOS	H ₂ SO ₄ – NaCl	$1,82 \cdot 10^{-7}$
Acciaio 316 Coating TEOS + Pb ²⁺	H ₂ SO ₄ – NaCl	$3,36 \cdot 10^{-7}$

Nel caso di film ottenuto da precursori sol-gel, non si notano evidenti miglioramenti; nel film ottenuto da TEOS l'intensità di corrente di corrosione diminuisce leggermente, mentre nel caso di TEOS catalizzato da ioni Pb²⁺ si ha un lieve aumento. Ciò trova riscontro nelle analisi XPS, in cui era emersa la non buona azione coprente da parte di tali *coating*.

Infatti, pur dando il film di silice un contributo, le zone scoperte favoriscono il procedere dell'attacco corrosivo.

11.2 Campioni protetti da coating ottenuti da PHPS

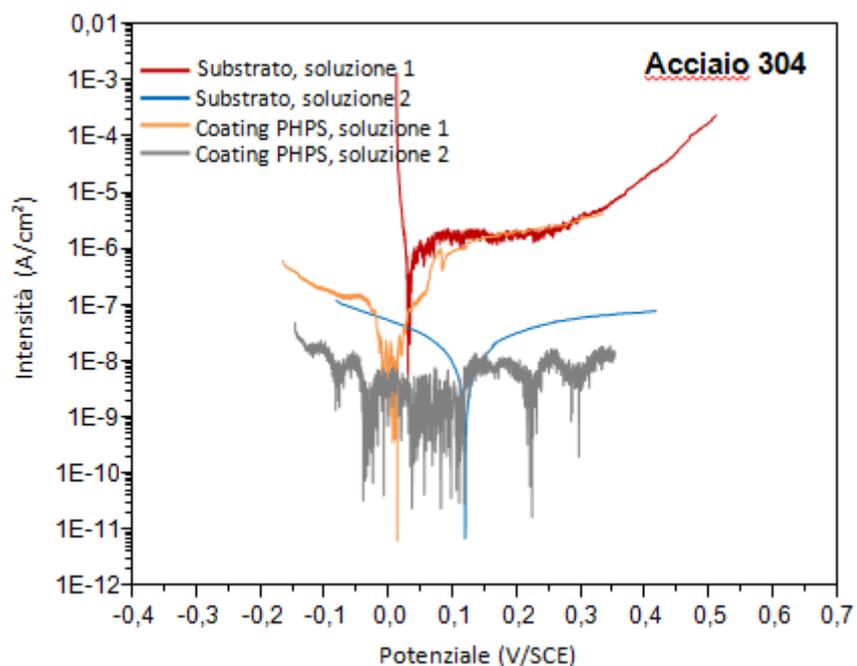


Figura 42 Plot di Tafel relativo a campione di acciaio 304, tal quale e protetto da film ottenuto da PHPS

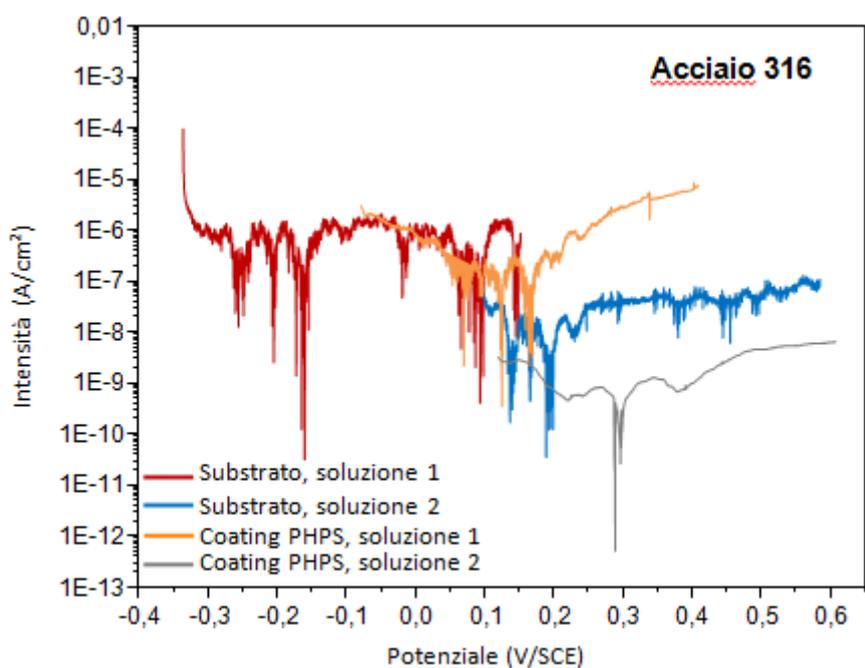


Figura 43 Plot di Tafel relativo a campione di acciaio 316, tal quale e protetto da film ottenuto da PHPS

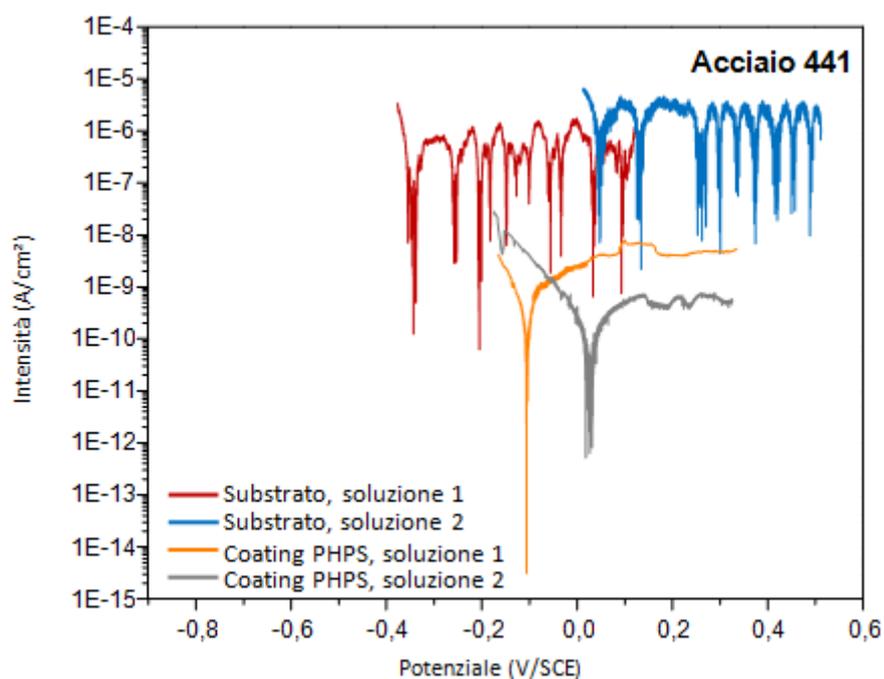


Figura 44 Plot di Tafel relativo a campione di acciaio 441, tal quale e protetto da film ottenuto da PHPS

Campione	Soluzione	i_{corr} (A/cm ²)
Acciaio 304, substrato	1	$1,39 \cdot 10^{-5}$
Acciaio 304, substrato	2	$3,01 \cdot 10^{-7}$
Acciaio 304, coating PHPS	1	$9,94 \cdot 10^{-8}$
Acciaio 304, coating PHPS	2	$\sim 10^{-9} - 10^{-8}$
Acciaio 316, substrato	1	$\sim 10^{-6} - 10^{-5}$
Acciaio 316, substrato	2	$\sim 10^{-8} - 10^{-7}$
Acciaio 316, coating PHPS	1	$3,55 \cdot 10^{-6}$
Acciaio 316, coating PHPS	2	$4,56 \cdot 10^{-10}$
Acciaio 441, substrato	1	$\sim 10^{-7} - 10^{-6}$
Acciaio 441, substrato	2	$\sim 10^{-6}$
Acciaio 441, coating PHPS	1	$7,48 \cdot 10^{-9}$
Acciaio 441, coating PHPS	2	$5,20 \cdot 10^{-9}$

In tutti i test, anche se non è stato sempre possibile ottenere un dato quantitativo con precisione, passando da substrato a *coating* si nota un'evidente diminuzione dell'intensità di corrente di corrosione; l'entità di tale diminuzione, corrispondente generalmente a uno o più ordini di grandezza, consentirebbe di aumentare in modo considerevole il tempo di vita del manufatto, in quanto direttamente correlabile alla velocità di corrosione.

Nel caso della soluzione 1 si nota che le correnti di corrosione dei substrati non sono quelle che, qualitativamente, ci si aspetterebbe: l'acciaio 441 (il meno resistente a corrosione tra i tre utilizzati) presenta il valore più basso. Tale fenomeno può essere dovuta a un'elevata quantità di ioni solfato in soluzione, che formando solfati metallici rallenterebbero il procedere del *pitting*, modificando il risultato.

12. Analisi FTIR

Le analisi FTIR sono state eseguite allo scopo di valutare l'avvenuta conversione del precursore polisilazanico a silice. Attraverso l'osservazione degli spettri ottenuti, in particolare analizzando la presenza di certi picchi caratteristici, è possibile l'identificazione di certi tipi di legame e, confrontando lo spettro ottenuto con quello del precursore e della silice, si può avere un'idea del grado di conversione raggiunto.

Le analisi sono state eseguite con uno spettrometro Bruker Optics Tensor 27, in modalità *attenuated total reflection* (ATR); il cristallo ATR è un diamante, l'area di campionatura è pari a 0.8 mm di diametro, l'angolo di riflessione è di 45° e la risoluzione 4 cm⁻¹.



Figura 45 Spettroscopio a raggi infrarossi utilizzato

Confrontando gli spettri ottenuti con quelli relativi ad altri lavori presenti in letteratura^[21], riguardanti lo studio cinetico della conversione del PHPS a silice, è possibile verificare la presenza dei legami chimici di interesse, oltre ad avere una stima delle loro quantità relative.

Nell'immagine considerata, i film di PHPS depositi su wafer di silicio sono stati sospesi su soluzione ammoniacale a 25°C per vari periodi di tempo. Viene rappresentato lo spettro di assorbimento infrarosso misurato immediatamente dopo la deposizione; in seguito all'esposizione dei film di PHPS al vapore, è stato osservato il decorso dei picchi di assorbimento relativi ai moti vibrazionali di interesse:

- *stretching vibration* (2180, 2240 cm^{-1}) del legame Si-H, indicativo della polimerizzazione del precursore;

- *bending vibration* del legame N-H in Si-NH-Si (1190 cm^{-1}), indicativo della reticolazione del precursore;

- *stretching* (1230 e 1066 cm^{-1}) e al *rocking* (440 cm^{-1}) del legame Si-O-Si, indicativi della conversione a silice.

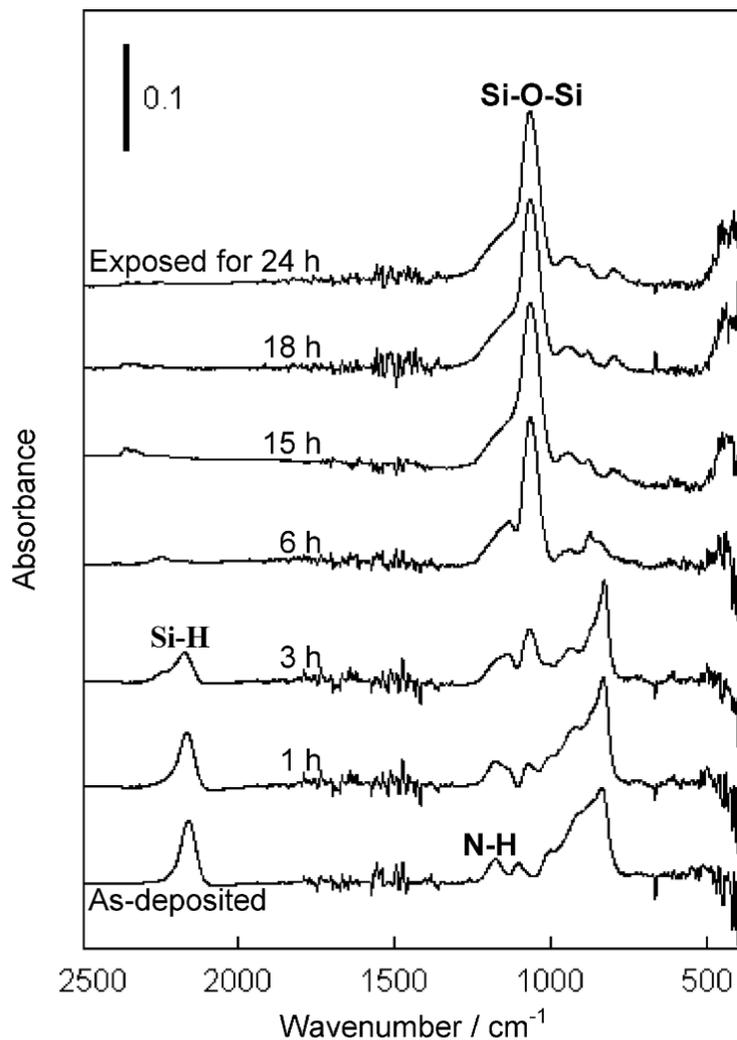


Figura 46 Dipendenza dell'indice di rifrazione del film derivato dal PHPS dal tempo di esposizione a vapori di soluzione di NH_3 1 mol L^{-1} [21]

Un altro picco interessante, seppur non indicato nell'immagine, è quello relativo allo *stretching vibration* (3370 cm^{-1}) del legame N-H [11].

A pagina seguente vengono illustrati gli spettri ottenuti dalle analisi in modalità ATR.

Gli spettri presentano gli stessi picchi caratteristici, ovvero agli stessi numeri d'onda, anche se non con la medesima intensità; tale effetto è dovuto alla non omogeneità dei substrati. Infatti, essendo l'area di campionatura molto circoscritta, il film non presenta lo stesso spessore in tutti i punti e l'intensità dei picchi rilevati sarà pertanto differente.

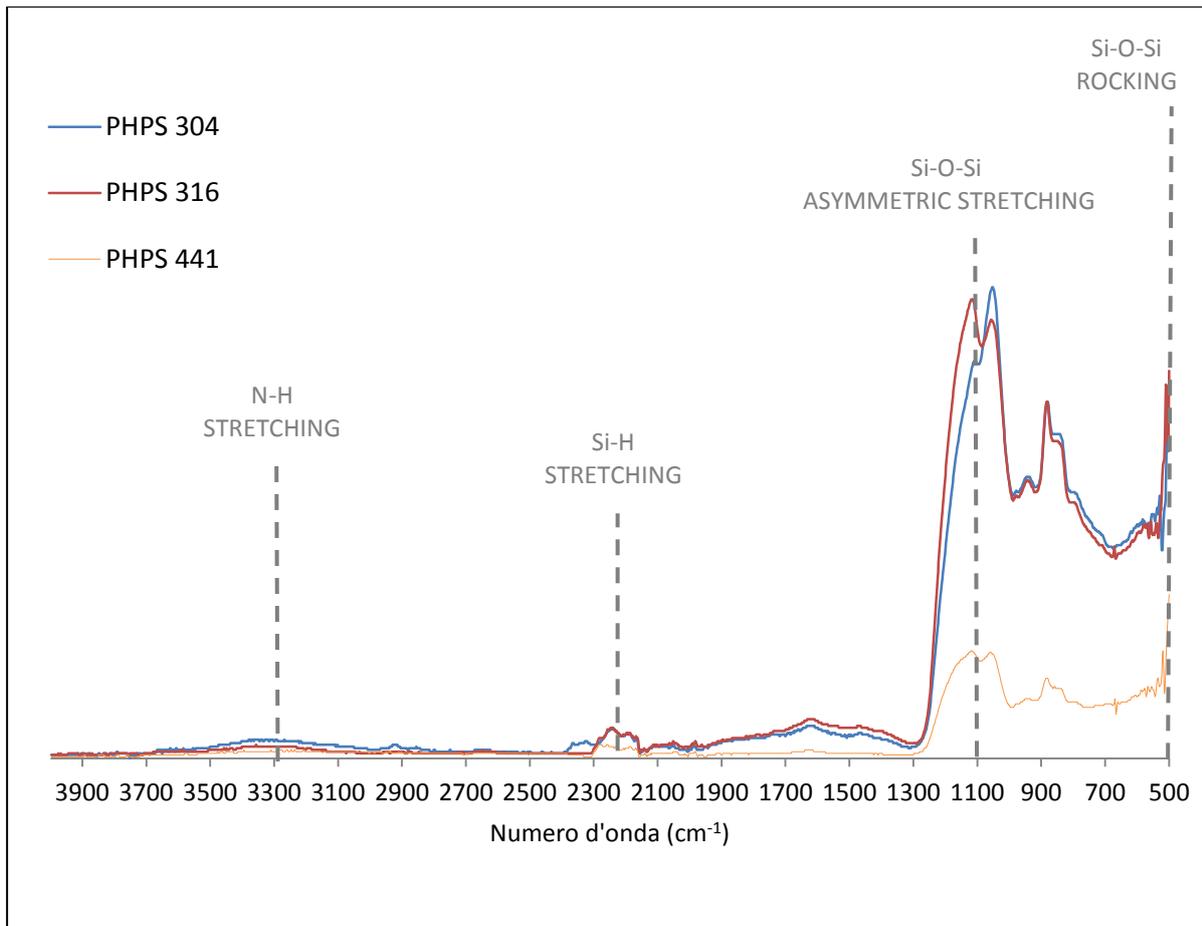


Figura 47 Spettri FTIR dei film ottenuti da PHPS. Modalità ATR

In accordo con gli studi cinetici, negli spettri FTIR si nota la presenza dei picchi relativi ai legami del silicio con l'ossigeno, facilmente individuabili in quanto particolarmente intensi. Per quanto riguarda i picchi relativi agli altri legami, essi non si presentano in modo evidente come quelli appena considerati, ad indicare come il *coating* analizzato sia effettivamente composto quasi totalmente da silice, e quindi la conversione abbia avuto luogo in modo soddisfacente.

13. Analisi SEM

Sono state effettuate analisi al microscopio elettronico dei campioni per valutare la morfologia del *coating*, la modalità di rivestimento del substrato e lo spessore del film. Il microscopio elettronico utilizzato è un FEI QUANTA 200 equipaggiato con un detector EDX; la sorgente elettronica è un *field emitter*, l'energia può variare tra 0,2 e 30 kV e l'ingrandimento da 10x a 2500000x.

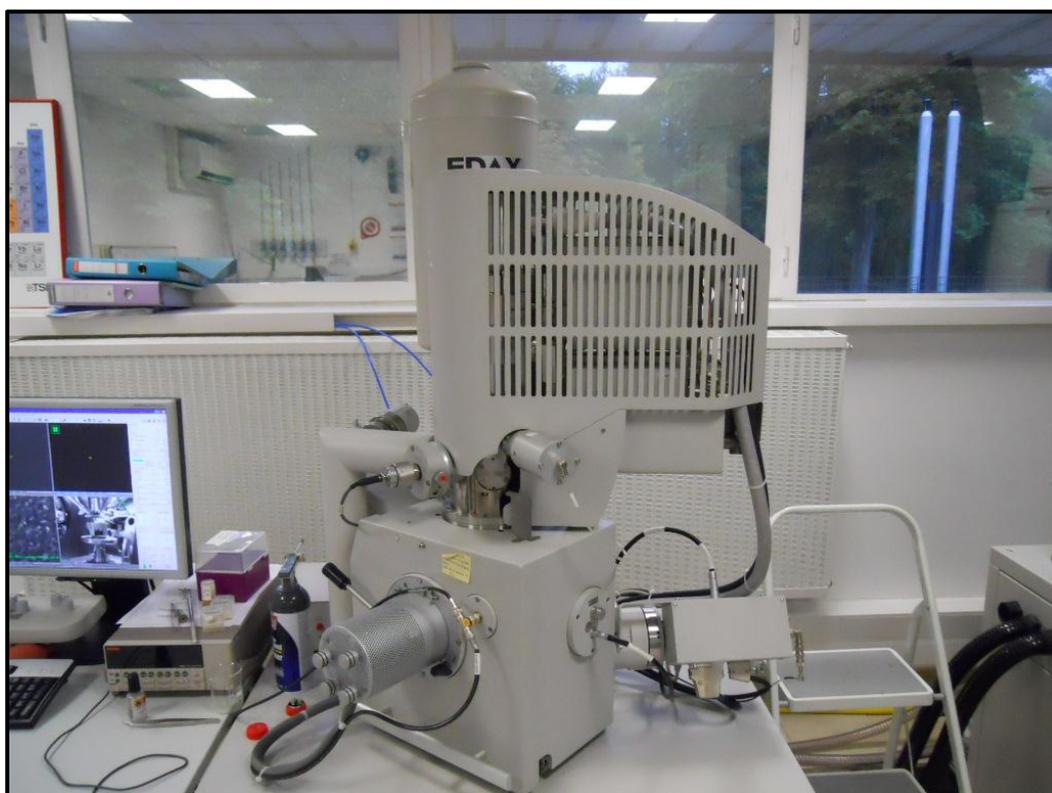


Figura 48 Microscopio elettronico a scansione utilizzato

13.1 Analisi in sezione

Per valutare lo spessore del film, i provini sono stati inglobati in resina epossidica, tagliati in sezione e lucidati a specchio.



Figura 49 Provini inglobati in resina, tagliati in sezione e lucidati a specchio

Le operazioni di taglio e lucidatura hanno inevitabilmente danneggiato la superficie del campione e l'interfaccia acciaio-*coating*; è stato comunque possibile valutare lo spessore del film in diversi punti, nella zona centrale dei campioni (in cui il film è più sottile e regolare) e in corrispondenza dei bordi:

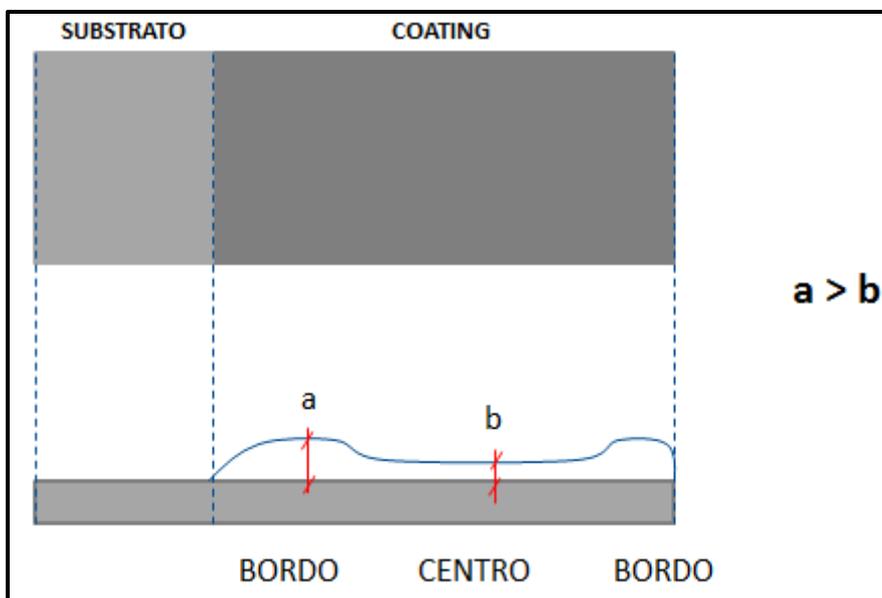


Figura 50 Rappresentazione schematica delle zone analizzate in sezione

Dopo l'individuazione dell'interfaccia acciaio-resina è stata eseguita una mappatura chimica della zona di interesse, per confermare la presenza del film di silice. Nelle immagini, i diversi elementi chimici vengono distinti in base al colore, mentre a una maggior luminosità nell'immagine corrisponde una maggior concentrazione dell'elemento considerato. È quindi immediato distinguere la zona costituita dal film di silice rispetto a quella costituita da acciaio inox

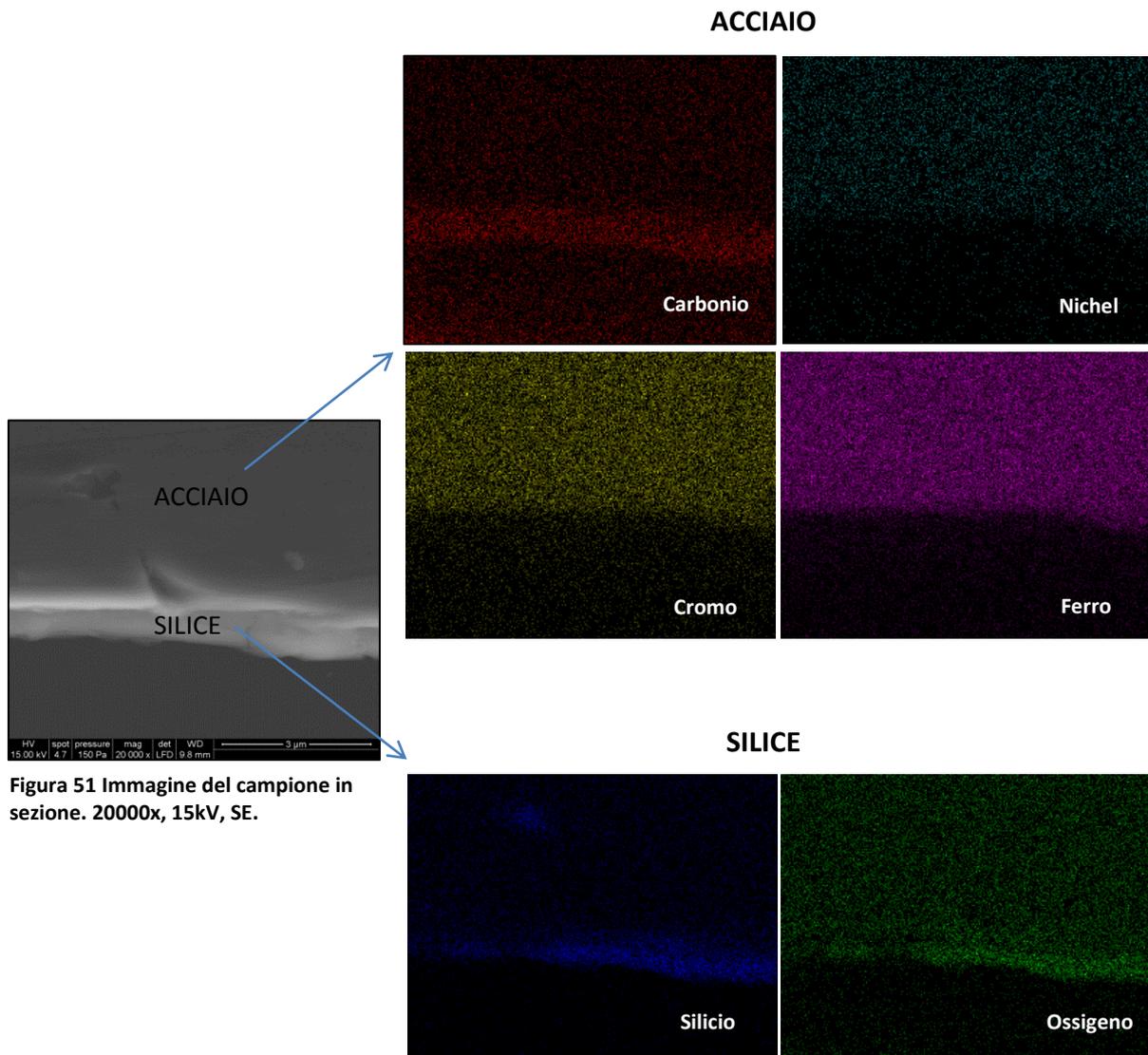


Figura 51 Immagine del campione in sezione. 20000x, 15kV, SE.

Dalle immagini si nota come la concentrazione di silicio e ossigeno sia effettivamente maggiore in corrispondenza di quella che è stata individuata come la zona del *coating*.

Attraverso il software di calcolo installato nel SEM, è stato in seguito misurato lo spessore del film in diversi punti e campioni, per avere un'idea dell'ordine di grandezza dello spessore.

13.1.1 Zone centrali

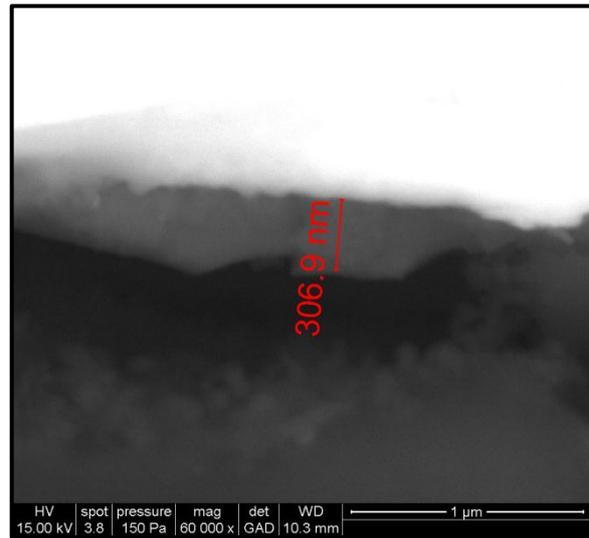
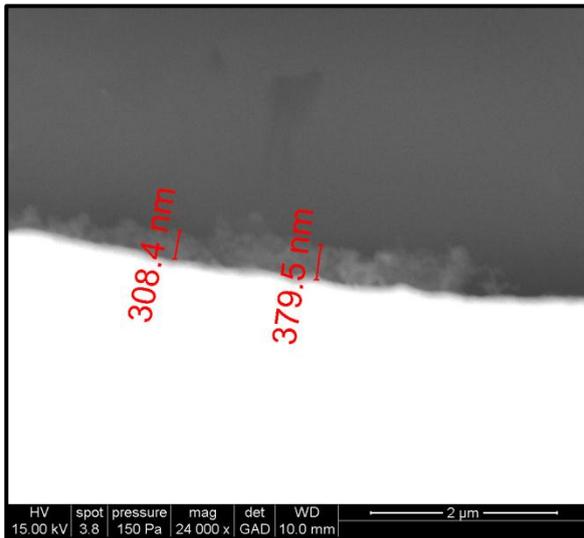


Figura 52 Coating su acciaio 304 lappato. 24000x. 15kV. BSE. Figura 53 Coating su acciaio 304 lappato. 60000x. 15kV. BSE.

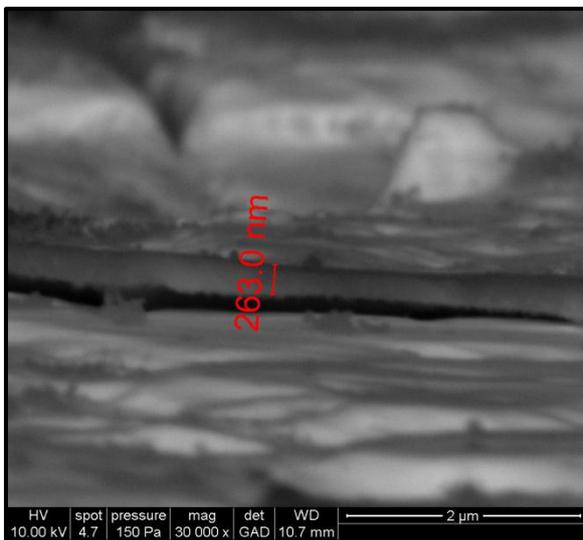


Figura 54 Coating su acciaio 304, zona centrale del campione. 30000x. 10kV. BSE.

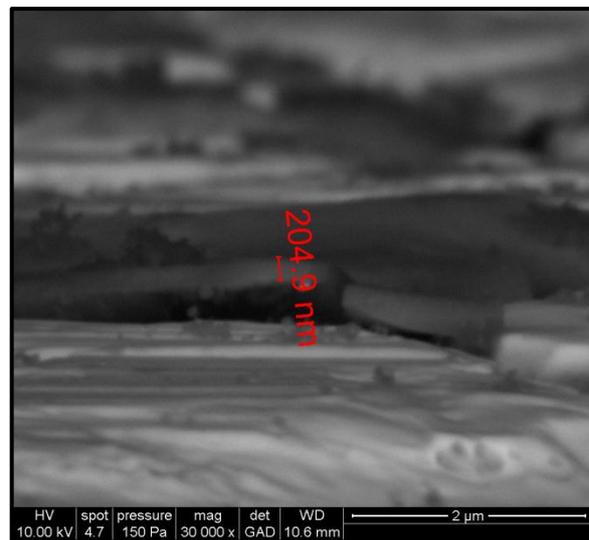


Figura 55 Coating su acciaio 304, zona centrale del campione. 30000x. 10kV. BSE.

13.1.2 Zone di bordo

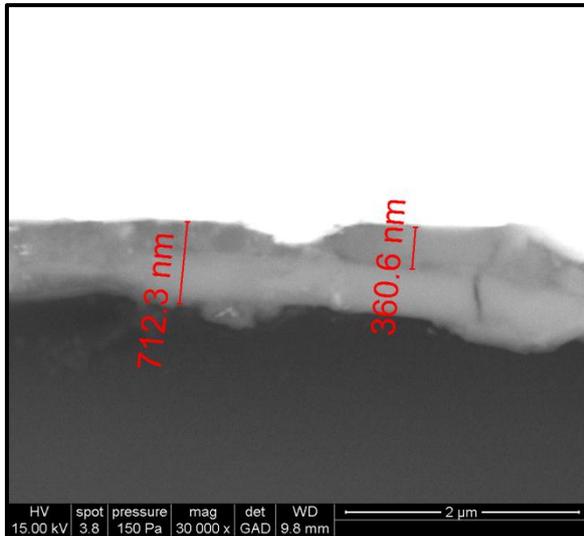


Figura 57 Coating su acciaio 304, zona di bordo. 30000x. 15kV. BSE.

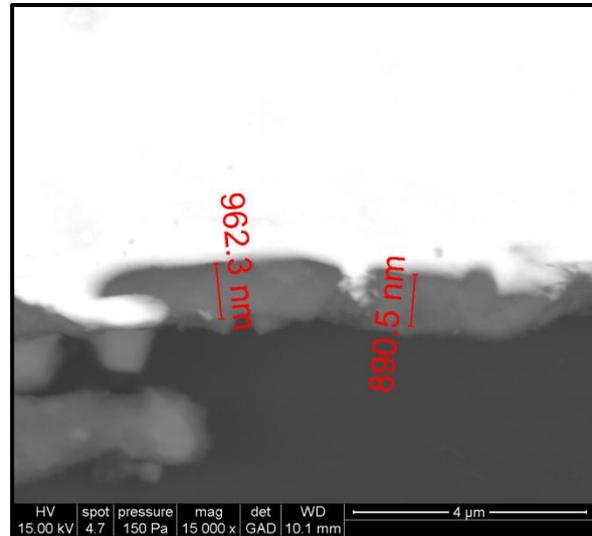


Figura 56 Coating su acciaio 304, zona di bordo. 30000x. 15kV. BSE.

Dai valori rilevati emerge come lo spessore indicativo del film di silice sia di qualche centinaio di nanometri nella zona centrale dei campioni, mentre in corrispondenza delle zone di bordo si raggiungono valori più elevati, vicini al μm ; tali risultati erano prevedibili, a causa degli inevitabili effetti di bordo derivanti dal *dipping*.

13.2 Analisi morfologiche

13.2.1 Difetti superficiali

Sono state acquisite immagini al microscopio elettronico in morfologia, allo scopo di determinare il comportamento del *coating* in presenza di difetti superficiali dei campioni.

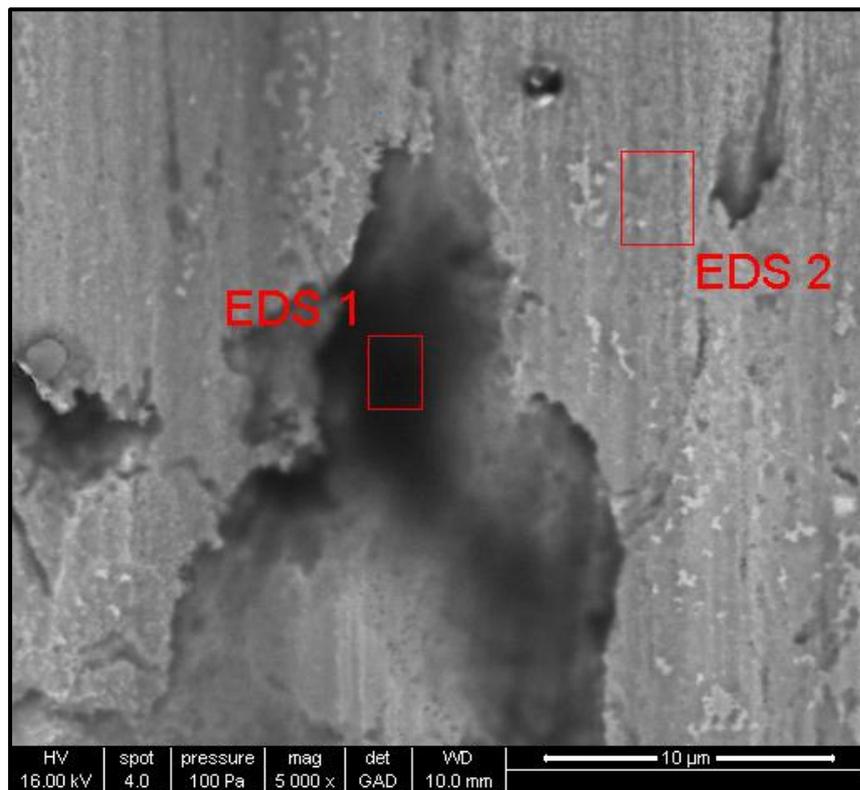


Figura 58 Difetto superficiale e analisi EDS su acciaio 441. 5000x. 16kV. BSE.

Tramite il detector EDX sono state analizzate due zone del *coating*: la prima in corrispondenza di una cavità superficiale, la seconda in una zona regolare.

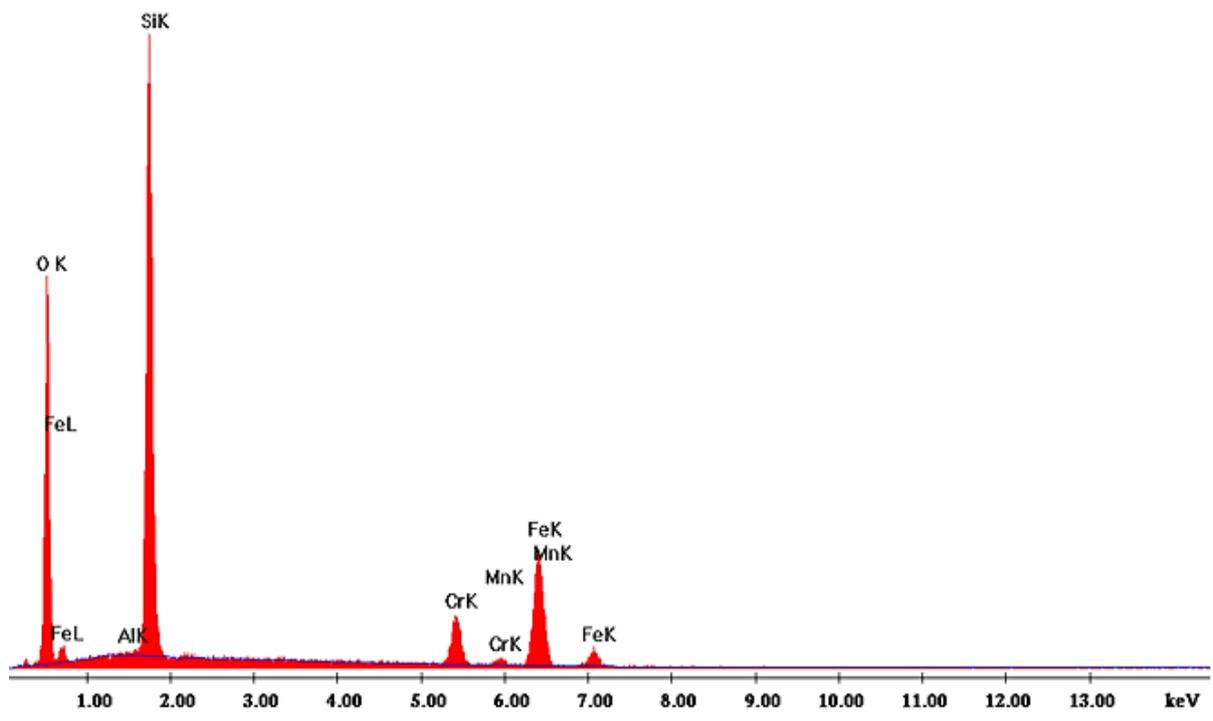


Figura 59 EDS 1. Analisi chimica della cavità superficiale

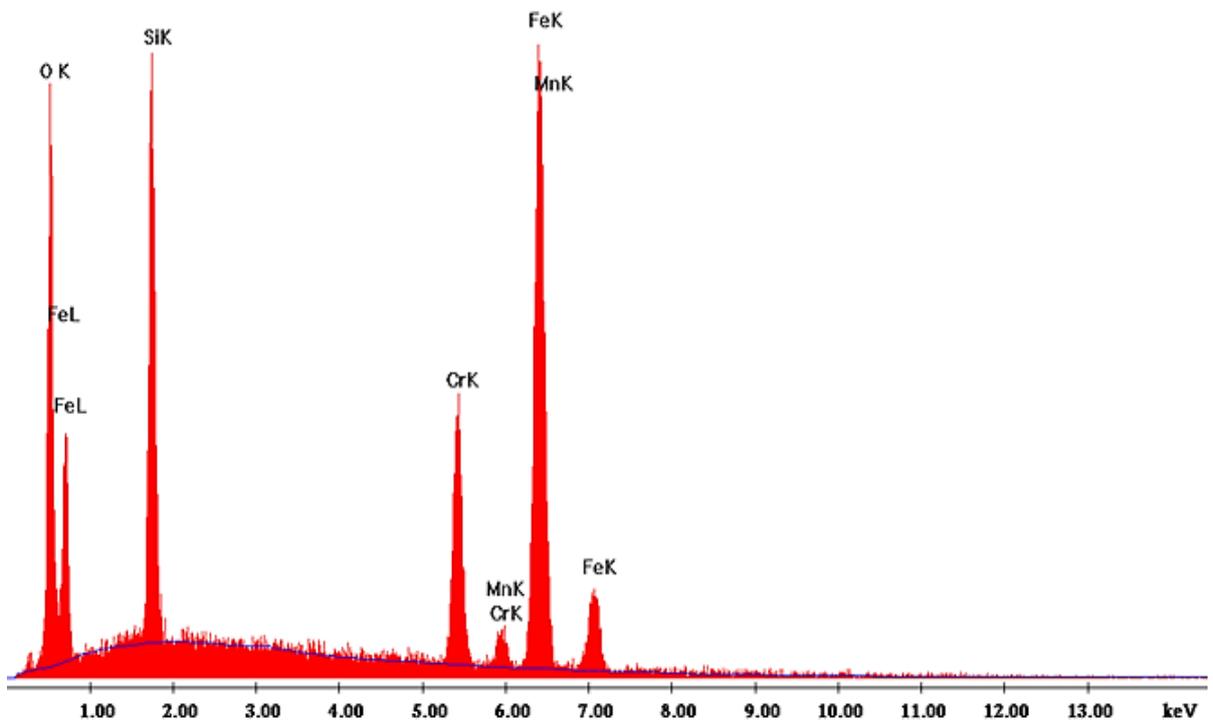


Figura 60 EDS 2. Analisi chimica della zona regolare del coating

Nella prima zona analizzata, osservando i picchi e le loro intensità, si nota un'elevata concentrazione di silice, oltre agli elementi componenti l'acciaio. Questi ultimi compaiono perché tale sistema di analisi non consente, come l'XPS, uno studio superficiale a profondità nell'ordine dei nanometri, ma maggiormente in profondità, quindi non si analizza solamente il *coating*. Nella seconda, invece, si nota un aumento della concentrazione degli elementi dell'acciaio rispetto alla silice.

Da tale analisi si possono ottenere utili indicazioni per quanto riguarda le modalità di ricoprimento del substrato da parte del *coating*; il fatto che in corrispondenza della cavità si rilevi una maggior concentrazione di silice rispetto all'altra, ovvero uno strato di silice più spesso, indica come il film ricopra il substrato anche in corrispondenza di difetti e danneggiamenti superficiali, offrendo quindi una protezione anche in caso di danneggiamento nel substrato prima della deposizione.

13.2.2 Rugosità superficiale

Sono state acquisite immagini della morfologia del ricoprimento su un campione di acciaio 304 tal quale e protetto, per ottenere sulle modalità di rivestimento, data l'elevata rugosità superficiale.

Alcune ipotesi sono rappresentate in figura. Nel caso 1, il *coating* ricopre il substrato riproducendone la morfologia; nel secondo caso, il *coating* ricopre il substrato planarizzando completamente la superficie, mentre nel terzo caso non si ha protezione in presenza di rugosità.

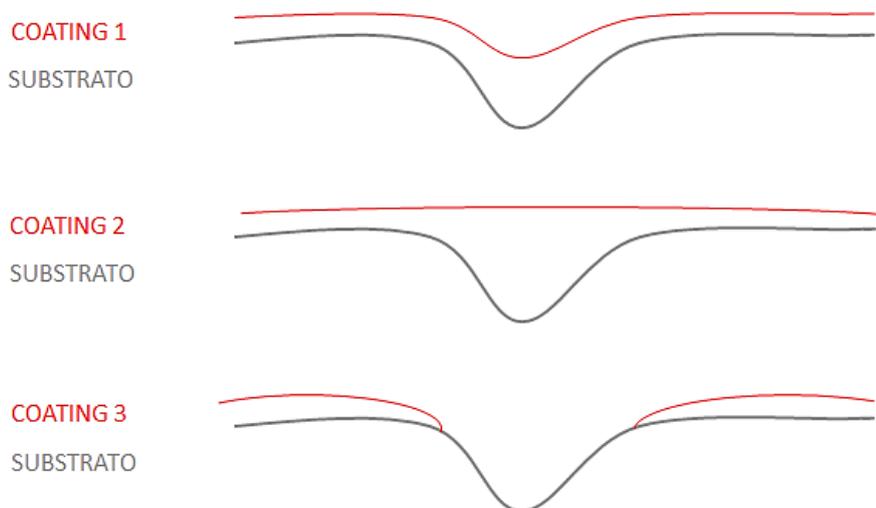


Figura 61 Possibili modalità di rivestimento del coating

Le immagini sono state acquisite tramite elettroni secondari per avere una migliore visione della morfologia, e tramite elettroni retrodiffusi per quanto riguarda la composizione chimica; infatti, nelle foto a elettroni retrodiffusi, l'immagine appare tanto più chiara o scura a seconda della composizione chimica (in particolare, tanto più chiara quanto più è elevato il numero atomico dell'elemento nella tavola periodica), ed è pertanto immediato distinguere il substrato dal film vetroso.

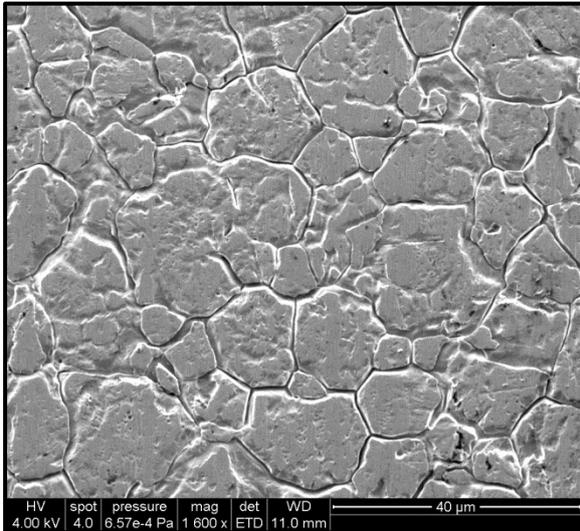


Figura 63 Substrato acciaio 304. 1600x. 4kV. SE.

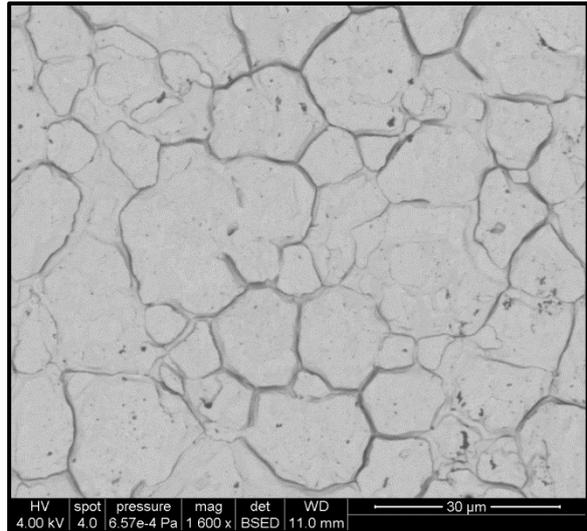


Figura 62 Substrato acciaio 304. 1600x. 4kV. BSE.

Nell'acquisizione delle immagini relative al *coating*, per eliminare il contributo del substrato metallico all'immagine, ottenendo solo quello del film, si è deciso di operare a minore energia, passando da 16 kV a 4 kV.

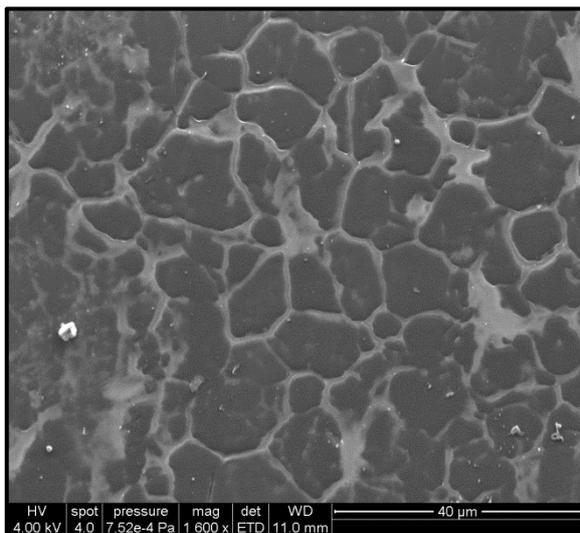


Figura 64 Acciaio 304 protetto da coating ottenuta da PHPS. 1600x. 4kV. SE.

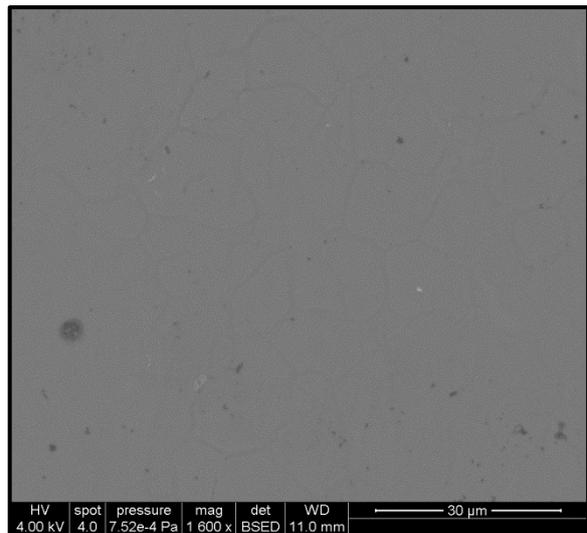


Figura 65 Acciaio 304 protetto da coating ottenuto da PHPS. 1600x. 4kV. BSE.

Come confermato dalle analisi XPS, il film ricopre completamente la superficie; dall'immagine a elettroni retrodiffusi, è evidente come non compaiano elementi costituenti l'acciaio, ma viene rilevato solamente il contributo della silice. Dall'immagine a elettroni secondari, invece, si vede come venga riprodotta la rugosità superficiale del substrato; non si ha quindi una completa planarizzazione della superficie. La modalità di ricoprimento ipotizzata è quindi la seguente:

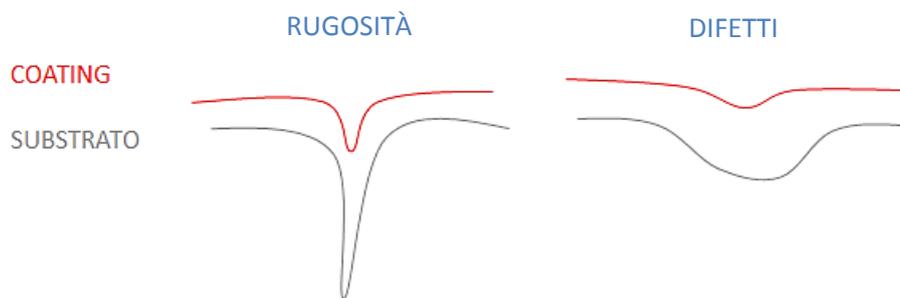


Figura 66 Rappresentazione schematica delle modalità di rivestimento del coating

14. Prove di *nanoscratch*

Sono state eseguite prove di *nanoscratch* per stimare alcune proprietà meccaniche del *coating*, in particolare sono stati misurati il coefficiente d'attrito e le modalità di frattura.

I *nanoscratches* sono stati eseguiti da un nanoindentatore Rockwell in DLC (*diamond like carbon*), del raggio di 5 μm , con un carico applicato F_N costante pari a 12 mN. Lo strumento utilizzato permette, oltre che di tracciare un profilo della superficie prima e dopo lo scratch, di misurare la forza tangenziale F_T conseguente all'applicazione del carico, da cui è poi possibile ricavare il coefficiente d'attrito $\mu = F_T/F_N$. Esso è inoltre equipaggiato con un microscopio ottico che consente un'analisi ottica del danneggiamento.



Figura 67 Nanoindentatore utilizzato

Inizialmente, è stato eseguito un *nanoscratch* su un campione non lappato, ma il danno non era visibile a causa dell'elevata rugosità del substrato. È stato quindi analizzato un campione lappato e non essendo i danni visibili con chiarezza mediante il solo microscopio ottico, è stato successivamente eseguita un'analisi dei campioni al microscopio elettronico.

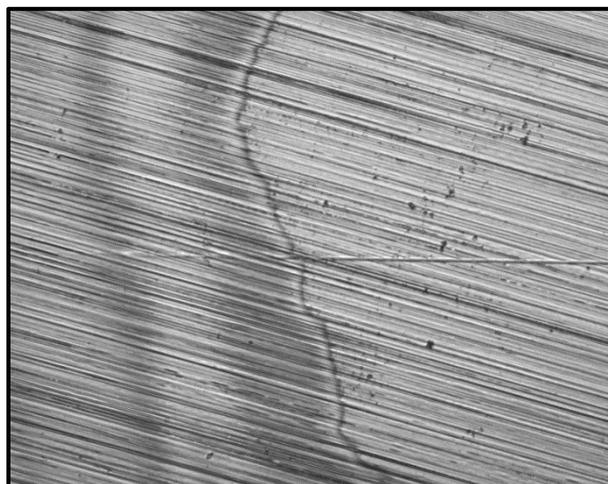


Figura 68 Immagine del nanoscratch al microscopio ottico.

14.1 Primo *nanoscratch* su campione lappato

Il primo scratch è stato eseguito partendo dal substrato (acciaio 304 lappato) e arrivando alla zona protetta dal *coating*, per una lunghezza complessiva di 5 mm.

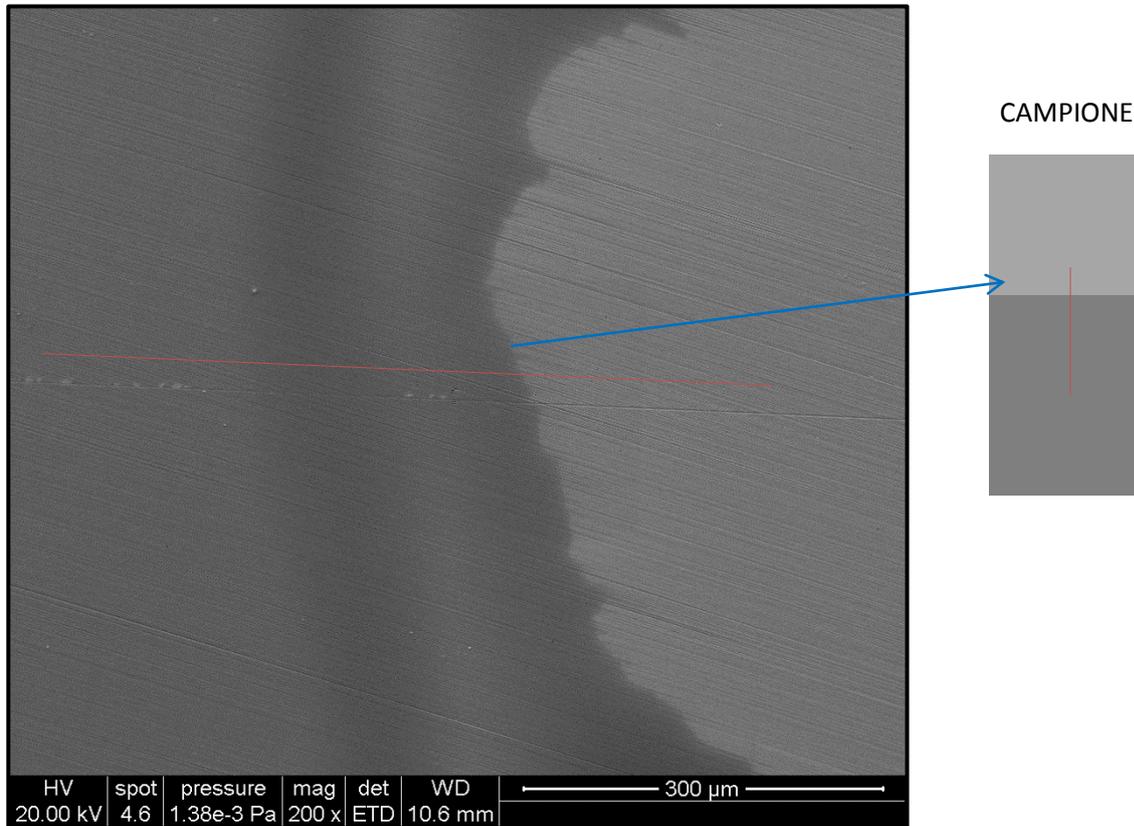


Figura 69 Nanoscratch nella zona di confine substrato-coating. 200x. 20kV. SE

A maggiori ingrandimenti si nota come in prossimità del solco lasciato dal nanoindentatore siano presenti zone in cui il film è saltato.

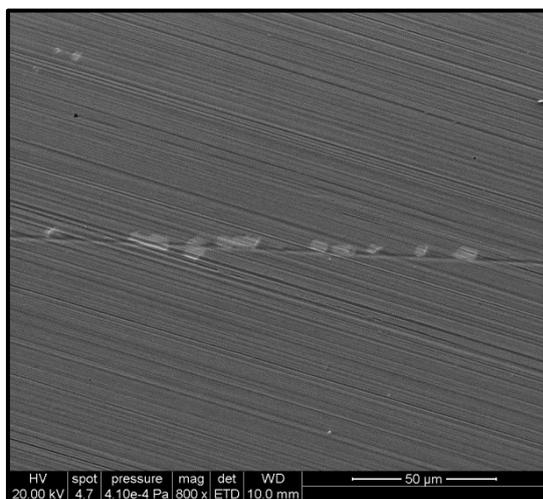


Figura 71 Traccia lasciata dal nanoscratch su campione di acciaio 304 lappato. 800x. 20kV. SE

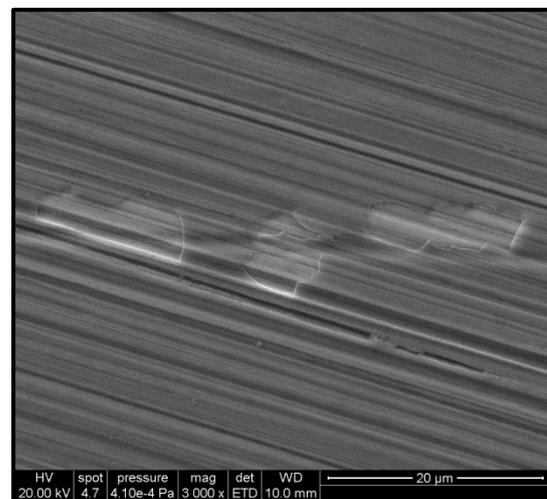


Figura 70 Cedimenti locali del coating. 3000x. 20kV. SE

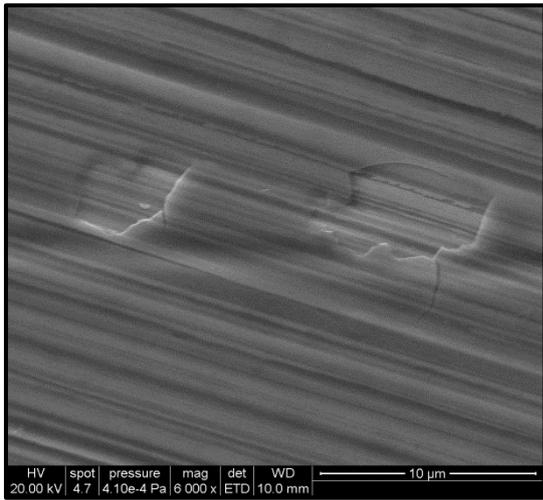


Figura 72 Cedimenti locali del coating. 6000x. 20kV. SE

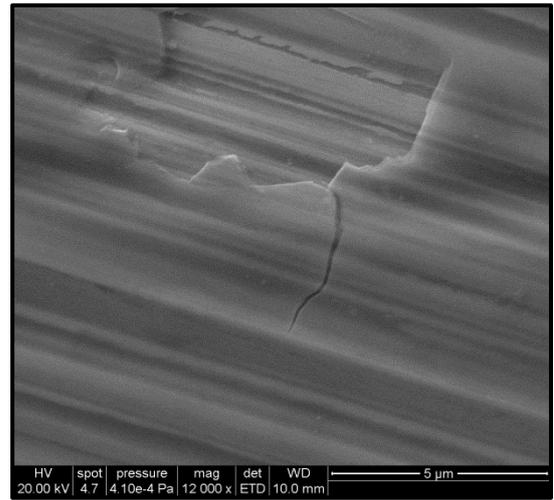
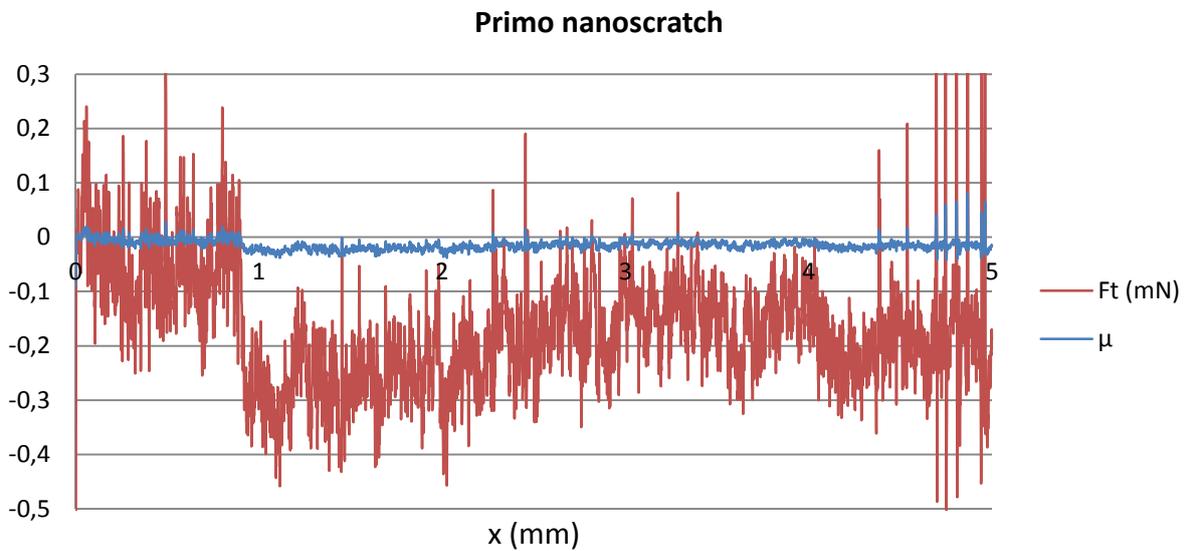


Figura 73 Dettaglio figura 6. 12000x. 20kV. SE

Nel seguente diagramma viene riportato l'andamento della forza tangenziale e del coefficiente d'attrito tra indentatore e superficie, inizialmente costituita dal substrato e in seguito dal coating:



Fino a circa 1 mm l'indentatore è a contatto con l'acciaio, mentre in seguito passa al coating; in corrispondenza di tale transizione, si nota una diminuzione della forza tangenziale, cui corrisponde un calo del coefficiente d'attrito:



14.2 Secondo *nanoscratch* su campione lappato

Il secondo scratch è stato eseguito nella zona centrale del campione (acciaio 304 lappato) protetto dal film, per una lunghezza di 1 mm.

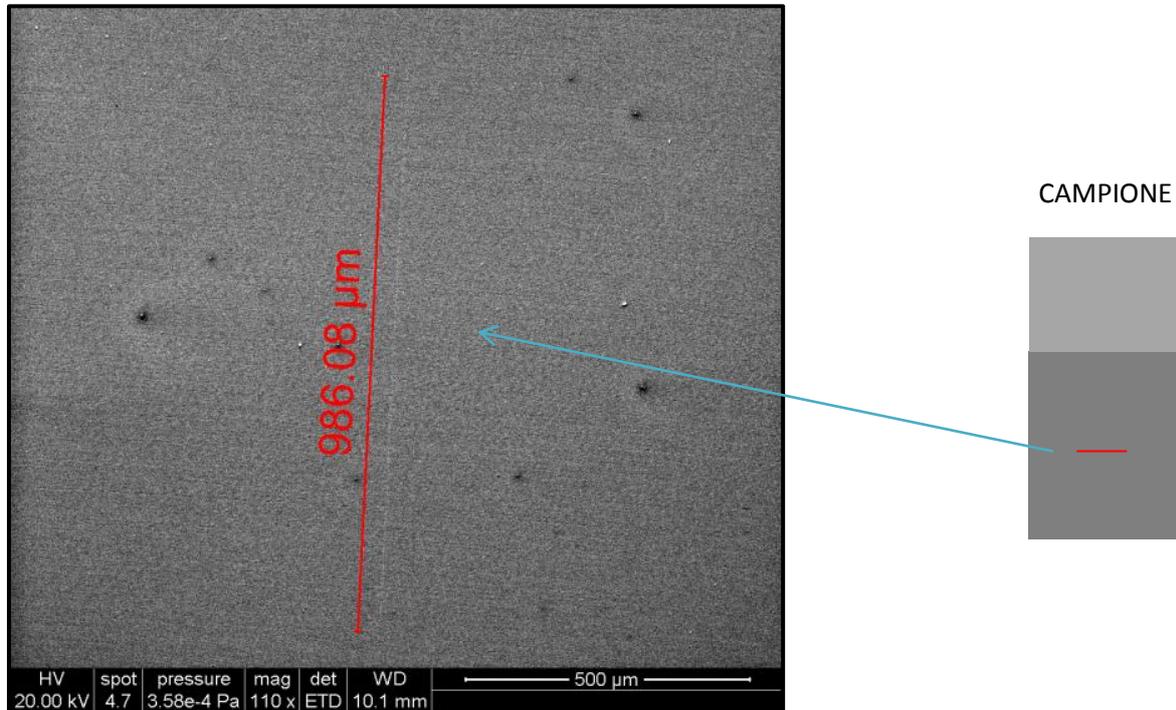


Figura 74 Traccia lasciata dal nanoscratch su campione di acciaio 304 lappato. 110x. 20kV. SE

A parità di carico applicato, in questo caso non sono visibili danni nel *coating*; ciò è dovuto al fatto che in corrispondenza della zona centrale del campione, come visto in precedenza, gli spessori in gioco del film sono minori. Esso è inoltre più omogeneo e le proprietà meccaniche saranno di conseguenza migliori.

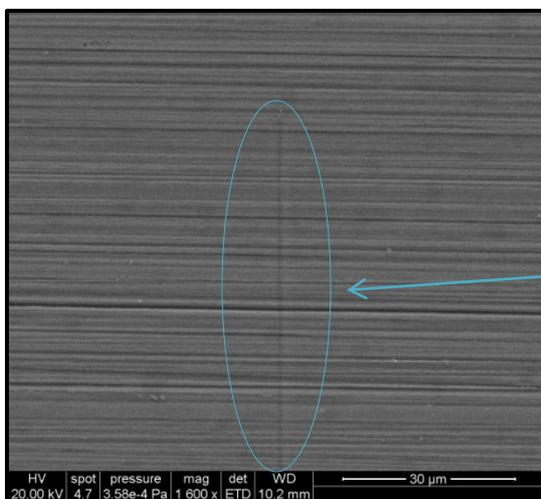


Figura 76 Traccia lasciata dal nanoscratch su campione di acciaio 304 lappato. 1600x. 20kV. SE

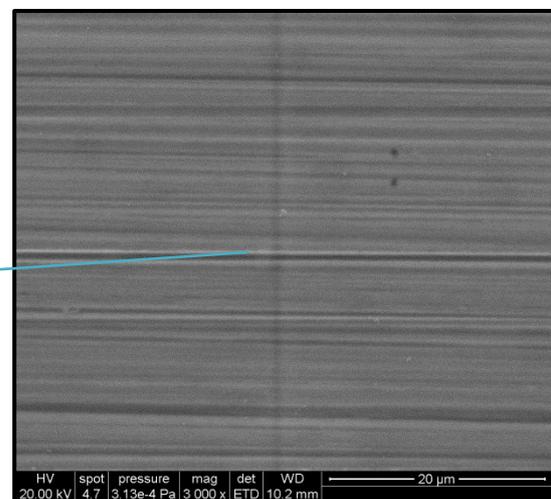
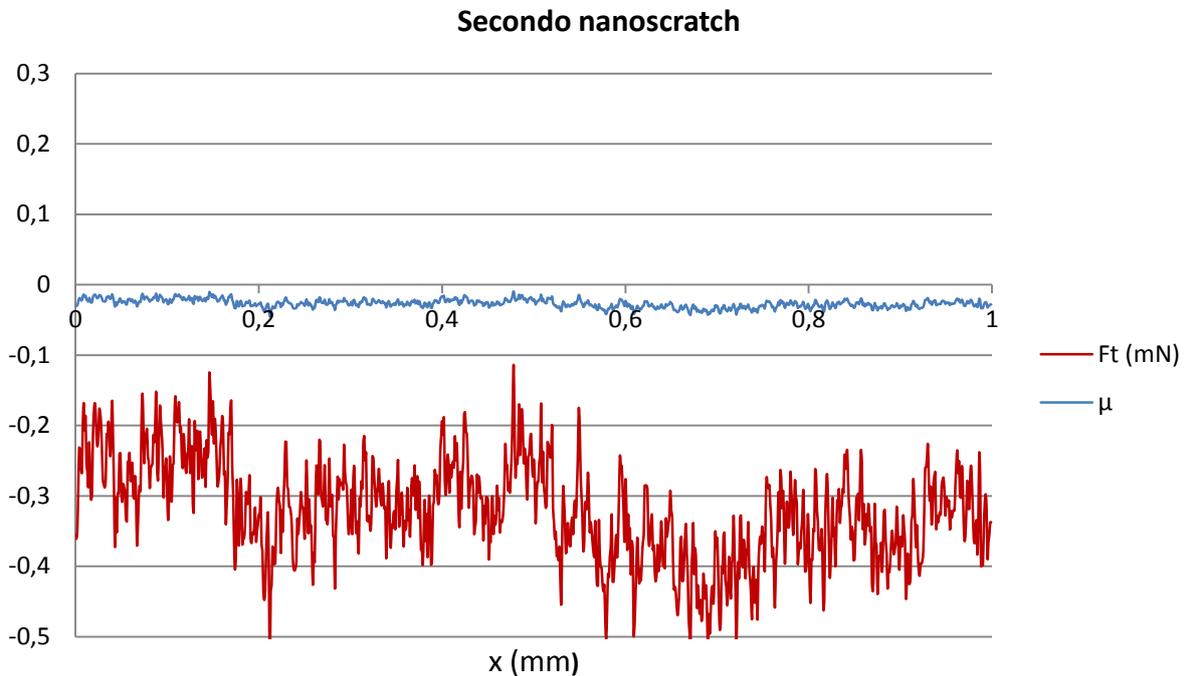


Figura 75 Dettaglio figura 9. 3000x. 20kV. SE

I dati ottenuti attraverso lo scratch nel *coating* sono i seguenti:



Dal diagramma si nota come il la forza tangenziale creatasi in seguito al carico normale sia minore rispetto al caso precedente; quindi, nella zona centrale del coating si avrà di conseguenza un minor coefficiente d'attrito:

	μ MEDIO
COATING BORDO	-0,016
COATING CENTRO	-0,027

I dati confermano il fatto che al centro il *coating* presenta migliori proprietà. La diminuzione del coefficiente d'attrito è un dato positivo per quanto riguarda la protezione verso fenomeni di attrito e usura. Sarebbe interessante confrontare tale variazione, da substrato a film, con dati relativi alla variazione di rugosità superficiale, ma purtroppo non è stato possibile eseguire una caratterizzazione dei campioni con l'AFM (*atomic force microscopy*), causa indisponibilità dello strumento.

14.3 Scratch manuale su campione non lappato

Sul campione è stata effettuata un'incisione manuale, per una lunghezza di qualche cm, nella zona centrale del campione non lappato, e in seguito sono state acquisite delle immagini del danneggiamento al SEM; attraverso l'opportuna regolazione dell'energia della sorgente elettronica, è stato possibile eliminare il contributo ottico del substrato metallico, che essendo molto rugoso non consentirebbe una buona visione del danno lavorando al microscopio ottico o al SEM a energia superiore:

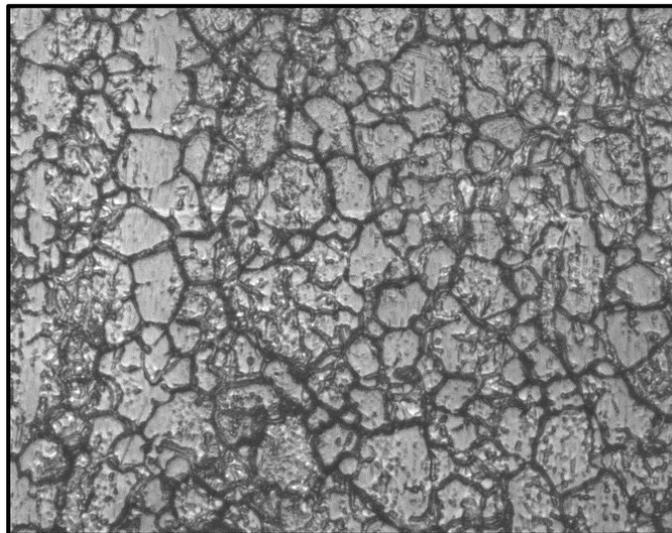


Figura 77 Immagine dello scratch al microscopio ottico. A causa dell'elevata rugosità del substrato, non è possibile vedere con chiarezza lo scratch

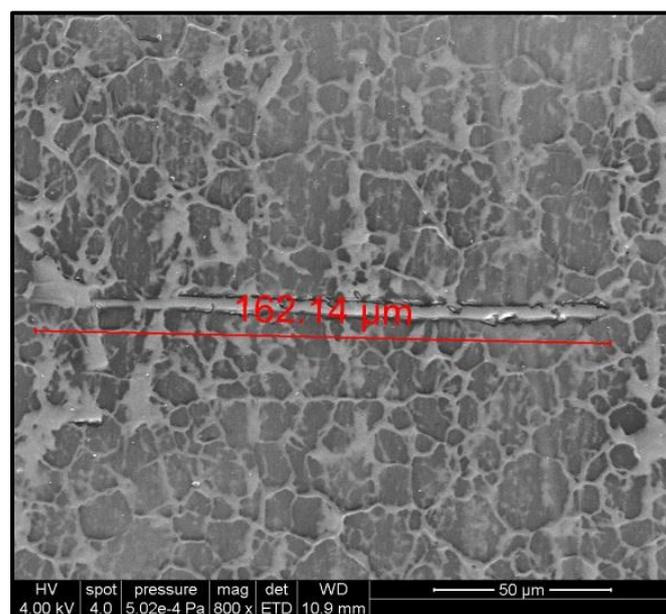


Figura 78 Immagine dello scratch al SEM, utilizzando bassa energia. 800x. 4 kV. SE

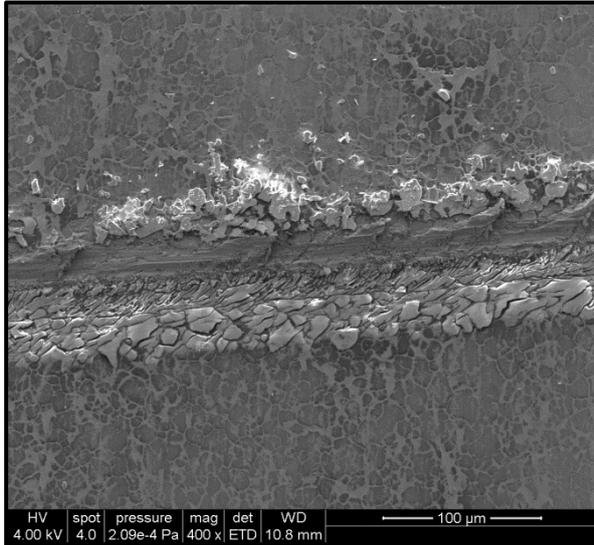


Figura 80 Traccia lasciata dallo scratch manuale su campione di acciaio 304. 400x. 4kV. SE

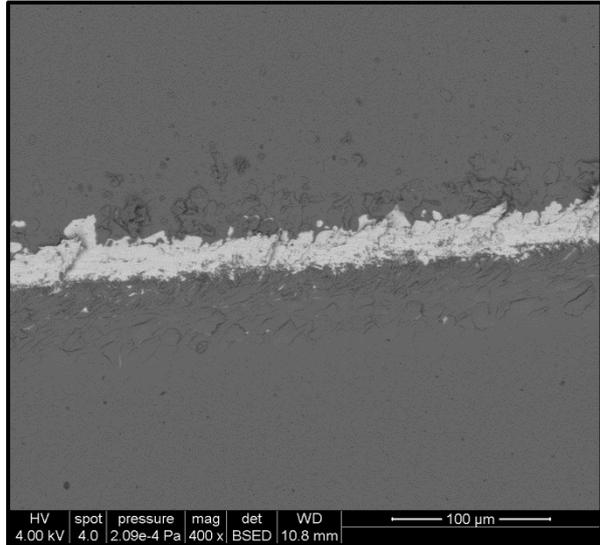


Figura 79 Traccia lasciata dallo scratch manuale su campione di acciaio 304. 400x. 4kV. SE

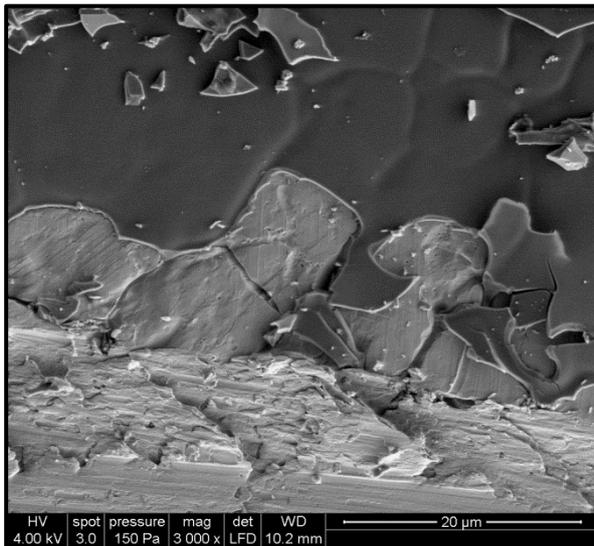


Figura 82 Dettaglio rottura film su campione di acciaio 304. 3000x. 4kV. SE

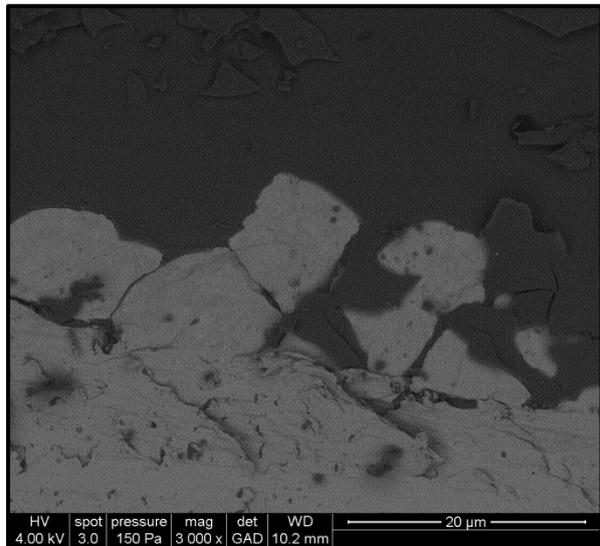


Figura 81 Dettaglio rottura film su campione di acciaio 304. 3000x. 4kV. BSE

Dalle immagini si nota come la rottura del *coating* sia di tipo fragile, con pezzi di film che si staccano dal substrato lasciando scoperta la superficie metallica (ciò è visibile dalle immagini a elettroni retrodiffusi, in cui la zona chiara è costituita dall'acciaio).

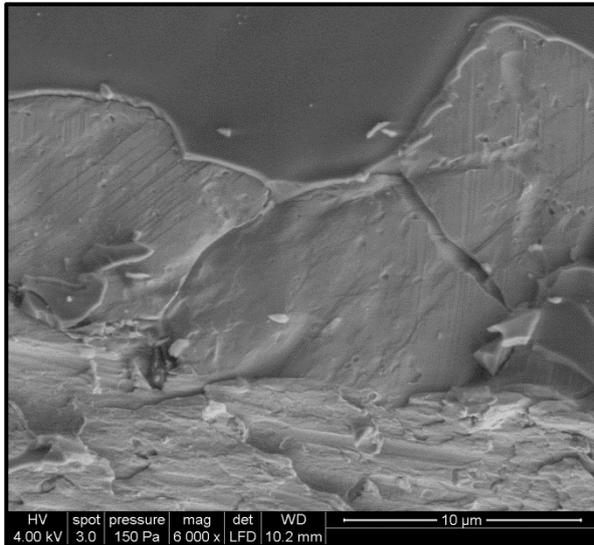


Figura 84 Dettaglio figura 16. 6000x. 4kV. SE

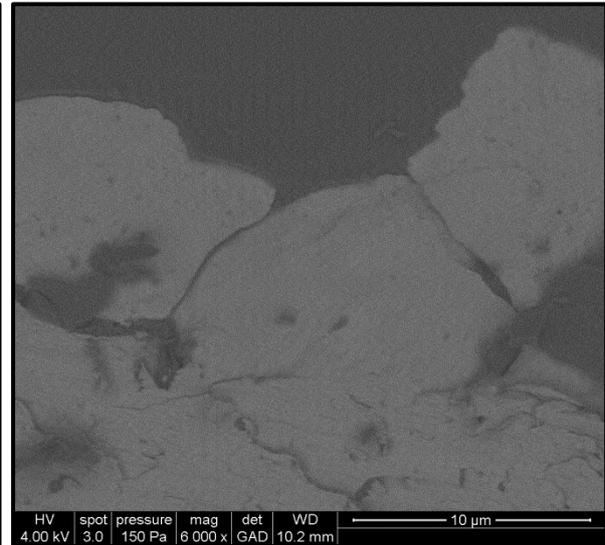


Figura 83 Dettaglio figura 17. 6000x. 4kV. BSE

Il distacco sembra avere come punti di innesco i bordi di grano, ovvero dove la rugosità è maggiore; ciò potrebbe essere dovuto al fatto che in tali zone la reticolazione del precursore, che avviene con diminuzione di volume, causerebbe una maggior concentrazione delle tensioni rispetto alle zone regolari del substrato.

Sarebbe quindi interessante valutare il contributo della rugosità superficiale all'adesione del *coating*.

7. Conclusioni

Nel lavoro di tesi è stata accertata l'efficacia del rivestimento applicato. Il peridropolisilazano depositato mediante la tecnica del *dip coating*, dopo opportuna catalisi, è stato convertito efficacemente in silice, formando un film che ha rivestito in modo soddisfacente i campioni analizzati.

Dalle prove di caratterizzazione è emerso come le proprietà di bagnabilità della superficie siano migliorate in seguito all'applicazione del *coating*; ciò conferirebbe indubbi vantaggi per quanto riguarda la pulizia e manutenzione, oltre a rendere tale prodotto interessante, ad esempio, per applicazioni in ambito alimentare, dove la diminuzione della superficie a contatto con soluzioni corrosive offrirebbe sicuramente dei benefici. Inoltre, i substrati non sono stati sottoposti a particolari processi di finitura superficiale e al momento della deposizione presentavano numerose disomogeneità e segni di usura; il trattamento utilizzato si propone quindi anche per il consolidamento delle prestazioni di manufatti di acciaio in esercizio, essendo applicabile in modo semplice e dimostrando una buona riproducibilità anche in condizioni di rugosità superficiali differenti. I test elettrochimici hanno inoltre confermato come la resistenza a corrosione dei campioni protetti dal film sia aumentata di almeno un ordine di grandezza; particolarmente interessante è il risultato ottenuto nel caso dell'acciaio martensitico, la cui resistenza ha raggiunto valori molto elevati.

Interessante sarebbe valutare l'influenza della preparazione e rugosità superficiale dei campioni sull'adesione del *coating* e sulle conseguenti proprietà.

Bibliografia

- [1] July 2002 MP Supplement — Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States
- [2] C. A. Zapffe - Stainless Steel, American Society for Metals (1949)
- [3] Gli acciai, Dispense di lezione, Corso di Tecnologia dei Materiali Metallici
- [4] P. Pedefferri - Corrosione e protezione dei materiali metallici, CittaStudi Edizioni (2006)
- [5] C. Di Bello – Biomateriali, Patron Editore, 2004
- [6] C. Cibaldi - I criteri di scelta e di trattamento degli acciai da costruzione e da utensili, Volume I, AQM (1990)
- [7] C.J Brinker, G.W. Scherer - Sol-Gel Science & Technology, Academic Press (1990)
- [8] S.M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Ma - J. Mater. Sci. Technol., Vol.18, No.3 (2002)
- [9] M. Guglielmi – Sol-Gel Coatings on Metal, J. Of Sol-Gel Sci. and Tech. 8, 443–449 (1997)
- [10] G.M. Bizzotto - Polisilazani: precursori chimici innovativi per la sintesi di ceramiche a base di silicio, Tesi di Laurea (2011)
- [11] A. Vezzoli – Film di silice ottenuti da precursori polisilazanici per la protezione di manufatti in alluminio, Tesi di laurea (2009)
- [12] C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson - Encyclopedia of materials characterization, Materials characterization series, Butxetworch-Heinemann (1992)
- [13] Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook, Volume 13A, ASM International (2003)
- [14] Friction, Lubrication, and Wear Technology, ASM Handbook, Volume 18, ASM International (1992)
- [15] Mechanical Testing and Evaluation, AMS Handbook, Volume 8, ASM International (2000)
- [16] M. A. Aegerter, Martin Mennig - Sol-gel technologies for glass producers and users, Kluwer Academic Publisher Group (2004)
- [17] B. Dal Bianco, R. Bertocello, A. Bouquillon, J. Dran, L. Milanese, S. Roehrs, C. Sada, J. Salomon, S. Voltolina - Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 2983–2992
- [18] A. Vezzoli - Protezione di manufatti in alluminio mediante film silicatici “Sol-Gel”, Tesi di Laurea (2007)
- [19] Surface Engineering, ASM Handbook, Volume 5, ASM International (1994)
- [20] A. Vezzoli - Profili di profondità, Relazione (2010)
- [21] T.Kubo, E.Tadaoka, H. J.Kozuka - Of Sol-Gel Sci. and Tech., 31, 257 (2004)

Ringraziamenti

Dopo 5 anni di intensi studi, è giunta l'ora di terminare con i dovuti ringraziamenti.

Ringrazio innanzitutto la Dott. Calliari per avermi dato la possibilità di svolgere l'attività di tesi sotto la sua supervisione, oltre ad avermi "spedito" in Lussemburgo dove ho vissuto una bellissima esperienza; ringrazio pertanto il Tudor Centre e tutte le persone con cui ho collaborato, in particolar modo l'Ing. Joao Bomfim. Un ringraziamento particolare va ovviamente al Dott. Andrea Vezzoli, che mi ha seguito e supportato durante tutto il lavoro, con enorme disponibilità e pazienza. Un grazie anche al Prof. Bertocello, senza il quale non avrei partecipato a questo progetto e al Dipartimento di Scienze Chimiche per l'ospitalità.

Voglio ora esprimere la più sentita riconoscenza ai miei genitori, per tutti i sacrifici fatti e per avermi sempre dato il loro supporto. Un grazie anche ai miei fratelli per la sopportazione durante i miei scleri domestici, sperando che prima o poi facciate giudizio! Scherzi a parte, essendo il fratello maggiore so che dovrei dare sempre il buon esempio; d'ora in poi spero di esserne all'altezza (come si suol dire, meglio tardi che mai!).

Grazie di cuore, inoltre, alle mie zie/zii cugine/cugini nonne/i per i bellissimi e indelebili momenti trascorsi insieme, dall'infanzia ad oggi.

Un ringraziamento speciale va a Barbara, per aver reso sereno e felice quest'anno passato insieme; prima o poi arriveranno pure le zuffe, ma godiamoci questo ormai lungo periodo di pace, che in realtà sembra poter non finire mai.

Grazie ai miei coinquilini padovani Elisa, Mattia, Valentina, Karin, (l'ordine è puramente casuale) per i 5/3/2 anni trascorsi insieme, tra cene pre-natalizie e curiose feste in luoghi improbabili. La convivenza in questo lungo periodo universitario è stata uno spasso, grazie della vostra pazienza nei miei confronti. Prima o poi ci riprenderemo la nostra casetta!

Si ringrazia il Bokez Club e tutti gli addetti ai lavori per avermi mantenuto il libero accesso, sebbene la mia presenza sia stata saltuaria negli ultimi anni. Grazie a tutti i miei amici, maladensi e non, e ai miei ex compagni Troniani per i momenti di svago e le profonde e costruttive conversazioni che, talvolta inaspettatamente, sono nate.

Grazie ai miei compagni di corso Mattia, Luca e Marco per i deliziosi pranzetti assunti alla mensa universitaria e le interminabili partite a carte. Grazie alla signora pinzatrice per le asfissianti richieste (tra l'altro mai soddisfatte) e al Bigol per le sonore risate e i consigli gastronomici.

Insomma, grazie a tutte le persone che in questi 5 anni hanno fatto parte della mia vita, chi più chi meno. Ora si apre un nuovo capitolo, vedremo che succederà... ma con al mio fianco tutte le persone su cui so di poter sempre contare, magari ce la farò pure io!



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI

MATERIALI

TESI DI LAUREA

FILM INORGANICI PER LA PROTEZIONE DELL'ACCIAIO INOX

Relatore: Dott.ssa Irene Calliari

Correlatori: Prof. Renzo Bertoncello

Dott. Andrea Vezzoli

Ing. Joao Bomfim

Laureando: Andrea Marcon

Matr. n. 626674

Anno Accademico 2011/2012

Alla mia famiglia

Indice

1. Introduzione	1
1.1 Il problema della corrosione	1
1.2 Obiettivo del lavoro di tesi	1
2. Gli acciai inossidabili	3
2.1 Generalità	3
2.2 Classificazione	3
2.3 Principali caratteristiche	5
2.4 Corrosione negli acciai inox	7
3. Coating ceramici	10
3.1 Processi sol-gel	11
4. I polisilazani	15
4.1 Generalità	15
4.2 Sintesi di polisilazani	16
5. Il peridropolisilazano	18
5.1 Generalità	18
5.2 Sintesi del PHPS	18
5.3 Conversione del PHPS a silice	21
6. Strumenti e tecniche di indagine utilizzati	23
6.1 Spettroscopia fotoelettronica a raggi x (XPS)	23
6.1.1 Introduzione	23
6.1.2 Principi di base	24
6.1.3 Spettri XPS	24
6.1.4 Elettroni Auger	25
6.1.5 Sensibilità superficiale	26
6.1.6 Apparato strumentale	27
6.2 Spettroscopia infrarossa (IR)	28
6.2.1 Introduzione	28
6.2.2 Principi di base	29
6.2.3 Apparato strumentale	30
6.2.4 Attenuated total reflectance (ATR)	31
6.2.5 Spettro infrarosso	32
6.3 Angolo di contatto dinamico	34
6.3.1 Introduzione	34
6.3.2 Apparato strumentale	36
6.4 Prove elettrochimiche	38
6.4.1 Introduzione	38

6.4.2	Misure di polarizzazione	38
6.4.3	Estrapolazione di Tafel	39
6.5	Scratch test	41
6.5.1	Strumentazione e procedura	41
6.6	Test nanomeccanici: nanoscratch	42
6.6.1	Strumentazione e procedura	43
7.	Preparazione dei campioni	44
7.1	Substrati utilizzati	44
7.2	Pulizia dei substrati	45
8.	Ottimizzazione della deposizione del precursore	46
8.1	Soluzione di precursore utilizzata	47
8.2	Catalisi basica con vapori di ammoniaca	47
8.3	Velocità di estrazione	47
8.3.1	Primo confronto (ampio range di velocità)	48
8.3.2	Secondo confronto (basse velocità)	49
8.3.3	Terzo confronto (ampio range di velocità)	50
8.4	Preparazione campioni tramite precursori sol-gel tradizionali	50
9.	Misure dell'angolo di contatto	52
10.	Analisi XPS	55
10.1	Coating ottenuti con precursori sol-gel tradizionali	56
10.2	Coating ottenuti con PHPS	57
11.	Analisi elettrochimiche	61
11.1	Campioni protetti da coating ottenuti da precursori sol-gel	62
11.2	Campioni protetti da coating ottenuti da PHPS	63
12.	Analisi FTIR	66
13.	Analisi SEM	69
13.1	Analisi in sezione	69
13.1.1	Zone centrali	72
13.1.2	Zone di bordo	73
13.2	Analisi morfologiche	74
13.2.1	Difetti superficiali	74
13.2.2	Rugosità superficiale	76
14.	Prove di nanoscratch	79
14.1	Primo nanoscratch su campione lappato	80
14.2	Secondo nanoscratch su campione lappato	82
14.3	Scratch manuale su campione non lappato	84
15.	Conclusioni	87

Bibliografia

1. Introduzione

1.1 Il problema della corrosione

In uno studio sulla corrosione effettuato dalla *National Association of Corrosion Engineers* (NACE)^[1] è emerso che negli USA i costi diretti, comprendenti i materiali da sostituire e l'intervento di sostituzione, sono ammontati a 276 miliardi di dollari nel 1998, circa il 3,1% del PIL. Oltre ai costi diretti è necessario considerare quelli indiretti, legati alla perdita di produzione, all'inattività dell'impianto, all'inquinamento, ai danni a persone e cose.

Stime più recenti indicano che il totale dei costi diretti e indiretti della corrosione negli USA si aggira attualmente attorno a 1000 miliardi di dollari. È quindi evidente come il mondo scientifico e industriale sia fortemente interessato a prevenire o rallentare tale fenomeno attraverso tecniche che utilizzano le conoscenze di base della corrosione, come la protezione catodica, la scelta del materiale più resistente, l'uso di inibitori di corrosione, il miglioramento del design.

Nel caso particolare dell'applicazione di coating su acciai, visto l'aumento dei prezzi negli ultimi anni è attualmente di enorme interesse individuare nuovi materiali mirati a offrire tempi di esercizio dei manufatti più lunghi possibili, a costi produttivi e applicativi vantaggiosi.

1.2 Obiettivo del lavoro di tesi

L'obiettivo del lavoro di tesi consiste nella verifica dell'applicabilità e delle prestazioni di protezione verso fenomeni di degradazione ottenibili da un *coating* di silice, sottile e trasparente, derivato da precursori inorganici su substrati di acciaio inox con comune finitura da laminazione, quindi senza trattamenti superficiali particolari.

In questo lavoro si è utilizzata una tecnica innovativa e poco studiata, derivante dai processi sol-gel, che prevede la deposizione di un film sottile di peridropolisilazano e la conseguente conversione a silice per effetto dell'umidità ambientale, catalizzata mediante un trattamento con vapori ammoniacali. La particolarità e il vantaggio derivanti da questa combinazione precursore-tecnica di deposizione è la possibilità di deporre il *coating* a temperatura ambiente e in atmosfera non controllata, oltre alla totale assenza di trattamenti termici.

Il precursore utilizzato consente di superare alcune inevitabili difficoltà operative riscontrate nella tradizionale tecnologia sol-gel, come la difficile adesione substrato-film e l'elevata probabilità di formazione di cricche; infatti, quando film sottile e substrato possiedono coefficienti di espansione termica diversi, ed è il caso acciaio-silice, l'attuazione di processi di riscaldamento per promuovere la condensazione del sol-gel si dimostra deleteria.

Inoltre, mentre i tradizionali processi di deposizione di *coating* e film sottili necessitano generalmente di temperature elevate e tecnologie complesse, nel lavoro di tesi si è utilizzata una tecnica semplice, veloce e che non prevede temperature elevate; infatti, mediante le corrispondenti soluzioni di precursore in solvente, substrati anche di geometria complessa possono essere rivestiti con semplici tecniche di *dipping*, *spinning* o *spray*.

Lavori relativi all'utilizzo di questa tecnica sono presenti in letteratura, tuttavia i risultati ottenuti su altri materiali in specifiche condizioni sperimentali non sono utilizzabili per prevedere il comportamento in presenza di altri substrati e condizioni superficiali in quanto i film ottenibili sono talmente sottili da risultare estremamente sensibili alle interazioni tra essi e il substrato.

2. Gli acciai inossidabili

2.1 Generalità^[2]

Gli acciai inossidabili sono leghe ferrose contenenti una percentuale di cromo non inferiore al 12 % e una percentuale di carbonio inferiore a 1.2 %.

La “scoperta” dell'acciaio inossidabile risale al periodo tra il 1900 e il 1915; tuttavia, come numerose altre scoperte, è dovuta al risultato degli studi di diversi individui che hanno avuto inizio nel 1821. In quell'anno Berthier ha scoperto che se l'acciaio viene legato con cromo diviene resistente ad alcuni acidi; altri ricercatori hanno studiato gli effetti del cromo in una matrice ferrosa, ma utilizzando basse percentuali di cromo. Nel 1872 Woods e Clark, in un brevetto, hanno identificato come resistente a un acido e all'atmosfera una lega contenente dal 30 al 35% di cromo e 1.5-2% di tungsteno. In seguito, nel 1875, Brustlein ha riconosciuto l'importanza del livello di carbonio, oltre a quello del cromo. L'acciaio inox necessita infatti di avere un livello di carbonio molto basso; molti ricercatori si erano concentrati solamente nello studio della composizione cromo/ferro, per cui la difficoltà nell'ottenere il giusto livello di carbonio è rimasta irrisolta per molti anni.

2.2 Classificazione

Questi acciai vengono divisi in varie classi a seconda della loro struttura:

- acciai inox martensitici
- acciai inox ferritici
- acciai inox austenitici
- acciai inox austeno-ferritici (duplex)
- acciai inox indurenti per precipitazione

Una sostanziale differenza tra i tipi di acciai è che solo i primi sono sensibili a trattamenti termici, in quanto quelli austenitici e ferritici non hanno possibilità di trasformazioni di fase.

Per valutare l'influenza dei vari elementi alliganti sulla loro struttura, è possibile ricorrere alla classificazione di Schaeffler (comprendente tuttavia solo le prime quattro classi), che introduce i seguenti due parametri:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30\%C + 0.5\%Mn + 30\%N$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1.5\%Si + 0.5\%Nb$$

Ni_{eq} comprende i principali elementi γ -geni, che favoriscono la formazione della fase γ , mentre Cr_{eq} comprende i principali elementi α -geni, stabilizzanti la fase α .

Nell'omonimo diagramma, in ordinata è indicato il Ni_{eq} e in ascissa il Cr_{eq} :

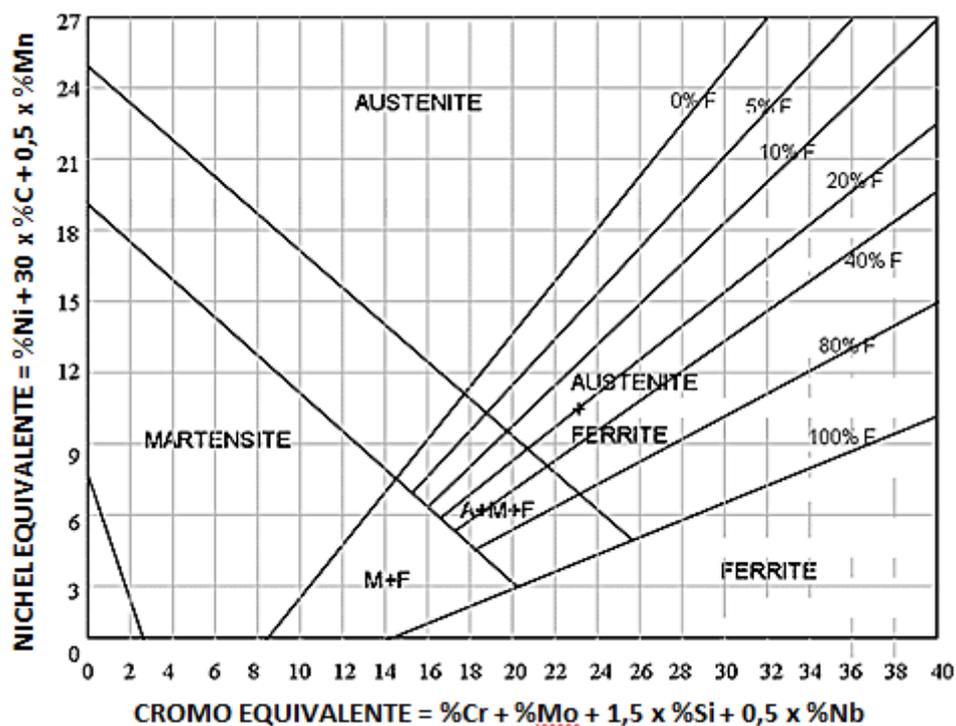


Figura 1 Diagramma di Schaeffler

Generalmente, quando si parla di diagrammi strutturali è opportuno specificare la velocità di raffreddamento; nel caso in questione essa è abbastanza rapida in quanto il diagramma di Schaeffler è stato messo a punto per studiare le strutture dei cordoni di saldatura, dove il raffreddamento non dovrebbe essere molto più veloce di quando condotto in aria ma in realtà è più rapido per via della conduzione termica: per questo motivo può comparire la martensite. Affinché un acciaio possa essere definito inossidabile, è necessario un contenuto minimo di Cr del 12%, quindi solo la parte destra del diagramma viene presa in considerazione. È opportuno però partire da una premessa: gli acciai inox prendono il loro nome dal fatto che

resistono alla corrosione, ma ciò è vero solo lavorando in maniera corretta e in ambienti opportuni.

2.3 Principali caratteristiche ^[3]

Acciai inox martensitici

Contraddistinti da buone caratteristiche meccaniche, ottenibili in seguito a trattamenti termici; hanno tenori di cromo inferiori rispetto agli altri acciai inox, da cui deriva una minore resistenza a corrosione. A differenza degli altri, gli acciai inox martensitici possono essere induriti mediante tempra, grazie all'elevato quantitativo di elementi in lega, e in seguito rinvenuti a bassa T per accentuarne la durezza o ad alta T (650°C) per accentuarne la tenacità.

Esempi: X 20 Cr 13 (AISI 410)
 X 30 Cr 13 (AISI 420)
 X 70 CrMo 17 (AISI 440)

Tipici utilizzi: utensileria inossidabile (coltelli, forbici, bisturi, lamette da barba, iniettori per motori a scoppio..).

Acciai inox ferritici

Sono essenzialmente leghe Fe-Cr-C con lievi aggiunte di molibdeno, che non hanno possibilità di trasformazione di fase; hanno buona resistenza alla corrosione, ma inferiore agli austenitici, in quanto spesso il carbonio in questi acciai si lega con il Cr per formare carburi e diminuirne la resistenza.

Hanno limite di snervamento piuttosto basso e necessitano per tanto di un rafforzamento, ma non essendo suscettibili di trattamenti termici vengono ricristallizzati o incruditi.

Le caratteristiche di resistenza alla corrosione e meccaniche sono comunque piuttosto basse, il vantaggio principale di questi acciai è il basso costo.

Esempi: X 8 Cr 17 (AISI 430)

Tipici utilizzi: vasellame o posateria di bassa qualità, lavelli e finiture per l'edilizia, rivestimenti, piastre per ponti navali, sfioratori, trasportatori a catena, estrattori di fumi e depolverizzatori.

Acciai inox austenitici

Sono i più costosi tra gli acciai inox tradizionali, a causa della presenza di notevoli quantità di Ni; come i ferritici non hanno trasformazione di fase e la loro struttura è austenitica.

Possiedono ottima resistenza a corrosione in ambienti ossidanti, ed è necessario avere accortezza nel raffreddamento per evitare la formazione di carburi (es. saldatura), che portano a un calo della resistenza a corrosione; per migliorare le caratteristiche di saldabilità si usano varianti al Nb e/o al Ti, in modo da evitare la formazione di carburi di Cr. Avendo struttura fcc, sono facilmente incrudibili ed è quindi possibile incrementare le caratteristiche meccaniche tramite deformazione plastica a freddo.

Esempi: X 5 CrNi 18 8 (AISI 302)

X 5 CrNi 18 10 (AISI 304)

X 5 CrNiMo 18 10 (AISI 316)

loro varianti L (low carbon) nelle quali il carbonio è ridotto allo 0,02% per evitare la formazione di carburi

Tipici utilizzi: pentole e servizi domestici, finiture architettoniche, mattatoi, fabbriche di birra, lattine per bibite e prodotti alimentari, serbatoi per gas liquefatti, scambiatori di calore, apparecchi di controllo dell'inquinamento e di estrazione di fumi, autoclavi industriali, industria chimica e farmaceutica.

Acciai inox austeno-ferritici (duplex)

Sono acciai di relativamente recente utilizzo, presentano una struttura bifasica ferrite – austenite, con contenuti di Cr > 16%, associati a presenza di Ni e Mo; possiedono buone caratteristiche meccaniche associate ad elevata resistenza alla corrosione, in particolare sotto tensione, ed elevata resistenza a caldo.

Le caratteristiche meccaniche dipendono dal rapporto ferrite/austenite, che può oscillare tra 30/70 a 60/40, ma sono superiori a quelle dei ferritici grazie all'effetto dell'incrudimento per deformazione plastica a freddo.

Tipici utilizzi: scambiatori di calore, macchine per movimentazione dei materiali, serbatoi e vasche per liquidi ad alta concentrazione di cloro, refrigeratori ad acqua marina, dissalatori, impianti per salamoia alimentare ed acque sotterranee.

Acciai inox indurenti per precipitazione

Acciai che presentano la possibilità di elevare le loro caratteristiche di resistenza meccanica mediante trattamenti termici di invecchiamento; offrono un'alternativa agli acciai inox austenitici qualora si desiderino associare elevate caratteristiche di resistenza alla corrosione, buone caratteristiche meccaniche statiche e dinamiche e ottima lavorabilità.

Possono essere divisi in tre classi a seconda della struttura allo stato solubilizzato e di quella ottenibile dopo trattamento di invecchiamento: martensitici, austenitici, semi-austenitici.

2.4 Corrosione negli acciai inox^{[4][5]}

La resistenza alla corrosione di questi acciai è dovuta alla capacità di passivarsi, ovvero di formare uno strato superficiale di ossido di cromo protettivo, sottile ed invisibile, in condizioni ambientali ossidanti. Finché questo film risulta continuo, non poroso, senza lacune o difetti ed è in grado di riformarsi se lacerato, può isolare stabilmente la base metallica dall'ambiente e portare gli acciai in condizioni di passività, in cui risultano protetti.

Qualora il film di ossido non dovesse formarsi o se per cause ambientali o meccaniche si formasse in modo difettoso o venisse lacerato senza possibilità di ricictrizzarsi, gli acciai inossidabili perderebbero la loro passività, divenendo sensibili di attacco corrosivo.

Alcuni dei tipici attacchi localizzati che possono interessare gli acciai inox sono:

Corrosione per *pitting*

Avviene all'interno di cavità di forme svariate e dimensioni molto piccole, generalmente presenti in gran numero sulla superficie di materiali metallici e denominati *pit*.

L'estrema pericolosità di questo tipo di attacco risiede nel fatto che i gradienti locali di ioni Cl^- e di ioni metallici prodotti dalla corrosione generano potenziali locali che aumentano la velocità di corrosione; inoltre la profondità dei pit cresce col progredire del processo, fino a perforare completamente la parete metallica.

Tale tipo di corrosione si manifesta tipicamente in atmosfere marine e industriali, e le superficie rugose o non omogenee sono le meno resistenti.

Corrosione interstiziale

Avviene quando nella superficie del pezzo metallico sono presenti fessure, cricche o irregolarità tra due pezzi adiacenti; la probabilità del materiale di subire questo tipo di corrosione aumenta quanto più sono profonde e strette le fessure.

Un modo per intervenire consiste in una progettazione dei particolari strutturali che eviti interstizi e spazi morti, che favoriscono l'accumulo di elettrolita, unita ad una scelta corretta del tipo di acciaio inossidabile; in tal modo è possibile minimizzare il problema nel caso della corrosione atmosferica.

Corrosione per contatto galvanico

Questo tipo di corrosione non interessa gli acciai inossidabili, quanto i materiali meno nobili a cui questi sono spesso collegati, come ad esempio ferro, alluminio, zinco. Se posti in contatto elettrico, il metallo con potenziale standard più positivo nella serie elettrochimica (in questo caso l'acciaio) si comporta da catodo, mentre quello con potenziale più negativo costituisce l'anodo: si forma così una pila corto-circuitata in cui l'ossigeno e l'umidità dell'aria agiscono da elettrolita.

In ambienti umidi o in presenza di condense è pertanto necessario isolare i materiali accoppiati.

Vista la presenza di differenti fenomeni corrosivi, la scelta del tipo di acciaio inossidabile da utilizzare per una determinata applicazione assume un ruolo fondamentale: a seconda dell'ambiente in cui si opera e della sua aggressività, è consigliabile l'uso di un acciaio inox piuttosto di un altro.

È dunque possibile dare delle indicazioni generali sulla loro applicabilità:

- Acciai ferritici/martensitici: l'AISI 410 e 430 sono gli acciai inossidabili meno resistenti alla corrosione atmosferica (se si escludono i martensitici, qui non considerati); infatti, anche in ambienti non inquinati o marini, nel giro di qualche anno possono essere soggetti a puntinature e a leggeri arrugginimenti superficiali nelle parti delle costruzioni schermate dalla pioggia, soprattutto quando la finitura superficiale è rugosa. Un lavaggio regolare della superficie metallica consente di evitare queste alterazioni che, comunque, non ne compromettono la resistenza meccanica. Questi acciai sono quindi sconsigliati per ambiente urbano, industriale o marino, soprattutto nelle zone schermate dalla pioggia mentre possono trovare impiego in ambienti poco aggressivi, come le atmosfere rurali. In caso di acciai

ferritici più ricchi di elementi di lega dei due precedenti, la situazione migliora leggermente ma date alcune inevitabili caratteristiche negative (scarsa saldabilità in campo, difficile reperibilità in alcune forme e dimensioni) spesso, anche in questi ambienti, vengono preferiti gli acciai inossidabili austenitici.

- Acciai austenitici senza molibdeno: l'AISI 304, e le relative varianti per strutture saldate AISI 304L e AISI 321, sono certamente i più utilizzati in quanto non presentano problemi di corrosione in località rurali e in quelle urbane (in realtà queste ultime possono mostrare una leggera opacizzazione nelle zone schermate dalla pioggia e qualche puntinatura). Per quanto riguarda invece ambienti industriali fortemente inquinati e ambienti marini, sono sensibili ad attacchi localizzati di entità anche notevole. Pertanto è consigliato l'utilizzo in atmosfera rurale, località urbane e per strutture di scarsa importanza in ambienti industriali poco inquinati.

- Acciai austenitici con molibdeno: gli acciai austenitici AISI 316, e le relative varianti per strutture saldate 316L e 316 Ti, presentano una maggiore resistenza degli acciai senza molibdeno, e sono pertanto utilizzabili anche in atmosfere inquinate, marine e strutture importanti anche in ambiente urbano; sono inoltre utilizzabili per uso biomedico (protesi ortopediche temporanee). È comunque necessario prestare attenzione a geometrie, giaciture, disposizioni o finiture superficiali che possono favorire la permanenza alla superficie di ristagni d'acqua o di depositi di qualsiasi genere oppure possono creare fessure o interstizi. Tali acciai possono però subire attacco corrosivo in atmosfere marine fortemente inquinate per la presenza di industrie chimiche o metallurgiche, all'interno di tunnel autostradali o quando sono a contatto con acqua salmastra o di mare. In queste condizioni estreme è necessario ricorrere a tipi di acciaio maggiormente legati (dalle leghe 20 ai superaustenitici).

- Acciai austeno-ferritici: a parità di condizioni ambientali, il loro comportamento può considerarsi simile a quello degli acciai austenitici.

3. Coating ceramici ^[6]

Lo studio delle proprietà superficiali e le applicazioni tecnologiche mirate a modificarle si sono notevolmente evolute negli anni, anche in seguito alla crescente richiesta di sistemi capaci di durare più a lungo possibile in condizioni di lavoro sempre più severe, e per la possibilità di conferire a comuni materiali caratteristiche superficiali adatte ad applicazioni specifiche.

L'idea di rivestire un substrato di materiale con un rivestimento sottile, saldamente e tenacemente ancorato alla superficie e capace di conferirgli particolari proprietà è una semplice ed efficace soluzione a problemi connessi con molte applicazioni tecnologiche.

Negli ultimi anni i processi di deposizione di *coating* o film sottili (*coating* di spessore dell'ordine di micrometri o frazioni di micrometri) di composti resistenti all'usura, alla corrosione o in grado di conferire determinate proprietà hanno avuto un grande sviluppo.

In particolare, materiali ceramici e vetrosi si rivelano molto interessanti come rivestimenti su substrati metallici: ad esempio ossidi, carburi, siliciuri, boruri, nitruri, cermet. Grazie alla loro maggiore resistenza a corrosione, usura, abrasione e a caratteristiche termiche, elettriche, ottiche e di biocompatibilità, possono essere utilizzati per ricoprire materiali per i quali le condizioni di opera non sarebbero accettabili (alte temperature, ambienti molto corrosivi, etc..). Per quanto riguarda la resistenza a corrosione, il comportamento di un componente rivestito, ovvero del sistema substrato-*coating*, è determinato dalla resistenza a corrosione del materiale costituente il *coating* nel relativo ambiente di lavoro; in realtà, questa affermazione vale solamente in caso di *coating* densi, in grado quindi di separare completamente il mezzo acquoso corrosivo dal sottostante materiale del substrato (si parla di protezione passiva). Qualora *coating* o film sottili presentino pori, fori o altri difetti dopo la deposizione, c'è la possibilità che il mezzo corrosivo entri in contatto col substrato metallico, rendendo la protezione inefficace. Di fondamentale importanza sono quindi la compatibilità chimica e meccanica tra substrato e *coating*; è infatti necessario creare una forte adesione tra i materiali, evitando però di introdurre stress meccanici in grado di deteriorare il rivestimento; la resistenza meccanica è quindi di particolare interesse, in quanto nel rivestimento si creano spesso tensioni durante la deposizione o durante l'utilizzo a causa della differenza tra il CTE dei film e quello dei substrati.

Sono state messe a punto numerose tecnologie per la deposizione di *coating* ceramici su materiali metallici; alcuni dei più utilizzati sono pvd, cvd, plasma spray, elettroforesi, sol gel.

Dato che l'oggetto della tesi consiste in un precursore sviluppato a partire dal metodo sol-gel, quest'ultimo verrà illustrato in dettaglio.

3.1 Processi Sol-gel ^[7]

Il processo sol-gel si è rivelato particolarmente interessante per la produzione di coating vetrosi ed è relativamente recente, in quanto i primi studi risalgono agli anni '70.

I precursori maggiormente utilizzati sono alcossidi come il TEOS (o tetraetossisilano, o tetraetilortosilicato), che in seguito a reazioni di idrolisi e polimerizzazione formano la sospensione colloidale (sol), con formazione di legami e aumento della viscosità.

Si prosegue quindi con la deposizione e gelificazione del sol-gel, tramite trattamento termico o semplice essiccazione all'aria, durante i quali il numero di legami $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ aumenta continuamente.

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.

Per la deposizione di *coating* ceramici a partire dal processo sol-gel, sono possibili tre tecniche ^[8]:

- *Spray*: le tecniche di deposizione mediante spray sono ampiamente utilizzate nelle industrie di lacche organiche, e sono caratterizzate da maggiori velocità rispetto al *dip coating*, oltre a minori scarti di sol; esse si prestano inoltre alla deposizione su prodotti 3D.

Si possono distinguere tre tecniche principali per la deposizione spray: *conventional air spray*, HVLP (High Volume Low Pressure) e spray elettrostatico.

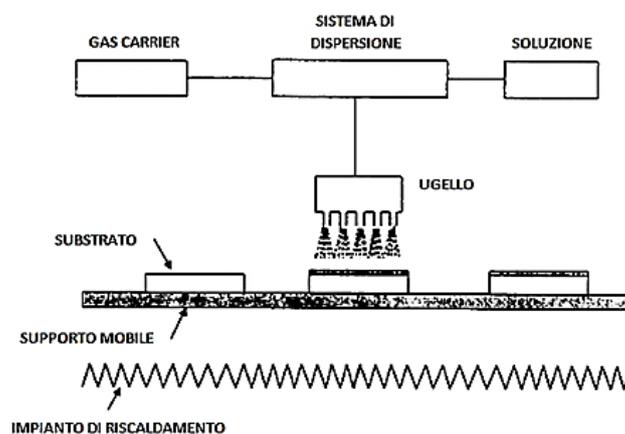


Figura 2 Rappresentazione schematica spraying

I sistemi spray sono solitamente equipaggiati con un'unità di spruzzaggio rotante (*high-speed rotary bell*). 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.

Dopo spruzzatura, sono previsti processi di asciugatura e riscaldamento.

- *Spinning*: nei processi *spin coating*, il substrato ruota intorno a un asse ortogonale alla superficie del rivestimento.

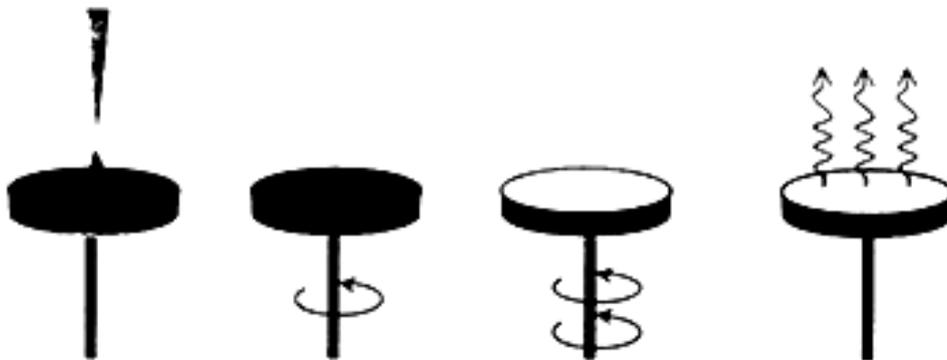


Figura 3 Rappresentazione schematica spinning

Esso si può dividere in quattro fasi: deposizione del sol, *spin up* (accelerazione del substrato fino alla velocità di rotazione opportuna), *spin off* (il substrato ruota a velocità costante e la diminuzione di spessore del fluido è regolata da forze viscosive) e gelificazione per evaporazione del solvente.

Tale tecnica differisce dal *dipping* in quanto il film depositato diventa sottile per effetto centrifugo, e tende a divenire uniforme grazie al bilanciamento tra forza centrifuga, che agisce radialmente verso l'esterno, e forza di attrito viscoso, che agisce radialmente verso l'interno; possono quindi essere ottenuti *coating* dallo spessore omogeneo anche in substrati non planari.

- *Dipping*: nella deposizione per *dipping* il substrato da rivestire viene immerso nel precursore ed estratto a una determinata velocità, in condizioni di temperatura e atmosfera controllate.

Uno schema del processo è rappresentato in figura:

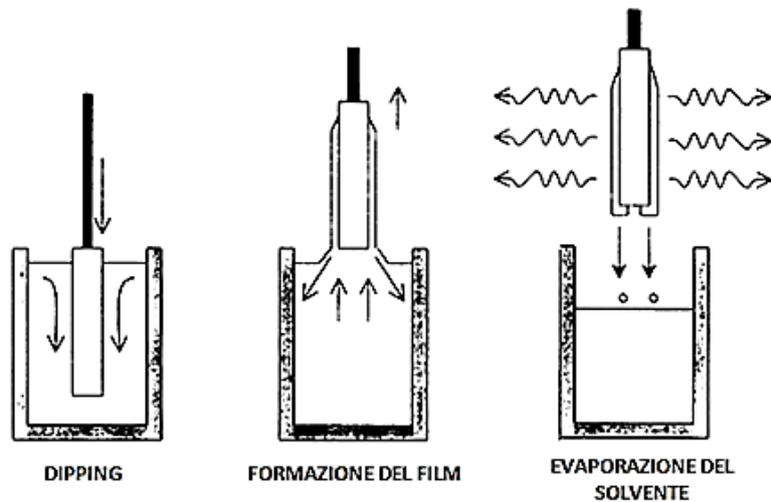


Figura 4 Rappresentazione schematica dipping

Nei processi di *dip coating* l'atmosfera regola l'evaporazione del solvente e la conseguente destabilizzazione del sol porta al processo di gelificazione e alla formazione di un film trasparente, grazie alle piccole dimensioni delle particelle nel sol (scala nanometrica). Tale processo di gelificazione è rappresentabile come segue:

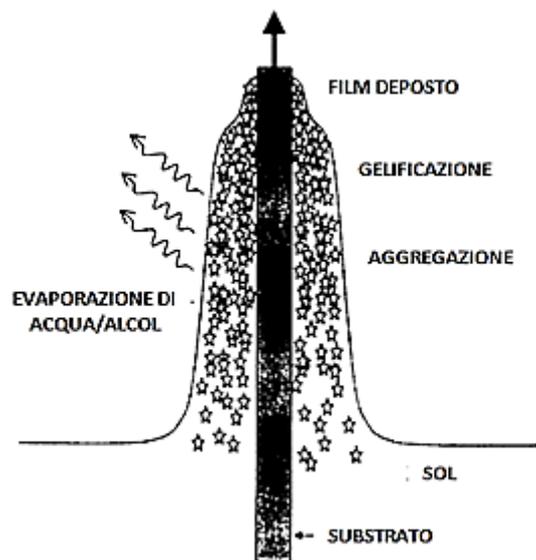


Figura 5 Processo di gelificazione

Il film ottenuto viene solitamente trattato termicamente per aumentarne la densità, a temperature che dipendono dalla composizione.

Lo spessore del *coating* dipende dalla velocità di estrazione, dalla quantità di solido e dalla viscosità del liquido.

Quando la viscosità (η) e la velocità del substrato (U_0) sono relativamente elevate, lo spessore finale del film (h) è quello che bilancia l'azione dell'attrito viscoso ($\alpha\eta U_0/d$) e della forza di gravità (ρgh); tale spessore si ottiene dalla seguente relazione:

$$d = c_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{1/2}$$

c_1 è una costante (circa 0.8 per liquidi Newtoniani).

Quando invece velocità del substrato e viscosità sono basse (caso tipico nelle deposizioni sol-gel), il bilancio tra le forze presenti viene regolato dall'attrito viscoso e dalla tensione superficiale all'interfaccia liquido-vapore (γ_{LV}), secondo la relazione di Landau-Levich:

$$d = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}$$

Un aspetto interessante del *dip coating* consiste nella possibilità di variare lo spessore del film, a seconda dei parametri, con una precisione dai 20 ai 50 nm.

I *coating* di sol-gel non sono sensibili a fenomeni di *pitting* anche in ambienti ad alta concentrazione di cloruri, costituendo una barriera tra metallo e ambiente corrosivo; inoltre, non alterano le caratteristiche meccaniche, chimico – fisiche ed estetiche della lega sottostante.

I limiti legati al processo sol gel sono dovuti al fatto che quando i film vetrosi vengono trattati a temperature elevata per consolidare l'adesione al substrato metallico, si ha la formazione di porosità e cricche a causa della grande differenza tra i CTE di vetro e metallo.

Per risolvere il problema sono stati introdotti vari tipi di precursori funzionalizzati con sostituenti organici (*organically modified ceramic*) nel tentativo di aumentare la flessibilità del film, diminuendo lo stress dovuto alla differenza tra i CTE. Questi composti si sono rivelati utili per ottenere film ibrido inorganici-organici, omogenei e privi di cricche; essi hanno però un grave inconveniente, specialmente quando esposti a elevate temperature, ovvero la degradazione termica del componente organico; trattamenti termici ad elevate temperature aumentano infatti durezza e resistenza all'abrasione, ma sono deleteri per quanto riguarda l'adesione e diminuiscono la flessibilità [9].

4. I polisilazani ^[10]

4.1 Generalità

I polisilazani sono polimeri costituiti da uno scheletro in cui l'azoto si trova in posizione di ponte tra due atomi di Si.

La lunghezza del legame Si-N è stimata tra 1,70 e 1,75 Å mentre l'angolo di legame è fortemente influenzato dai gruppi sostituenti di silicio e azoto.

Questi composti possono essere suddivisi in due categorie principali: peridropolisilazani, in cui tutti i gruppi laterali sono costituiti da idrogeno, e poliorganosilazani, nei quali uno o più gruppi laterali sono di natura organica.

A causa della polarità dei legami Si-N e della basicità dell'azoto, tali composti sono particolarmente suscettibili a reazioni di idrolisi favorite in presenza di acqua o solventi protici, come alcoli o acidi; essendo reazioni termodinamicamente favorite, esse portano velocemente alla formazione di silice e ammoniaca (o ammine in caso di precursori N-sostituiti).

I primi lavori relativi ai polisilazani risalgono agli anni '20 grazie a Stock e Somieski, che si sono occupati della sintesi e classificazione della proprietà generali. In seguito, negli anni 60', il successo dei materiali siliconici ha attirato parzialmente il mondo industriale verso questa classe di composti, ma gli scarsi risultati ottenuti non hanno portato a importanti sviluppi.

A causa della loro instabilità, i polisilazani sono infatti complessi sia da sintetizzare che da studiare, in quanto necessitano di atmosfere inerti per preservarli dalla degradazione; per questi motivi, non hanno finora avuto lo stesso successo accademico e commerciale di composti analoghi come i silossani (in cui l'ossigeno sostituisce l'azoto).

Tuttavia, negli ultimi anni, l'utilizzo di tali precursori per l'ottenimento di Si₃N₄ e silice altamente pura ne ha decretato un crescente successo, rendendo disponibili vari composti polisilazanici e policarbosilazanici sul mercato; alcuni esempi sono il PVSZ (polivinilsilazano), PUMVS (poliureametilvinilsilazano), PHPS (peridropolisilazano).

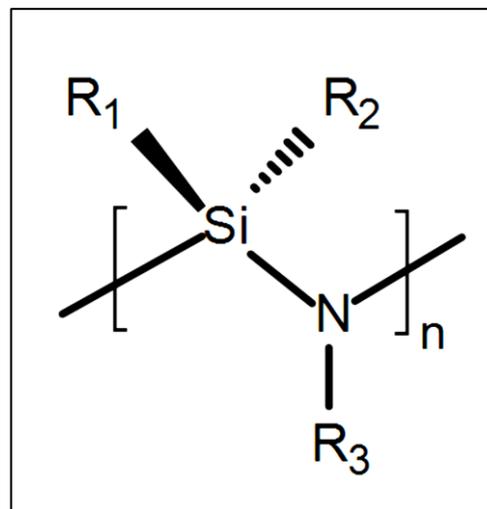


Figura 6 Rappresentazione schematica polisilazano

4.2 Sintesi di polisilazani

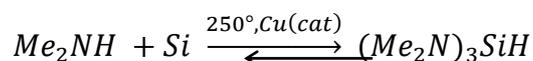
La sintesi di composti silazanici può avvenire in diversi modi, ognuno dei quali influenza la struttura e composizione chimica del prodotto finale:

- Ammonolisi di clorosilani:



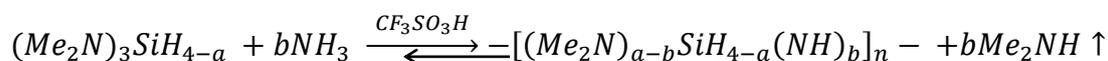
L'amminosilano, in presenza di acidi forti o ulteriore ammoniaca, in seguito polimerizza per dare origine a polisilazani non sostituiti. Un inconveniente di tale processo sono i sottoprodotti della reazione diretta tra il clorosilano e l'ammoniaca, ovvero composti contenenti una o più unità alogene: tali prodotti andranno rimossi, e data l'elevata percentuale di impurità trovate questo meccanismo non viene usato in ambito industriale, dove si preferisce utilizzare reazioni a più step.

- Reazioni a più step: il primo passaggio prevede la preparazione di un amminosilano variamente sostituito; prendendo ad esempio la produzione di metilamminosilano, la reazione sarebbe:



il prodotto di reazione è un olio denso, contenente tris(dimetilammino)silano (in percentuali superiori all'85%), bis(dimetilammino)silano (3-5%) e tetrakis(dimetilammino)silano (10-12%), che non devono essere necessariamente rimossi dall'ambiente di reazione in quanto utili alla preparazione del polisilazano. Prima della reazione è opportuno un trattamento del silicio tramite macinazione a polvere in presenza di rame: questo porta alla formazione di cluster di *copper activated silicon*, dimostratisi particolarmente attivi nei confronti delle ammine; per l'ottenimento di tali cluster sono possibili, in alternativa, la fusione a $T > 1200^\circ C$ e successiva macinazione o la reazione diretta tra silicio e $CuCl_2$ a $T > 300^\circ C$, per favorire la decomposizione del cloruro. E' utile incorporare all'interno del *copper activated silicon* dei promotori come $ZnCO_3$ in quantità minori del 1%.

Il secondo passaggio consiste nella transamminazione degli amminosilani, secondo la reazione:



Con n relativamente piccolo, dovuto alla iniziale formazione di oligomeri polisilazanici. Utilizzando ammine di basso peso molecolare al posto dell'ammoniaca, è possibile introdurre ulteriori gruppi sostitutivi all'interno dello scheletro del polisilazano; inoltre, il fatto che $a - b$ non sia necessariamente uguale a 0 permette di ottenere polisilazani variamente sostituiti, portando a prodotti finale con proprietà diverse.

La pressione parziale di ammoniaca/ammina o la loro concentrazione nell'ambiente di reazione svolge un ruolo fondamentale nel processo, insieme all'ambiente di reazione, generalmente costituito da toluene.

I vantaggi di questo tipo di reazione derivano dall'utilizzo di precursori non alogenati, pertanto molto meno pericolosi e difficili da maneggiare; inoltre, la possibilità di ottenere polisilazani N-sostituiti consente di produrre composti dalle diverse proprietà, utilizzabili per applicazioni particolari (*tailored synthesis*).

5. Il peridropolisilazano^[10]

5.1 Generalità

Il peridropolisilazano (PHPS), appartenente alla famiglia dei polisilazani, è un polimero costituito solamente da silicio, azoto e idrogeno.

La sua struttura è descrivibile come un reticolo tridimensionale, in cui gli atomi di silicio sono collegati tra loro tramite ponti ad azoto.

La sintesi del PHPS risale al 1921, per opera di Stock e Somieski, che attraverso la reazione del diclorosilano con ammoniaca liquida in benzene ottengono un olio viscoso, formato da oligomeri di peso molecolare medio di circa 350 g/mol.

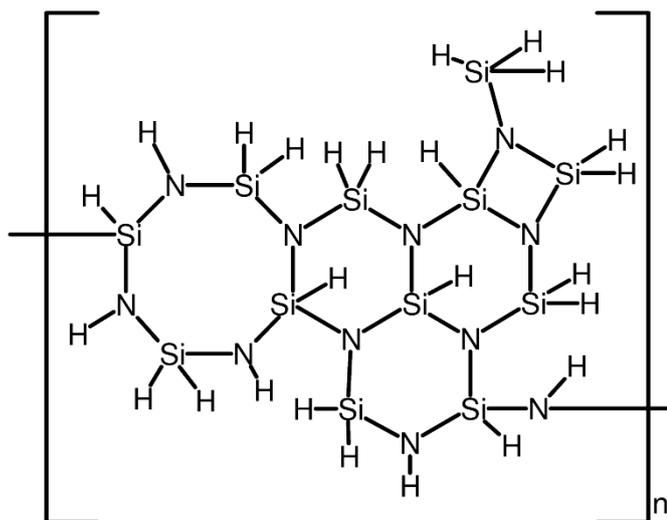


Figura 7 Rappresentazione schematica PHPS

Negli anni '80 Seyfert perfeziona la sintesi, facendola avvenire in solventi polari (dietiletere, diclorometano), velocizzando la formazione del PHPS e ottenendo pesi molecolari medi di 600g/mol; il prodotto così ottenuto, in condizioni ambientali degrada abbastanza velocemente (3 giorni) per dare un solido amorfo simile al vetro.

A causa di questi problemi di instabilità il PHPS deve quindi essere tenuto in atmosfera inerte (azoto o argon) e a temperature basse (minori di 30°C), per evitare i processi di degradazione qualora dovesse essere conservato per tempi lunghi.

La reazione di sintesi oggi in uso è stata studiata negli anni '90 dal gruppo di Funayama, e utilizza come solvente la piridina.

5.2 Sintesi del PHPS

La prima sintesi, elaborata da Stock e Somieski, è stata in seguito ottimizzata al fine di ottenere prodotti di maggior purezza e rendimenti più elevati:

- Anni '80: partendo da diclorosilano e ammoniaca, vengono utilizzati solventi organici polari, come diclorometano o dietilere, in modo da velocizzare il processo di formazione del PHPS.

- Anni '90: nasce la sintesi utilizzata tutt'oggi; essa prevede l'utilizzo di piridina, che reagendo col diclorosilano forma un addotto stabile che rimane in sospensione; facendo in seguito gorgogliare ammoniaca nell'ambiente di reazione, si forma il PHPS. Essendo quest'ultimo solubile in piridina, è possibile separarlo facilmente dal solvente mediante distillazione in atmosfera inerte, mentre il cloruro di ammonio che si forma precipita e viene in seguito filtrato.

Con questo processo di sintesi, si ottengono oligomeri molto più pesanti di quelli ottenuti con la reazione diretta, raggiungendo pesi molecolari medi di circa 1300 g/mol.

La reazione può essere così schematizzata:



mentre il meccanismo è quello rappresentato in figura:

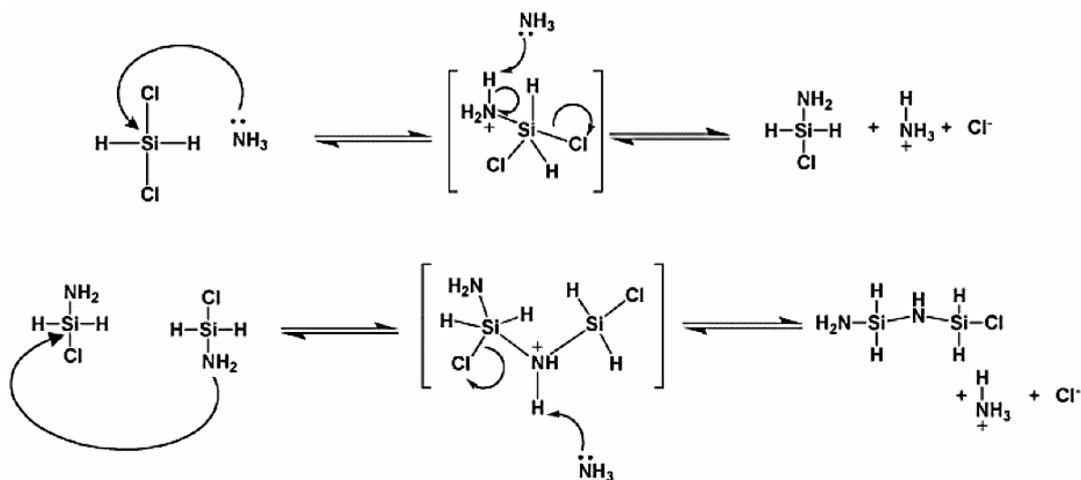
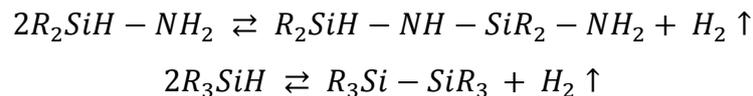


Figura 8 Polimerizzazione del PHPS

Dallo schema si nota come l'atomo di silicio subisca un attacco nucleofilo da parte dell'ammoniaca, che porta alla sostituzione di un atomo di cloro con il gruppo $-\text{NH}_3^+$; successivamente, una seconda molecola di ammoniaca sequestra uno dei protoni del gruppo $-\text{NH}_3^+$, che manifesta un comportamento acido; lo ione ammonio formatosi si lega quindi al cloro, precipitando.

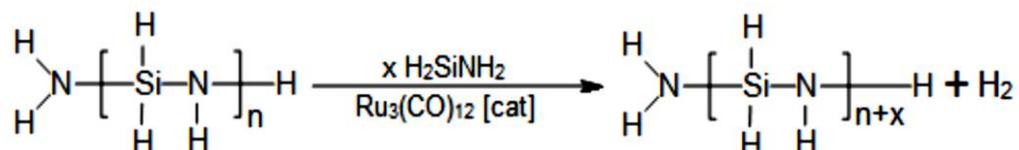
Si instaura un processo a catena, che prosegue finché il prodotto non raggiunge le dimensioni di un oligomero stabile; l'oligomerizzazione può poi procedere sia sull'atomo di silicio, con formazione di prodotti lineari, che per attacco di $-NH_2$ su un altro $-NH_2$, con reazioni di condensazione che portano a prodotti ramificati e ammoniaci.

Gli oligomeri, in seguito, formano sistemi polimerici ad alto peso molecolare attraverso reazioni di *cross-linking*. La reazione più importante in questo processo è la *dehydrocoupling*:



Essa consiste in una polimerizzazione con rilascio di idrogeno e a temperatura ambiente avviene spontaneamente, anche se con velocità basse; per ottimizzare la velocità di produzione, è quindi necessario operare a temperature maggiori o utilizzare specie in grado di ridurre i tempi di reazione.

È stato scoperto che diverse specie chimiche agiscono da catalizzatori, portando a risultati differenti: ad esempio, un trattamento con basi forti porta alla formazione di sistemi ciclici a due, tre quattro unità silazaniche, che continuano poi a polimerizzare come visto precedentemente; trattamenti con catalizzatori metallici come Pd o Ru portano invece alla formazione di polimeri lineari, secondo la reazione:



La funzione del catalizzatore è quella di legarsi all'atomo di Si per aumentarne la tendenza a subire attacco nucleofilo da parte del gruppo $-NH_2$. La reazione prosegue con evoluzione di idrogeno.

Un modo per favorire il *cross-linking* dei polisilazani è l'aggiunta di un iniziatore radicalico come un perossido o l'esposizione a raggi UV, anche di lieve energia.

Per ottenere prodotti massivi è indispensabile catalizzare le reazioni di *cross-linking* (*bulk ceramics*), mentre diventa meno importante per la sintesi di film sottili, in cui è sufficiente l'allontanamento dal solvente.

5.3 Conversione del PHPS a silice ^[11]

Il motivo che ha determinato negli ultimi anni un crescente interesse verso i polisilazani è la possibilità di utilizzarli come precursori per ottenere silice altamente pura.

Come accennato in precedenza, il legame Si-O è energeticamente favorito rispetto al legame Si-N e in presenza di umidità la reazione di idrolisi che porta alla formazioni di silice avviene spontaneamente.

Il PHPS, in particolare, ha dimostrato una buona applicabilità nella deposizione di film sottili: è solubile in molti solventi organici (benzene, toluene, piridina, alcoli ecc..), la conversione a silice avviene rapidamente e presenta ottime proprietà di adesione grazie all'elevata reattività, che permette di formare legami tra *coating* e substrato. Questo precursore risulta quindi un ottimo candidato per l'incremento delle prestazioni di componenti metallici, soprattutto per quanto riguarda la resistenza alla corrosione.

Per velocizzare la conversione a silice, che in condizioni standard procede con relativa lentezza, sono state tentati diversi approcci: inizialmente, analogamente ai processi sol-gel, sono stati effettuati trattamenti termici (tra i 300 e i 450°C) ma non si sono dimostrati efficaci nel caso di depositi su metalli, a causa dell'elevata differenza tra i coefficienti di dilatazione di *coating* e substrato. Attraverso successive ricerche di processi attuabili a temperatura ambiente, si sono scoperti meccanismi catalitici legati al pH: prove di immersione in soluzioni acide a basiche non si sono dimostrate interessanti, mentre l'esposizione a vapori di tali soluzioni hanno velocizzato la conversione, con effetti maggiori all'aumentare del pH.

Tale effetto catalitico è dovuto all'azione degli ioni ossidrile contenuti nei vapori basici, che eseguono attacchi nucleofili sull'atomo di silicio, mentre gli ioni osonio dei vapori acidi effettuano attacchi elettrofilici sugli atomi di azoto.

Nel processo di conversione del PHPS a silice, i migliori risultati si sono ottenuti utilizzando ammoniaca, grazie alla sua elevata pressione di vapore, che in studi precedenti ha portato ad un'accettabile conversione dopo 6 ore di esposizione: il contenuto di azoto atomico è sceso da valori di circa 30% allo 0,5% ad indicare che non si ottiene un *coating* esattamente identico al vetro di silice come purezza (contiene ancora delle piccole quantità di azoto) ma il risultato è comunque soddisfacente.

Il meccanismo di conversione è rappresentato in figura:

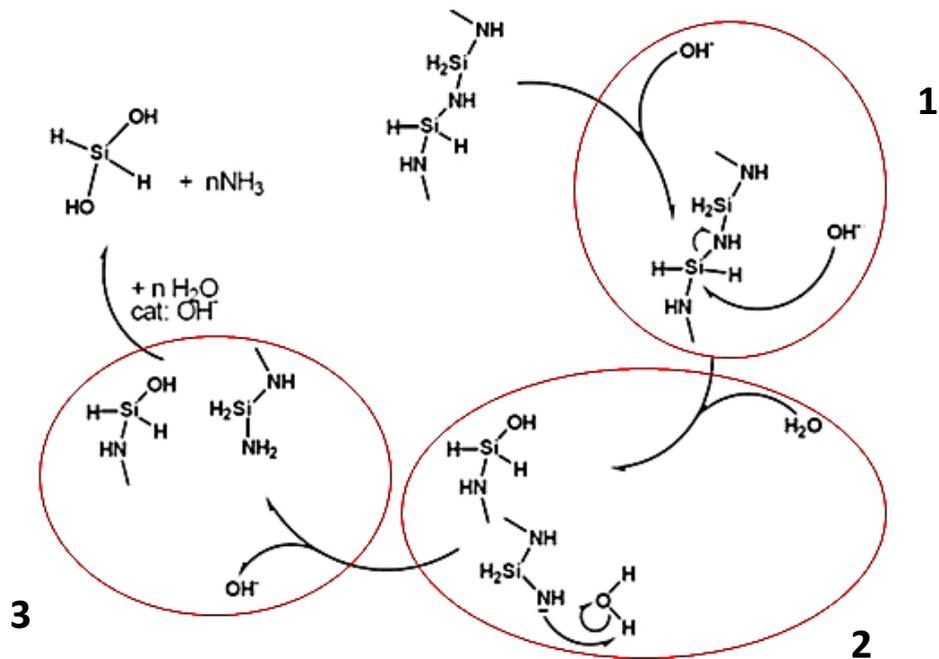


Figura 9 Conversione del PHPS a silice

- 1- Attacco nucleofilo degli ioni OH^- sul centro di reazione, che rompe il legame Si-NH ;
- 2- L'atomo di azoto rimasto legato al Si sequestra un protone da una molecola d'acqua;
- 3- Si riforma lo ione OH^- , e l'atomo di azoto si stabilizza come gruppo- NH_2 .

Tale processo continua fino alla completa idrolisi di tutti i legami Si-N , portando alla formazione di gruppi ossidrilici legati al silicio, molto reattivi verso le reazioni di polimerizzazione che portano alla formazione di SiO_2 .

6. Strumenti e tecniche di indagine utilizzati

Nel lavoro di tesi sono state utilizzate diverse tecniche di caratterizzazione, allo scopo di analizzare vari aspetti relativi al *coating* deposto sui campioni.

Attraverso il microscopio elettronico sono stati indagati lo spessore del film e le modalità di rivestimento. Con la tecnica XPS è stata determinata la composizione chimica del *coating*, oltre a verificare la copertura del substrato. Lo spettrofotometro IR è stato impiegato per confermare la conversione del precursore a silice.

Per accertare una miglior resistenza a corrosione in seguito all'applicazione del film, sono state realizzate analisi elettrochimiche. Infine, sono state eseguite prove di angolo di contatto dinamico per misurare la bagnabilità del film e test di *nanoscratch* per stimarne alcune proprietà meccaniche.

6.1 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ^[12]

6.1.1 Introduzione

Nelle analisi mediante spettroscopia fotoelettronica viene misurata l'energia cinetica degli elettroni emessi da un campione investito da una radiazione di energia $h\nu$ conosciuta; partendo dal valore di quest'ultima, misurando l'energia cinetica degli elettroni emessi è possibile calcolare l'energia di legame elettrone-atomo, che essendo legata alle caratteristiche del materiale analizzato ne consente l'identificazione.

L'elevata sensibilità, insieme alla possibilità di effettuare analisi sia chimiche che quantitative (con precisione tra il 5 e il 10%), hanno reso l'XPS una delle tecniche più diffuse per quanto riguarda l'analisi superficiale.

I campioni possono essere gassosi, liquidi o solidi e la profondità dell'analisi di superficie può variare dai primi 2 strati atomici ai 15-20, mentre l'estensione superficiale varia tra $70 \mu\text{m}^2$ e 1cm^2 .

6.1.2 Principi di base

L'effetto fotoelettrico, scoperto nella seconda metà del XIX secolo, è stato applicato tecnologicamente solo a partire dagli anni '60.

Un fotone con energia sufficientemente elevata può ionizzare un atomo, producendo l'emissione di un elettrone:

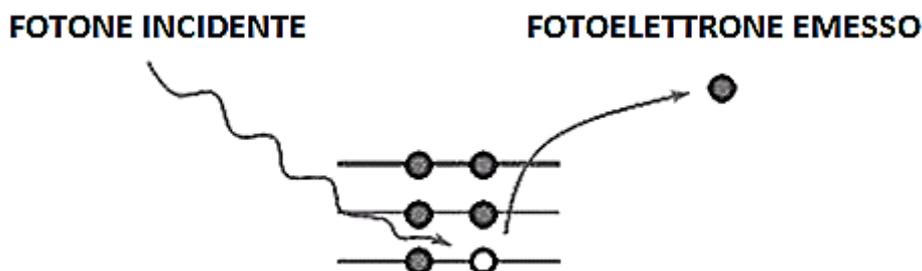


Figura 10 Effetto fotoelettrico

L'energia cinetica (KE) di tale elettrone, detto fotoelettrone, è legata all'energia del fotone incidente ($h\nu$) secondo la legge dell'effetto fotoelettrico formulata da Einstein:

$$KE = h\nu - BE$$

BE è l'energia di legame tra elettrone e atomo.

L'intera spettroscopia fotoelettrica si basa su tale legge, in quanto se $h\nu$ è nota, misurando KE si risale direttamente a BE.

I livelli energetici degli elettroni in un atomo possono essere divisi in due categorie: *core levels*, strettamente ancorati al nucleo, e *valence levels* (livelli di valenza), debolmente legati. I livelli di valenza sono gli unici che interagiscono con i medesimi di altri atomi per formare legami chimici; gli elettroni dei *core levels*, invece, possiedono energie che sono pressochè indipendenti dalla specie a cui l'atomo è legato, non essendo coinvolti nei processi chimici.

La determinazione delle BE dei *core levels* consente quindi l'identificazione univoca di tutti gli elementi della tavola periodica, eccetto H e He, perchè privi di *core levels*.

6.1.3 Spettri XPS

Gli spettri XPS sono grafici in cui in ordinata viene rappresentano il numero di elettroni rilevati e in ascissa l'energia di legame tra elettrone e atomo. In tali spettri, le diverse specie

atomiche possiedono picchi caratteristici che dipendono dall'energia di legame e consentono l'immediata identificazione della specie analizzata.

Applicando la relazione dell'effetto fotoelettrico, è possibile sostituire la scala BE con una scala KE, ottenendo una determinazione sperimentale diretta dei livelli energetici elettronici nell'atomo considerato.

Il numero di picchi nello spettro corrisponde al numero di livelli energetici occupati dagli elettroni con energie di legame minori dell'energia dei raggi X utilizzati; la posizione, invece, determina le BE degli elettroni negli orbitali e identifica l'atomo interessato, mentre l'intensità dipende dal numero di atomi presenti e dalla probabilità di fotoemissione dell'orbitale (σ); essa inoltre varia, per un dato orbitale in atomi diversi, a seconda dell'energia dei raggi X utilizzati.

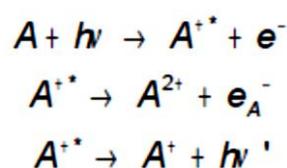
Sebbene la BE dei *core levels* sia approssimativamente costante considerando lo stesso atomo in diversi stati chimici, essa non lo è esattamente; i picchi possono quindi andare incontro a fenomeni di *chemical shift*, ovvero di un loro spostamento (solitamente da 1 a diversi eV) in base allo stato di ossidazione dell'elemento a cui appartengono rendendo possibile, oltre all'identificazione della specie atomica, la determinazione dello stato chimico di tale specie.

Analisi quantitative, relative alla concentrazione degli atomi, richiedono la misura dell'intensità dei relativi picchi e la conoscenza di σ , prestando attenzione ad eventuali artefatti sperimentali che potrebbero alterare le intensità.

6.1.4 Elettroni Auger

Mentre il fotoelettrone lascia l'atomo, gli altri elettroni reagiscono a causa della vacanza creatasi; questo provoca un fenomeno chiamato *final state effect*, che spesso porta a curve addizionali nello spettro XPS, alcune delle quali si rivelano estremamente utili.

Quando il processo di fotoemissione è terminato, la vacanza creata può eventualmente venire occupata da un elettrone appartenente ad un altro orbitale, con conseguente rilascio di energia; se tale energia è sufficiente a espellere un altro elettrone, avviene un fenomeno chiamato emissione di elettroni Auger, schematizzabile in tal modo:



La KE dell'elettrone Auger è caratteristica dei livelli energetici degli atomi coinvolti, consentendo un'identificazione diretta dell'elemento, ed è indipendente dall'energia dei raggi X utilizzati: non è quindi necessario utilizzare raggi monocromatici per effettuare una spettroscopia con elettroni Auger.

Un altro aspetto utile consiste nel fatto che nelle analisi XPS gli eventuali picchi Auger sono sovrapposti allo spettro, e possono fungere da ulteriore risorsa per l'analisi degli elementi; infine, i *chemical shift* dei picchi Auger permettono l'identificazione dello stato chimico in casi in cui non è possibile farlo mediante i *core levels* dell'analisi XPS tradizionale.

6.1.5 Sensibilità superficiale

Gli elettroni possono percorrere solo brevi distanze attraverso il solido prima di perdere la loro energia mediante collisioni con gli atomi; questo processo di *scattering* anelastico, fig.5a, è il motivo della sensibilità superficiale dell'XPS.

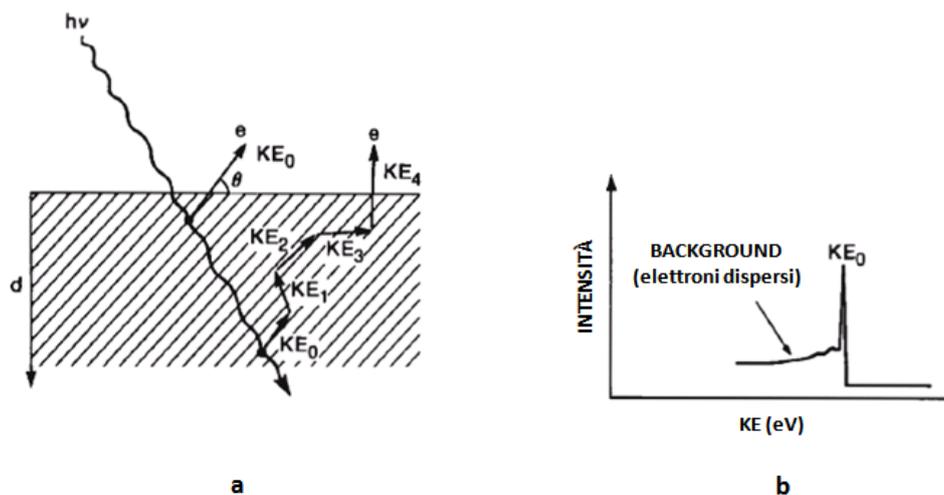


Figura 11 (a) Schema di scattering elettronico anelastico che si verifica quando un fotoelettrone, energia iniziale KE_0 , prova a uscire dal solido, partendo da diverse profondità ($KE_4 < KE_3 < KE_2 < KE_1 < KE_0$). (b) distribuzione dell'energia cinetica KE (spettro elettronico) ottenuto grazie a scattering anelastico in (a). notare che il picco, E_0 , deriva principalmente dalla regione superficiale, e lo sfondo (*background*), è formato dagli elettroni diffusi a minore energia, dal bulk.

I fotoelettroni emessi da atomi molto vicini alla superficie fuoriescono senza subire fenomeni di *scattering* e appaiono nei picchi XPS; gli elettroni emessi in profondità hanno invece possibilità ridotte di fuggire liberamente e la maggior parte di essi finisce in secondo piano nello spettro, avendo minori KE. Quindi, le informazioni relative ai picchi derivano

principalmente da atomi superficiali, mentre quelle relative al fondo derivano principalmente dal bulk.

Da notare infine che la profondità superficiale analizzabile varia fortemente a seconda dei picchi considerati e dal materiale coinvolto.

6.1.6 Apparato strumentale

Uno schema dello spettrometro XPS può essere visualizzato in figura:

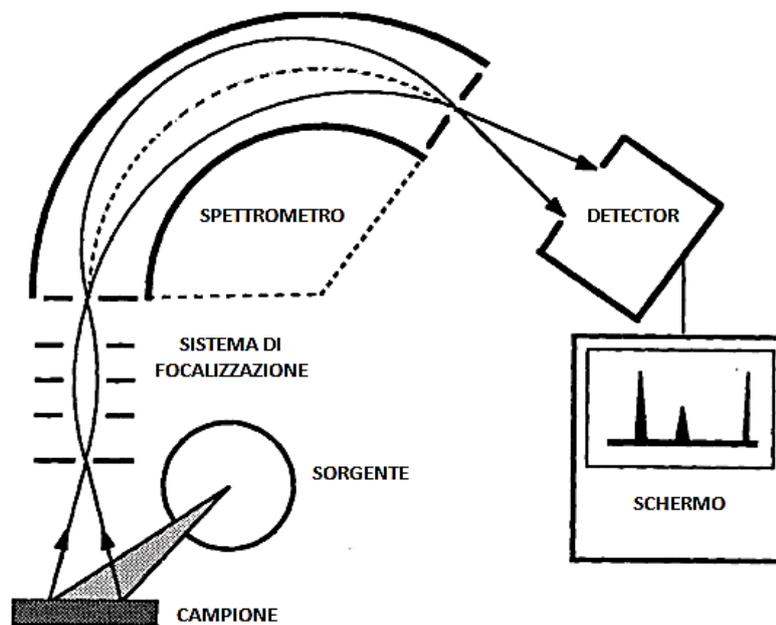


Figura 12 Apparato strumentale XPS

La sorgente di raggi X è solitamente costituita da anodi rivestiti in Al o Mg, bombardati da elettroni provenienti da radiazione delle linee $Al\alpha$ o $Mg\alpha$ (con energia di 1486.6 eV e 1256.6 eV) ad un voltaggio compreso tra 10 e 15 kV.

I raggi X coprono un'area relativamente vasta (1 cm^2); per incrementare la risoluzione, vengono utilizzati monocromatori in modo che solo radiazioni di determinate lunghezze d'onda colpiscano il campione.

Lo spettro viene ottenuto variando il voltaggio sulle lenti e l'analizzatore, in modo da indirizzare la traiettoria degli elettroni emessi dal campione verso lo spettrometro; tale traiettoria viene curvata da un campo elettrostatico e il raggio di curvatura dipende dall'energia cinetica degli elettroni emessi e dall'intensità del campo; variando quest'ultima, vengono inoltre focalizzati sul rivelatore elettroni con energie cinetiche diverse.

Il rivelatore è solitamente costituito da un moltiplicatore di elettroni, ovvero un sistema che moltiplica l'effetto della carica incidente, grazie all'effetto dell'emissione secondaria. Un sistema elettronico raccoglie quindi dati in uscita dal detector e permette di visualizzare il grafico.

Gli spettrometri solitamente possono raggiungere condizioni di vuoto spinto, superiore a 10^{-9} torr; la necessità dell'alto vuoto, che aumenta considerevolmente i costi, risiede nel fatto che i campioni si contaminerebbero rapidamente all'aria o in basso vuoto, e si avrebbero fenomeni di dispersione o attenuazione del fascio di elettroni.

6.2 Spettroscopia infrarossa (IR) ^{[12][5]}

6.2.1 Introduzione

La spettroscopia infrarossa (IR) è lo studio delle interazioni tra luce infrarossa, di lunghezza d'onda λ compresa tra 700 nm e 1 mm, e materia. Essendo una delle poche tecniche che consentono di ottenere informazioni relative ai legami chimici in un materiale, è particolarmente utile per analisi non distruttive di film sottili.

Le tecniche di caratterizzazione a raggi infrarossi sono molto sensibili al tipo di legame chimico: ad esempio, il legame C-S spesso non produce segnali abbastanza intensi da essere rilevati, mentre i legami Si-O sono solitamente facilmente rilevabili.

Tale metodo viene utilizzato per svolgere analisi sia qualitative che quantitative (con precisione attorno al 5%), anche se l'uso più comune consiste nell'identificazione di molecole organiche, i cui spettri sono facilmente e univocamente riconoscibili.

Nelle analisi vengono determinate le variazioni di intensità di un fascio di radiazione infrarossa in funzione della lunghezza d'onda o numero d'onda dopo l'interazione con il campione, ottenendo quello che viene chiamato spettro.

Con l'avvento dello spettrofotometro a trasformata di Fourier (FTIR) l'applicazione delle analisi a raggi infrarossi ha avuto un grande sviluppo, specialmente nel settore delle analisi quantitative. Oggigiorno esperimenti di microanalisi, chimica di superficie e film ultra-sottili vengono eseguiti ordinariamente; lo stesso vale per analisi di interfacce, se le caratteristiche dello strato esterno sono adatte.

Possono essere analizzati vari tipi di sostanze (liquidi, gas, polveri, polimeri...) e i dati ottenibili da uno spettro (ovvero posizione dei picchi, intensità, larghezza e forma)

permettono di rilevare la presenza di diversi gruppi funzionali e, quindi, determinare la natura chimica di una sostanza; inoltre, dato che ciascuna sostanza genera uno spettro caratteristico, è possibile identificare in modo certo i composti dei quali sia già noto lo spettro IR.

6.2.2 Principi di base

La spettroscopia IR si basa sulla capacità degli atomi, legati tramite legami covalenti, di oscillare come due sfere collegate da una molla; i legami possono tendersi, contrarsi e piegarsi (*stretch*, *contract*, *bend*). L'assorbimento di luce infrarossa da parte di una molecola provoca un aumento della vibrazione degli atomi componenti, facendola passare dallo stato fondamentale allo stato vibrazionale eccitato:

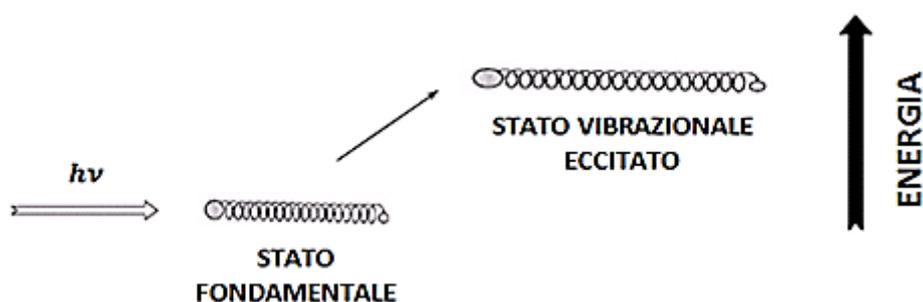


Figura 13 Assorbimento di luce infrarossa

La differenza energetica tra tali stati determina la lunghezza d'onda di assorbimento, la cui posizione nello spettro dipende fondamentalmente da due fattori: massa degli atomi legati e rigidità del legame. Quindi, diversi tipi di legame assorbono la radiazione a lunghezze d'onda diverse e caratteristiche.

Il moto vibrazionale causato dall'assorbimento di raggi infrarossi è assai complesso, ma fortunatamente può essere diviso in un certo numero di vibrazioni fondamentali chiamate *modi normali*. Tutti i sistemi meccanici possiedono modi normali, e vibrano a frequenze specifiche; molecole diverse vibrano a frequenze diverse a causa della loro differente struttura: questo è il motivo per cui possono essere distinte utilizzando la spettroscopia IR.

I possibili moti vibrazionali sono due: stiramento del legame (*stretching*) e deformazione dell'angolo di legame (*bending*). Lo stiramento consiste in una variazione periodica della distanza interatomica e può essere simmetrico o asimmetrico, a seconda che gli atomi si avvicinino (o allontanino) contemporaneamente o no. Anche la deformazione può essere

simmetrica o asimmetrica e può avvenire nel piano in cui giace l'angolo di legame o fuori da tale piano: la deformazione simmetrica nel piano è chiamata apertura(o chiusura) a forbice (*scissoring*), mentre quella asimmetrica è chiamata oscillazione (*rocking*); la deformazione simmetrica fuori dal piano è detta torsione (*twisting*) mentre quella asimmetrica fuori dal piano è chiamata agitazione (*wagging*).

È semplice calcolare il numero totale di modi normali per una molecola, da cui il numero totale di vibrazioni che essa possiede:

TIPO DI MOLECOLA	MODI NORMALI	MODI NORMALI IN MOLECOLA FARMATA DA TRE ATOMI
Lineare	$3N-5$	4
Non lineare	$3N-6$	3

N è il numero di atomi per molecola.

Quando una molecola assorbe luce infrarossa e comincia a vibrare, dà vita a un picco nello spettro infrarosso al numero d'onda della luce assorbita. Per caratterizzare uno spettro infrarosso, lo si contrassegna con il gruppo funzionale e il tipo di vibrazione fondamentale a cui la molecola è stata sottoposta quando ha assorbito la luce a quel numero d'onda.

6.2.3 Apparato strumentale

Lo strumento utilizzato per ottenere uno spettro nell'infrarosso è lo spettrofotometro IR, in cui la luce della sorgente viene divisa in due raggi: il raggio di riferimento e quello che attraversa il campione; viene inoltre utilizzato un monocromatore, che scompone la luce della sorgente nelle diverse lunghezze d'onda (ottenendo luce monocromatica). Un rivelatore misura infine la differenza di intensità dei due raggi per ogni lunghezza d'onda.

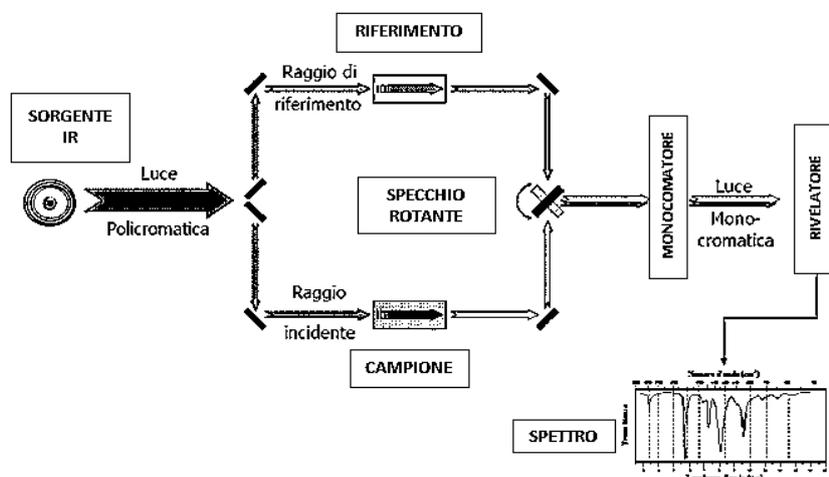


Figura 14 Apparato strumentale IR

La strumentazione più moderna è costituita dallo spettrofotometro a trasformata di Fourier (FTIR), in cui viene utilizzato un interferometro di Michelson, in grado di produrre interferenze alle frequenze dell'infrarosso. In tale interferometro, la radiazione IR prodotta da una sorgente laser viene divisa in due raggi tramite uno specchio semitrasparente, detto *splitter*; i due raggi, attraverso un sistema costituito da altri due specchi (uno statico, l'altro mobile) vengono successivamente ricombinati tra loro per generare un raggio modulato (interferogramma), caratterizzato da intensità variabile nel tempo $I(t)$ a causa del fenomeno dell'interferenza.

Nello strumento, l'intensità $I(x)$ del raggio modulato prodotto dall'interferometro modificata nel passaggio attraverso il campione viene digitalizzata; l'interferogramma $I_d(x)$ così ottenuto, che è funzione del tempo, viene sottoposto a trasformata di Fourier, che fornisce lo spettro IR del campione, a sua volta funzione della frequenza.

Con la strumentazione FTIR si ottengono spettri con un rapporto segnale/rumore molto minore rispetto a quello fornito dagli spettrofotometri IR tradizionali; ciò costituisce un vantaggio che ha portato ad una rapida diffusione di questa tecnica.

6.2.4 Attenuated total reflectance (ATR)

L'ATR è una tecnica di campionamento applicabile alla spettroscopia IR, che rende possibile lo studio di campioni solidi, liquidi o gassosi senza particolari preparazioni.

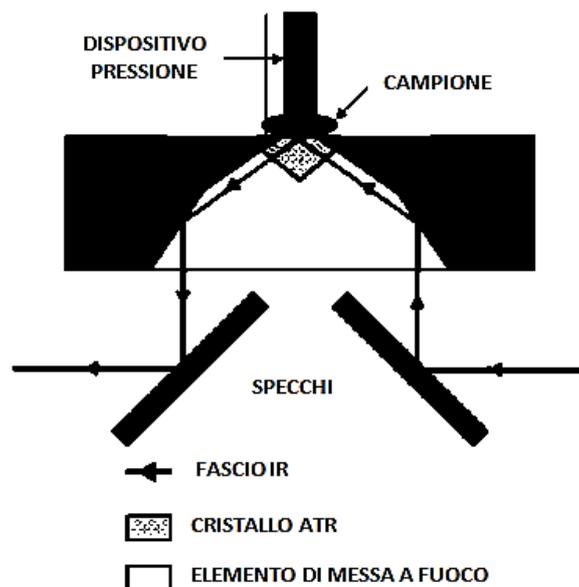


Figura 15 Apparato strumentale ATR

Essa sfrutta un meccanismo di riflessione interna che produce quella che viene chiamata onda evanescente: un fascio di luce infrarossa passa attraverso un opportuno cristallo in modo da essere riflesso dalla superficie interna in contatto con il campione; questa riflessione genera l'onda evanescente, che in seguito si espande nel campione. La profondità di penetrazione è tipicamente tra 0.5 e 2 μm (il valore esatto è determinato dalla lunghezza d'onda della luce utilizzata, dall'angolo di incidenza e dall'indice di riflessione del cristallo e del mezzo sondato); il numero di riflessioni può variare a seconda dell'angolo di incidenza.

Il fascio in uscita dal cristallo viene quindi rilevato da un detector. I più moderni spettrometri possono essere equipaggiati per caratterizzare i campioni in modalità ATR semplicemente montando l'accessorio nello spettrometro. L'accessibilità del sistema ATR-FTIR ha portato a un suo grande utilizzo dalla comunità scientifica.

L'effetto d'onda evanescente funziona solo se il cristallo è costituito da un materiale ottico con un maggiore indice di rifrazione del campione da studiare; siccome essa risulta maggiormente efficace se a stretto contatto con il campione, quest'ultimo viene solitamente fissato al cristallo, onde evitare che l'aria intrappolata funga da mezzo attraverso cui viaggia l'onda evanescente, distorcendo così il risultato.

Tipici materiali per i cristalli ATR sono germanio, KRS-5 e seleniuro di zinco, mentre il silicio è ideale da usare nella regione del lontano infrarosso (*far-IR*). Le eccellenti proprietà meccaniche del diamante lo rendono un materiale ideale per ATR, in particolare per lo studio di solidi molto duri, ma è molto più costoso e quindi meno diffuso. La forma del cristallo dipende dal tipo di spettrometro e dalla natura del campione; con spettrometri dispersivi, solitamente è una lastra rettangolare con bordi smussati. Nell'FTIR, cristalli cilindrici sono utilizzati con campioni liquidi.

6.2.5 Spettro infrarosso

Uno spettro infrarosso è un diagramma in cui viene rappresentato l'andamento dell'intensità della radiazione infrarossa in funzione del numero d'onda. Comunemente, gli spettri vengono ottenuti per numeri d'onda compresi nell'intervallo $4000\div 400\text{ cm}^{-1}$, ovvero in quella che viene chiamata zona del medio infrarosso.

Nell'asse delle ordinate vengono invece rappresentate l'assorbanza o la trasmittanza.

L'assorbanza (A) è un valore adimensionale ed è definita come:

$$A = \log(I_0/I)$$

I è l'intensità della luce misurata con il campione nel fascio infrarosso (spettro del campione), I_0 è l'intensità della luce misurata senza campione nel fascio infrarosso (spettro di fondo). La grandezza di I_0 è utile per determinare il contributo dello spettrometro e dell'ambiente allo spettro; il parametro I contiene infatti informazioni relative al campione, allo strumento e all'ambiente. Considerando invece il rapporto I_0/I , i contributi di strumento e ambiente vengono cancellati, mantenendo solo lo spettro del campione.

Nell'asse Y di uno spettro infrarosso può anche essere rappresentata la trasmittanza (T), un valore percentuale definito come:

$$T = I/I_0$$

In cui I è l'intensità della luce con il campione nel fascio infrarosso e I_0 è l'intensità della luce senza campione nel fascio infrarosso.

È possibile ottenere una relazione tra assorbanza e trasmittanza:

$$A = \log(1/T)$$

Nelle analisi degli spettri, vengono esaminate tre caratteristiche: posizione dei picchi, intensità dei picchi e larghezza dei picchi.

Nel caso di spettri utilizzati per analisi quantitative, i risultati devono essere espressi in assorbanza; questo perché secondo la legge di Lambert-Beer, l'assorbanza è direttamente proporzionale alla concentrazione, che può quindi essere determinata dall'intensità dei picchi; ciò non vale nel caso della trasmittanza.

Nell'interpretazione di uno spettro per analisi qualitative, invece, si è interessati solamente alle posizioni, alle intensità relative e alle larghezze dei picchi caratteristici; in tali casi, l'espressione dei risultati dipende dalle preferenze.

Per quanto riguarda la larghezza dei picchi, essa è funzione dell'omogeneità del legame chimico. Fattori come difetti e distorsioni dei legami causano variazioni nella loro forza, che a loro volta provocano piccole variazioni nella posizione dei picchi. Come risultato finale si ottiene un ampliamento della banda di assorbimento.

6.3 Angolo di contatto dinamico ^[5]

6.3.1 Introduzione

La tensione superficiale è il risultato diretto dello squilibrio tra forze atomiche o molecolari che esiste tra due diverse fasi. Se si considera una molecola posta sulla superficie di un materiale, questa è attratta verso l'interno, dove può essere circondata da un campo uniforme di molecole contigue raggiungendo una condizione energeticamente più stabile. Di conseguenza, la superficie di un materiale possiede un'energia libera maggiore rispetto all'interno del corpo stesso: essa tende pertanto a rendere minima la propria area.

La tensione superficiale, o energia superficiale γ , è appunto definita come la quantità di energia libera osservata sulla superficie di un materiale. In un solido essa è direttamente correlata alla sua bagnabilità ed è un parametro utile nello studio delle interazioni tra superficie del solido e fluidi che vengono a contatto con esso.

Dal punto di vista termodinamico, la tensione superficiale di un solido è in relazione con l'angolo formato tra la superficie di una goccia di liquido immobile e quella del solido su cui essa appoggia e che ha come vertice il punto di intersezione di queste due fasi con la fase gassosa:

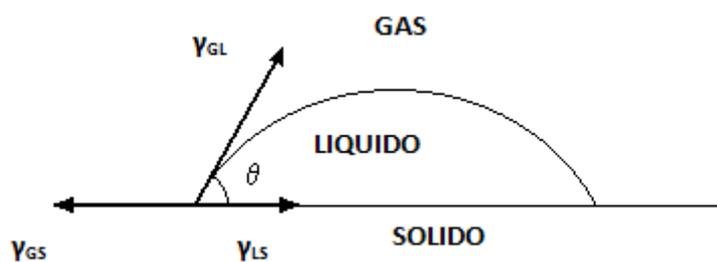


Figura 16 Angolo di contatto in condizioni di equilibrio

Tale angolo prende il nome di angolo di contatto e definisce la bagnabilità di una superficie; una goccia di liquido posta sulla superficie piana di un solido tenderà infatti ad allargarsi quando la superficie è bagnabile, oppure potrà assumere una forma sferica quando invece la superficie non è bagnabile.

In pratica, quando:

- $\theta = 0^\circ$, la superficie è completamente bagnabile (totale idrofilicità)
- $0^\circ < \theta < 90^\circ$, la superficie è parzialmente bagnabile (idrofilicità)

- $\theta > 90^\circ$, la superficie è non bagnabile (idrofobicità)

All'equilibrio, la somma delle tensioni superficiali tra le fasi solida, liquida e gassosa dovrà essere nulla, come descritto dall'equazione di Young:

$$\gamma_{GS} - \gamma_{LS} - \gamma_{GL} \cos\theta = 0$$

Dove γ_{GS} , γ_{LS} e γ_{GL} sono le tensioni superficiali rispettivamente tra solido e gas, tra solido e liquido e tra liquido e gas. L'angolo di contatto θ è pertanto dato dalla relazione:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}}$$

L'angolo definito dalla relazione di Young è l'angolo di equilibrio termodinamico, e viene chiamato angolo di contatto di Young (θ_Y).

È opportuno precisare che in molte situazioni reali, come nel caso di superfici ruvide, l'angolo di contatto θ sperimentalmente osservato differisce da θ_Y , cioè non rispetta l'equazione di Young che definisce più precisamente l'angolo di contatto statico; in questa situazione, il liquido forma una goccia simmetrica sulla superficie del solido, con angolo di contatto costante in ogni punto di intersezione tra le tre fasi.

Diversamente, si parla di angolo di contatto dinamico se la goccia di liquido è in moto sulla superficie; in questo caso, l'angolo di contatto varia a seconda del punto di intersezione tra le fasi considerato rispetto alla direzione del moto: in particolare, è possibile individuare un angolo di contatto di avanzamento (θ_A), di valore maggiore, e un angolo di contatto di arretramento (θ_R), di valore minore.

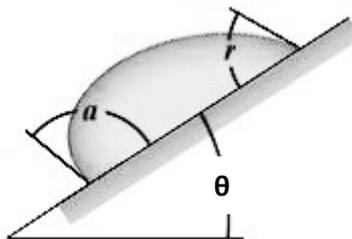


Figura 17 Angolo dinamico di arretramento e di avanzamento

La differenza tra questi due angoli ($\theta_A - \theta_R$) è chiamata isteresi di angolo di contatto.

Per simulare lo scivolamento su un piano inclinato ed eseguire la misura dinamica degli angoli di contatto, può essere utilizzata una tecnica in cui il volume di una goccia di acqua

deionizzata posta su un piano orizzontale viene fatto aumentare e diminuire per effetto dell'immissione e aspirazione di liquido.

Per una superficie solida ideale, morfologicamente e chimicamente omogenea, l'isteresi di contatto è uguale a zero e il valore di θ sperimentalmente osservato è uguale a θ_Y . Nel caso di superfici lisce, ma chimicamente eterogenee, il valore di θ sperimentalmente osservato non è più uguale a θ_Y ma può essere considerato una buona approssimazione. Infine, nel caso di superfici ruvide, i valori di θ sperimentalmente osservati sono generalmente privi di significato nei termini dell'equazione di Young. In particolare, questi valori di θ sono maggiori di quelli misurati su superfici equivalenti, ma lisce. Essi non riflettono dunque le proprietà chimiche della superficie, ma le sole proprietà morfologiche. In conclusione, la determinazione dell'isteresi di angolo di contatto è utile nell'indicare le eterogeneità presenti sulla superficie di un materiale.

La tecnica di misura dell'angolo di contatto è molto economica, facile da eseguire, realizzabile in qualsiasi laboratorio; essa fornisce una prima caratterizzazione di un materiale e costituisce un modo unico per intuire come una superficie potrà agire con l'ambiente esterno.

6.3.2 Apparato strumentale

La misura dell'angolo di contatto viene solitamente effettuata secondo due tecniche: la goniometria e la tensiometria.

Il metodo goniometrico consiste nell'osservazione di una goccia sessile di un liquido sulla superficie del materiale da analizzare. Dopo aver posizionato il campione sull'apposito porta campioni, viene riprodotto lo scorrimento per mezzo di una micropompa governata da un computer, che esegue una procedura ciclica in cui il volume della goccia viene fatto crescere e decrescere, immettendo e aspirando liquido.

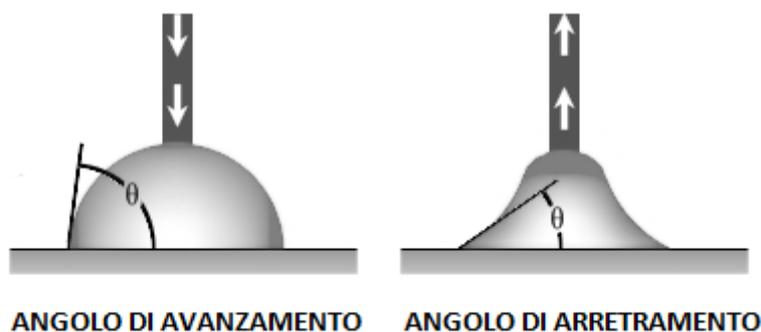


Figura 18 Simulazione del movimento di una goccia su un piano inclinato

In alternativa, l'osservazione può interessare una bolla d'aria prigioniera. Nella seguente figura è schematizzato il goniometro con i suoi elementi base: la sorgente luminosa, la siringa, la videocamera, il computer:

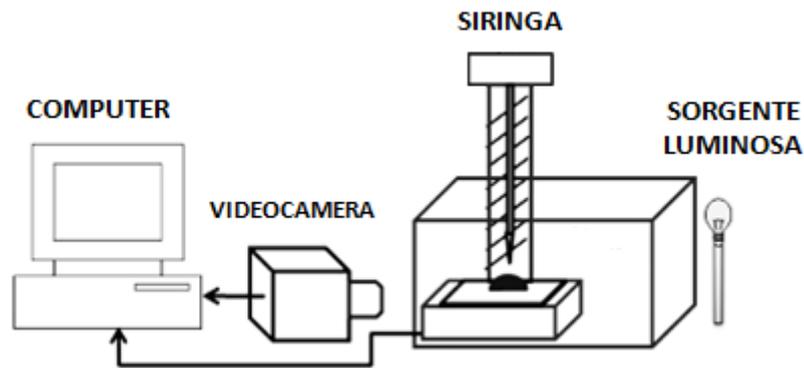


Figura 19 Strumentazione metodo goniometrico

L'utilizzo di un software permette una precisa analisi della forma della goccia e il calcolo della pendenza della tangente alla goccia sulla linea di interfaccia liquido/solido/vapore che costituisce l'angolo di contatto; ciò permette di rimuovere una possibile fonte di errore, rappresentato dall'incertezza nell'individuazione manuale di tale angolo.

Il metodo tensiometrico consiste invece nella misura della forza che agisce su un campione solido quando è portato a contatto con un liquido, che è legata a θ tramite la seguente equazione:

$$F = \lambda_{LV} P \cos\theta + W - F_A$$

Dove P è il perimetro del campione, W il suo peso, F_A la spinta di Archimede che subisce.

Tale misura può essere effettuata tramite un piatto di Wilhelmy o un cerchio di DuNouy.

6.4 Prove elettrochimiche ^[13]

6.4.1 Introduzione

Dato che la corrosione nei metalli è un processo elettrochimico, i test elettrochimici sono particolarmente utili per fornire valutazioni in termini quantitativi. Il processo corrosivo, come detto in precedenza, avviene tra la zona anodica e catodica del sistema di corrosione, risultando in una corrente elettrica nel metallo e in una corrente ionica nell'elettrolita all'interfaccia metallo-elettrolita; l'ammontare della corrente prodotta è una misura della reazione di ossidazione o riduzione, quindi fornisce informazioni riguardo l'entità del processo corrosivo.

Per questo tipo di analisi sono state sviluppate diverse tecniche, dalle quali è possibile ottenere il valore della velocità di corrosione, ovvero della quantità di metallo che viene corrosa in un determinato periodo. La determinazione di questo parametro è di estrema utilità in quanto anche se un processo corrosivo è termodinamicamente favorito, cinetiche molto lente possono renderlo di entità tecnologicamente non rilevante.

6.4.2 Misure di polarizzazione

Le misure di polarizzazione consistono nell'applicazione di un carico elettrico esterno. Le modalità di esecuzione sono distinte in base alla preimpostazione di un determinato potenziale o corrente, controllati da un potenziostato. I metodi in cui vengono utilizzati potenziali costanti o variabili nel tempo vengono chiamati, rispettivamente, potenziostatici o potenziodinamici; analogamente, metodi in controllo di corrente sono chiamati galvanostatici o galvanodinamici. In modalità statica, la misura necessita di essere fatta in un periodo abbastanza lungo da raggiungere condizioni paragonabili a quelle in stato stazionario. La variazione dei valori di potenziale o corrosione possono essere effettuati in modo continuo o graduale.

Negli esperimenti di polarizzazione vengono utilizzati tre elettrodi: un elettrodo di lavoro (o *working electrode*), costituito dal campione da esaminare, un elettrodo di riferimento e un contro elettrodo. La corrente fluisce solamente tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo, mentre l'elettrodo di riferimento, collegato a un potenziostato, è privo di carico, in quanto viene utilizzato solamente per misurare il potenziale dell'elettrodo di lavoro.

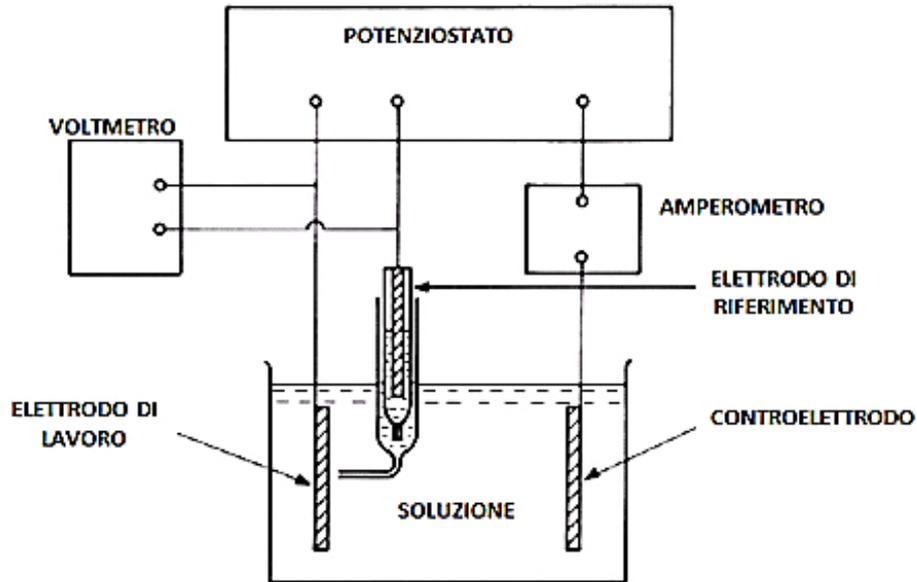


Figura 20 Apparato sperimentale per test di polarizzazione

6.4.3 Estrapolazione di Tafel

Un'importante applicazione delle misure di polarizzazione consiste nella determinazione della densità di corrente di corrosione mediante l'estrapolazione di Tafel. Sotto le condizioni di un processo in controllo di trasferimento di carica, le curve densità di corrente/polarizzazione sono date dalla seguente 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 assume valori molto bassi, mentre nel caso di elevata sovratensione catodica ciò avviene per la prima parte.

Queste relazioni possono essere scritte come:

$$i_A = i_{corr} \exp\left(\frac{2.3 \eta}{\beta_A}\right)$$

$$i_C = i_{corr} \exp\left(-\frac{2.3 \eta}{\beta_C}\right)$$

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:

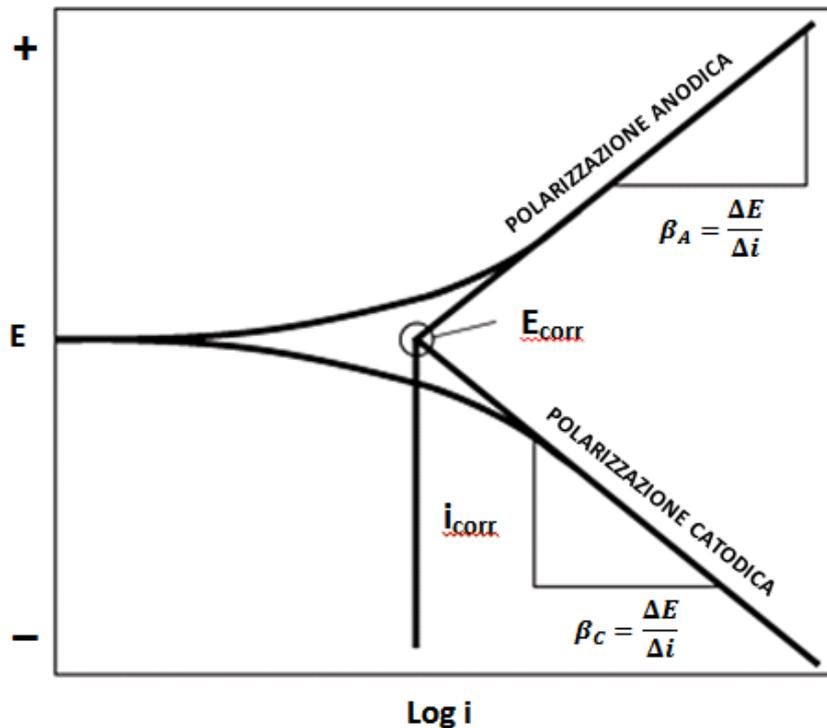


Figura 21 Estrapolazione di Tafel

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).

6.5 Scratch test ^[14]

Nell'applicazione di *coating* è necessario verificare l'adesione tra essi e il substrato in quanto, se insufficiente, può portare a prematuro danneggiamento o distacco della zona coperta per delaminazione interfacciale o frattura. La valutazione dell'adesione del coating è pertanto di fondamentale importanza, e sono necessari opportuni test di indagine.

Nonostante la pubblicazione in letteratura di oltre venti diverse procedure, gli autori di tre riviste indipendenti sui test di adesione sono concordi nell'affermare che gli unici metodi applicabili per lo studio dell'aderenza di *coating* sono il *laser photoacoustic shockwave test* e lo *scratch test*.

Oggigiorno, quest'ultimo costituisce ampiamente il più utilizzato in quanto è semplice da eseguire e fornisce risultati in tempi relativamente brevi. Attualmente non è ancora un test standardizzato, ma sono iniziati lavori per arrivare a tale risultato.

6.5.1 Strumentazione e procedura

Durante lo scratch test, una punta in diamante viene fatta scorrere sulla superficie rivestita dal *coating*:

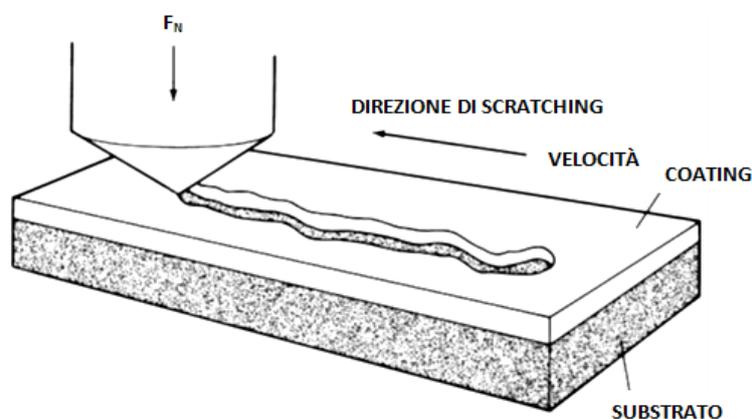


Figura 22 Scratch test

Il carico normale applicato (F_N) è costante o crescente, con andamento a scalini o in modo continuo; il carico normale che produce il cedimento del *coating* viene chiamato carico normale critico (F_{NC}), e viene solitamente utilizzato come parametro indicativo dell'adesione. L'insorgenza degli *scratches* può essere monitorata mediante microscopio ottico, emissione acustica e misura delle forze di attrito, in quanto la transizione $F_N - F_{NC}$ è direttamente correlata all'improvviso aumento della forza di attrito e dell'emissione acustica.

Il metodo più immediato e chiaro per monitorare lo *scratch test* in una prova ad incremento di carico continuo è il microscopio ottico; la distanza tra l'inizio dello *scratch* e il punto di cedimento può essere misurata e direttamente correlata al carico normale. Teoricamente, può essere utilizzato ogni microscopio ottico per eseguire queste misure, ma un microscopio integrato alla strumentazione di prova è ovviamente vantaggioso.

Un estensimetro trasduttore rileva infine la variazione della forza d'attrito quando il *coating* si stacca.

6.6 Test nanomeccanici: *nanoscratch* ^[15]

Le tecniche nanomeccaniche come il *nanoscratch* si sono sviluppate a partire dalle tradizionali prove di durezza. Grazie ai commerciali nanoindentatori è possibile raggiungere profondità di penetrazione in scala nanometrica ed elevata risoluzione di carico, studiando così le proprietà di film sottili.

Il termine film sottile, come detto in precedenza, viene applicato a strati metallici e non metallici di spessore dell'ordine dei micron o frazioni di micron; la loro resistenza meccanica è di particolare interesse, perché durante la deposizione o in servizio possono nascere tensioni elevate nei film, a causa della differenza tra i coefficienti di espansione termica.

Inoltre, il comportamento meccanico di un dato materiale in forma di film sottile può differire sostanzialmente da quello dello stesso materiale nel bulk; di conseguenza, sono stati elaborati speciali metodi per test su tali materiali.

I graffi, o *scratches*, vengono prodotti attraversando la superficie del campione con spostamento verticale costante o crescente; la profondità dello *scratch* può variare da 50 nm a qualche μm .

Mentre l'andamento della frattura per indentazione è definito dalle proprietà elasto-plastiche del materiale indentato, dalla geometria dell'indentatore e dal range di carico, la frattura

indotta dallo *scratch* dipende da tutti i parametri citati insieme a diversi altri, inclusa la velocità di *scratching*, l'adesione induttore/superficie e l'attrito.

A causa di relazioni tra tensione e deformazione molto complesse e del possibile avvenimento di comportamenti del materiale dipendenti dal tempo, i meccanismi di deformazione e frattura indotti dallo *scratch* non sono ancora del tutto compresi.

6.6.1 Strumentazione e procedura

Durante una prova di *nanoscratch*, l'induttore viene caricato nel campione con un carico normale F_N ; in seguito, viene fatto muovere tangenzialmente lungo la superficie generando un carico tangenziale F_T .

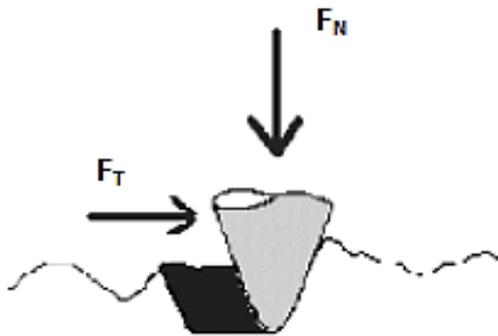


Figura 23 Nanoscratch test

La posizione della punta, oltre ai carichi normale e tangenziale, viene registrata in modo continuo; viene inoltre eseguita una scansione della superficie, per ottenerne il profilo, prima e dopo lo *scratch*. L'analisi del solco creato, mediante microscopia ottica o elettronica, fornisce una visione dell'evoluzione della deformazione plastica e della frattura con l'aumento del carico, oltre a permettere il

calcolo della profondità di penetrazione P_d e della profondità residua R_d .

Altri dati che si possono ottenere sono il carico critico L_c , al quale si ha frattura del coating o delaminazione, il coefficiente d'attrito $\mu_{machine} = F_T/F_N$, derivante dall'adesione e dall'azione di graffiatura, e analisi di fatica superficiale (attraverso *scratches* ripetuti nella stessa zona e creazione di pseudo-curves di Wohler).

7. Preparazione dei campioni

7.1 Substrati utilizzati

Come substrati su cui depositare il PHPS sono stati utilizzati tre comuni tipi di acciaio inossidabile, in forma di lamine di dimensioni $4 \times 2 \times 0.15 \text{ cm}^3$ e $3 \times 1 \times 0.15 \text{ cm}^3$, con finitura superficiale da laminazione:

- AISI 304
- AISI 316
- AISI 441

Sono stati impiegati provini di diverso tipo di acciaio per verificare se il precursore e la tecnica di deposizione in questione possono essere applicati a comuni manufatti di acciaio inox, senza particolari processi di preparazione superficiale, ovvero applicando il film sull'acciaio così come viene fornito.



Figura 24 Substrato di acciaio 304. Campo chiaro, 20x.

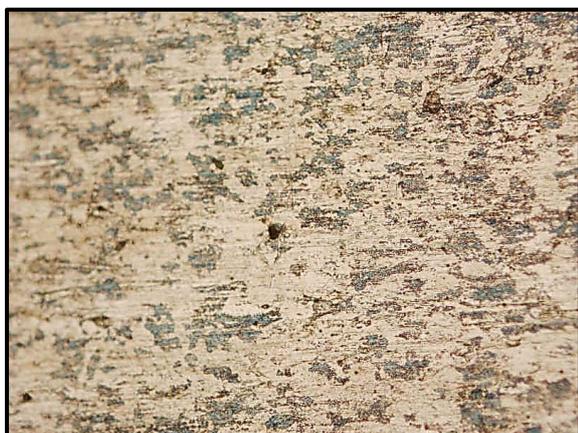


Figura 25 Substrato di acciaio 441. Campo chiaro, 20x.



Figura 26 Substrato di acciaio 316. Campo chiaro, 20x.

Come si nota dalle immagini al microscopio ottico i substrati metallici presentano, prima della deposizione, elevata rugosità superficiale e leggeri segni di usura, come graffi e piccoli *pit*, e di questo è necessario tener conto in quanto superfici non omogenee possono complicare l'applicazione di *coating*, l'adesione e le derivanti prestazioni protettive. In caso si riuscisse ad ottenere un film dalle buone proprietà anche in presenza di tali difetti, il precursore utilizzato si dimostrerebbe efficace anche per il consolidamento della protezione dell'acciaio in esercizio.

Le analisi sono inoltre state effettuate nelle zone centrali dei campioni, allo scopo di non ottenere risultati anomali derivanti dagli effetti di bordo, inevitabili nel caso del *dip coating*. Come verrà indicato in seguito, nella determinazione dei parametri di deposizione ottimale sono stati utilizzati campioni lappati, per avere superfici sufficientemente omogenee e condizioni riproducibili.

7.2 Pulizia dei substrati^[19]

Le procedure di pulizia utilizzate per rimuovere sostanze contaminanti superficiali, preparando così il substrato a una successiva deposizione, sono diverse e la loro efficacia dipende dai requisiti della specifica applicazione.

Nell'applicazione di *coating*, è importante rimuovere eventuali contaminanti organici (come unti, grassi, oli), paste di pulitura, ossidi incoerenti ecc.. A tale scopo, vengono solitamente utilizzati sistemi di pulitura meccanica o con solvente; in questo caso, date le condizioni superficiali non ottimali dei campioni, si è preferito agire con entrambi mediante i seguenti step:

- lavaggio basico: 50 ml di acqua, surfactante, pellet di potassio da 100 mg. pH risultante: 11. 10 minuti in bagno ad ultrasuoni. T = 40°C
- lavaggio acido: 50 ml di acqua, 200 mg di acido citrico. pH risultante: 3. 10 minuti in bagno ad ultrasuoni. T = 40°C.
- lavaggio con acetone: 10 minuti in bagno ad ultrasuoni. T = 40°C.

Tra un lavaggio e l'altro, i campioni sono stati sciacquati con acqua distillata.

8. Ottimizzazione della deposizione del precursore

Per la deposizione del precursore è stata utilizzata la tecnica per immersione, o *dipping*; tra i metodi di deposizione di film vetrosi sottili, il *dipping* è il più semplice da applicare in ambienti come quello di laboratorio, dal momento che non richiede strumentazioni sofisticate o atmosfere controllate ma fornisce una buona affidabilità e riproducibilità.

Per definire i parametri di deposizione ottimali, sono state eseguite semplici prove qualitative di corrosione, definite nella normativa ASTM G48, in quanto si rivelano molto utili per rapidi confronti tra campioni ottenuti in diverse condizioni.

Il metodo consiste nell'immersione dei campioni in una soluzione di FeCl_3 al 6%, a temperatura pari a 50 ± 2 °C; dopo essere stati lasciati nella soluzione corrosiva per un periodo di prova ragionevole (nella norma indica 72 ore, ma sono consentite variazioni a discrezione, purché si ottengano risultati visibili), viene determinata la perdita in peso conseguente alla corrosione.



Figura 27 Apparato strumentale per test qualitativi di corrosione

Ovviamente, minori perdite di peso indicano miglior protezione da parte del film, e quindi i migliori parametri di deposizione del precursore.

8.1 Soluzione di precursore utilizzata

Il precursore utilizzato per la deposizione è PHPS prodotto dalla Clariant Jp. e distribuito in Italia dalla Silprom s.r.l., al 20% in peso diluito in dibutiletere.

La concentrazione di precursore e il tipo di solvente utilizzato, come studiato in precedenti lavori^[16], hanno una notevole influenza sulle caratteristiche del prodotto finale, come spessore e porosità. Precursori più concentrati (quindi con maggiore viscosità) daranno luogo a spessori di film maggiori; inoltre, la quantità di solvente presente in soluzione (che in seguito viene fatto evaporare) andrà ad influire sulla porosità finale.

In alcune analisi sono inoltre stati utilizzati campioni protetti da coating di silice ottenuti con soluzioni di precursori sol-gel tradizionali, per valutare il miglior comportamento da parte del polisilazano.

8.2 Catalisi basica con vapori di ammoniaca

Come detto in precedenza, è possibile aumentare la velocità di conversione del precursore a silice attraverso diverse tecniche. Partendo dai dati forniti da precedenti esperienze^[11] si sono esposti i campioni a vapori di ammoniaca al 10% in peso per 24 ore. Questo tipo di trattamento si è dimostrato efficace nel favorire una conversione del polisilazano a silice amorfa nel tempo di esposizione; una conversione più rapida assicura inoltre un film più resistente verso i fenomeni corrosivi. Dopo l'immersione in PHPS, i campioni sono stati quindi sottoposti a tali vapori per 24 ore, e in seguito lasciati invecchiare all'aria per una settimana.

8.3 Velocità di estrazione

Nei processi di deposizione di film sottili per *dipping*, la velocità di estrazione del substrato assume una notevole importanza; nel caso in questione, in cui la concentrazione del precursore è definita, essa è l'unica variabile che determina lo spessore finale del rivestimento. La determinazione della velocità di estrazione ottimale è quindi fondamentale per ottenere un film dallo spessore, e quindi dalle proprietà, migliori possibili. A tale scopo, si è preferito utilizzare campioni lappati con carte abrasive (sequenza: 220-500-800-1200), in

modo da non avere influenze derivanti da irregolarità presenti sulla superficie dei campioni causate da usura precedente; per una seconda conferma, sono invece stati utilizzati campioni non sottoposti a lappatura. Lo strumento con cui sono state eseguite le deposizioni permette di regolare la velocità di estrazione in un range compreso tra 2 e 35 cm/min.

8.3.1 Primo confronto (ampio range di velocità)

Le velocità utilizzate su campioni di acciaio 304 sono state 5, 10, 15, 20, 25 cm/min. Un campione non protetto è stato utilizzato come riferimento. Dopo 90 minuti di immersione in soluzione corrosiva, le perdite in peso misurate sono state le seguenti:

CAMPIONE	P1	P2	P1-P2	%
304_5 cm/min	1,3162	1,316	0,0002	0,015
304_10 cm/min	1,3955	1,3944	0,0011	0,079
304_15 cm/min	1,5317	1,531	0,0007	0,046
304_20 cm/min	1,3492	1,3472	0,002	0,148
304_25 cm/min	1,4721	1,4708	0,0013	0,088
304_substrato	1,5368	1,5234	0,0134	0,872

Da questa prova si nota, visivamente e in termini di perdita in peso, come il campione in migliori condizioni risulti quello a velocità di 5 cm/min, ovvero il più sottile. Tale risultato è positivo, in quanto solitamente film più sottili presentano una maggior stabilità meccanica. Infatti, in fase di conversione del precursore a silice, avvengono variazioni di volume che comportano inevitabilmente la creazione di tensioni; essendo lo stato tensionale maggiore all'aumentare dello spessore del *coating*, risulta interessante l'ottenimento di film estremamente sottili.

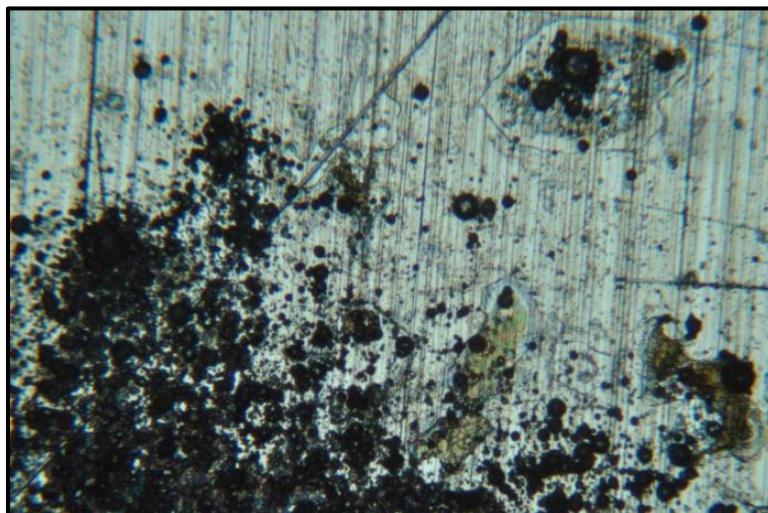


Figura 28 Campione 304 non protetto. Si nota un'estesa e profonda corrosione. Campo chiaro. 10x.

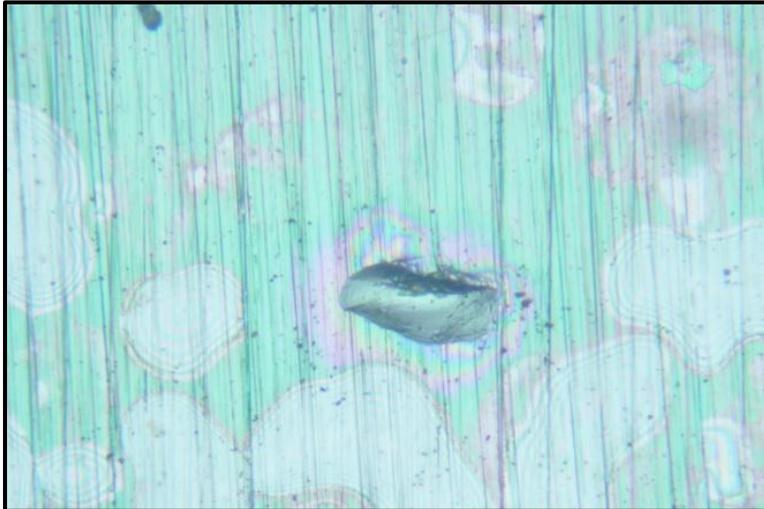


Figura 29 Campione 304 ottenuto con velocità di estrazione pari a 20 cm/min. Si nota la presenza di pit di corrosione e di zone prive di coating. Campo chiaro. 20x.

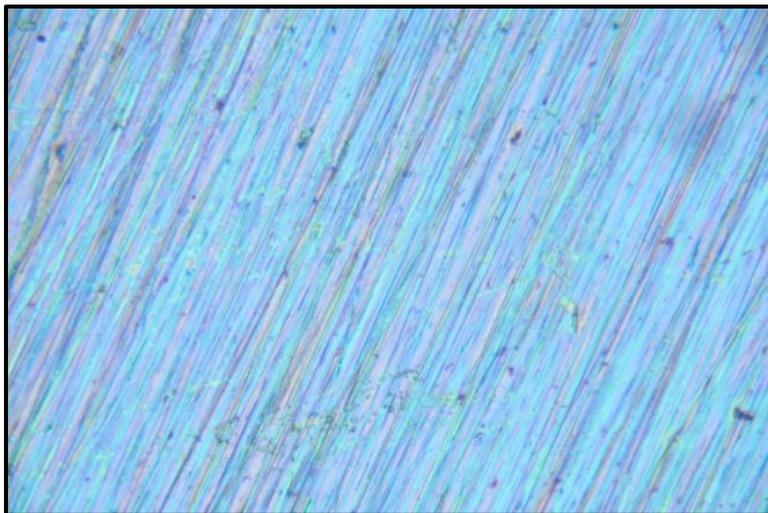


Figura 30 Campione 304 ottenuto con velocità di estrazione pari a 5cm/min. Apparte i difetti superficiali sottostanti il coating, non si notano anomalie. Campo chiaro. 20x.

8.3.2 Secondo confronto (basse velocità)

Dopo i risultati del primo test, si è voluto determinare la velocità ottimale in un range più ristretto a basse velocità: 2, 4, 6, 8 cm/min. Un campione non protetto è stato utilizzato come riferimento.

Dopo 300 minuti di immersione in soluzione corrosiva, le perdite in peso misurate sono state le seguenti:

	P1	P2	P1 - P2	%
304_2 cm/min	4,1559	4,149	0,0069	0,166
304_4 cm/min	4,0663	4,0624	0,0039	0,096
304_6 cm/min	4,2221	4,2132	0,0089	0,211
304_8 cm/min	4,3124	4,3046	0,0078	0,181
304_substrato	4,2608	4,1649	0,0959	2,251

Dai risultati emerge come la velocità di deposizione ottimale sia 4 cm/min.

8.3.3 Terzo confronto (ampio range di velocità)

Per confermare il fatto che la velocità di deposizione ottimale sia 4-5 cm/min, è stato fatto un ulteriore confronto tra campioni di acciaio 441, non lappati, utilizzando un ampio range di velocità di estrazione.

Dopo 240 minuti di immersione in soluzione corrosiva, sono stati ottenuti i seguenti risultati:

	P1	P2	P1-P2	%
441_5_PHPS20_NH324	2,6897	2,6884	0,0013	0,0483
441_10_PHPS20_NH324	2,8960	2,8926	0,0034	0,1174
441_15_PHPS20_NH324	2,7651	2,7608	0,0043	0,1555
441_20_PHPS20_NH324	2,6690	2,6666	0,0024	0,0899
441_25_PHPS20_NH324	2,7168	2,7140	0,0028	0,1031
441	2,7267	2,6706	0,0561	2,0574

È stato quindi confermato che a basse velocità di estrazione (4-5cm/min) il film garantisce la miglior protezione. Pertanto, tutti i campioni utilizzati nelle successive sperimentazioni sono stati ottenuti utilizzando questo parametro.

8.4 Preparazione campioni mediante precursori sol-gel tradizionali

Oltre al PHPS, sono state utilizzate due soluzioni di precursore sol-gel per ottenere un film di silice attraverso la medesima tecnica di deposizione, utilizzando dei parametri ottimizzati in un precedente lavoro^{[17][18]}.

Le soluzioni utilizzate sono le seguenti:

- sol-gel classico: rapporto $C_2H_5OH/TEOS = 10,05$; rapporto $H_2O/TEOS = 3,09$
- sol-gel catalizzato da ioni piombo Pb^{2+} : rapporto $Pb(NO_3)_2/TEOS = 3 \times 10^{-6}$

I campioni sono stati puliti, immersi nelle rispettive soluzione di precursore ed estratti con velocità pari a 8 cm/min; in seguito sono stati lasciati maturare all'aria per una settimana.

9. Misure dell'angolo di contatto

Sono state eseguite misure di angolo di contatto dinamico su campioni tal quali e rivestiti, in modo da confrontare il comportamento della superficie prima e dopo l'applicazione del *coating*. A causa dell'elevata rugosità e non perfetta omogeneità delle superfici analizzate, non è stato possibile eseguire cicli di accrescimento-aspirazione della goccia d'acqua; pertanto, è stato determinato il solo angolo di contatto dinamico di avanzamento, tralasciando quello di recessione.

Per permettere l'acquisizione da parte del software di immagini del profilo sufficientemente definite, è stato utilizzato un sistema di illuminazione a led a elevata efficienza e luce diffusa; la movimentazione del campione è stata eseguita mediante un tavolo a croce micrometrico, mentre per posizionare l'ago all'interno della goccia iniziale, è stato utilizzato un sistema meccanico con microviti di precisione. Per l'acquisizione ed elaborazione dei dati sono stati utilizzati due programmi a stati finiti; il primo consente di acquisire il filmato dell'evoluzione della goccia di liquido, mentre il secondo consente un'analisi, fotogramma per fotogramma, degli angoli di interesse (nel caso in questione, angolo di contatto destro e sinistro).

Nei seguenti diagrammi viene riportato il valore di angolo di contatto dinamico di avanzamento durante l'immissione di aria nella goccia d'acqua iniziale, depositata sulla superficie del campione tal quale e su quella del film:

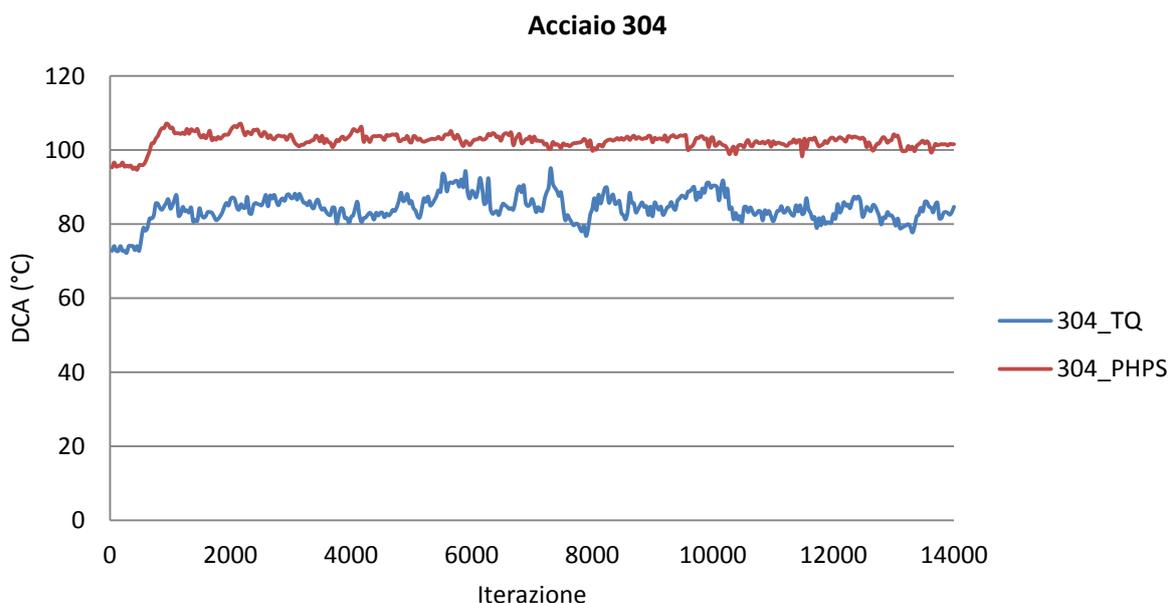


Figura 31 Andamento dell'angolo di contatto di avanzamento. Campione di acciaio 304

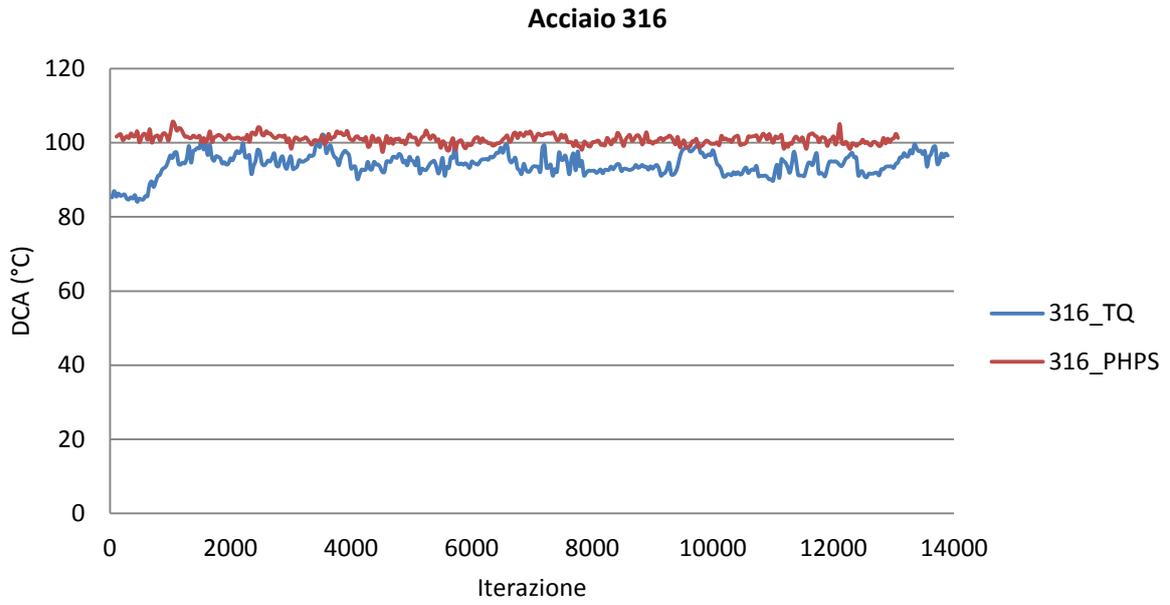


Figura 32 Andamento dell'angolo di contatto di avanzamento. Campione di acciaio 316

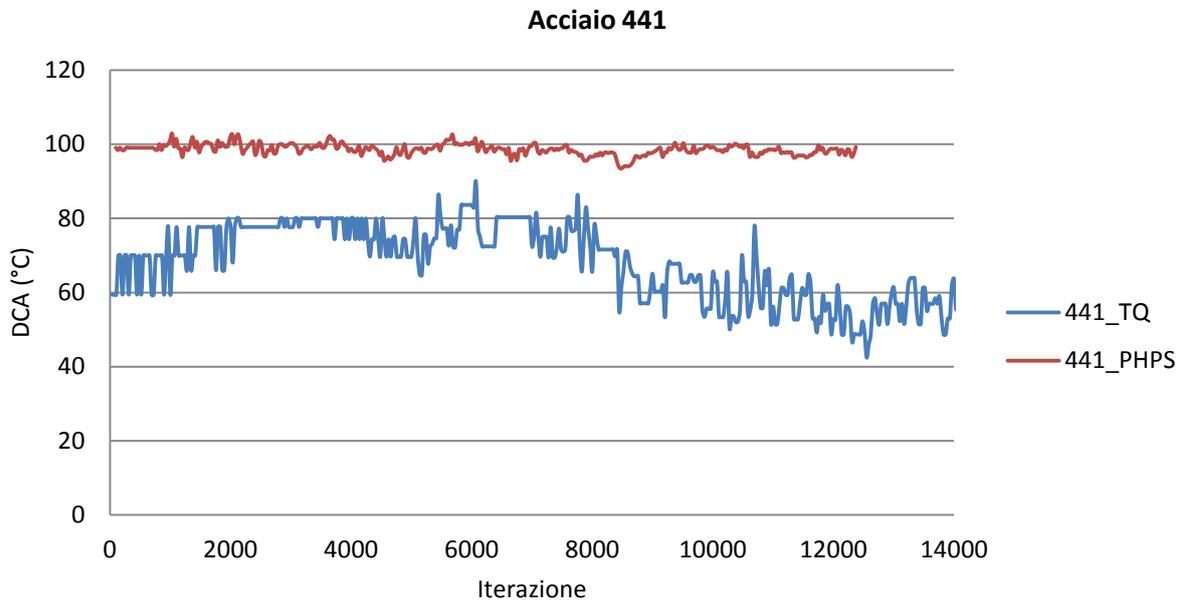


Figura 33 Andamento dell'angolo di contatto di avanzamento. Campione di acciaio 441

CAMPIONE	DCA MEDIO	DEVIAZIONE STANDARD
304_substrato	84,29	3,70
304_PHPS	102,53	2,02
316_substrato	94,19	3,05
316_PHPS	100,99	1,23
441_substrato	64,04	11,33
441_PHPS	98,61	1,50

Figura 34 Valori di angolo di contatto medio e deviazione standard

Dai risultati ottenuti, si nota come in tutti i casi l'angolo di contatto sia aumentato a valori vicini a 100°, rendendo le superfici idrofobiche. I valori relativi alla deviazione standard mostrano inoltre una omogeneizzazione della superficie, in quanto l'andamento del valore dell'angolo di contatto è più regolare in seguito alla deposizione del film.

L'aumento dell'angolo di contatto risulta interessante poiché le superfici in cui tale valore viene incrementato (quindi meno bagnabili) presentano notevoli vantaggi per quanto riguarda la pulizia e manutenzione, in quanto gocce d'acqua o di altre sostanze liquide che vengono a contatto col manufatto scivolano con maggior facilità, oltre ad allontanare eventuali contaminanti e diminuendo la superficie del manufatto che può essere esposta ad attacco corrosivo. Manufatti con superfici idrofobiche avranno quindi una minor tendenza a sporcarsi e a trattenere sali, potenzialmente dannosi.

Tuttavia, i benefici derivanti da tale proprietà non sono direttamente quantificabili poiché si presentano solo in esercizio, quando il manufatto non è completamente immerso in un mezzo corrosivo (come nelle prove elettrochimiche); in quest'ultimo caso, si perdono i vantaggi derivanti dal maggior angolo di contatto.

10. Analisi XPS

Le analisi XPS sono state effettuate allo scopo di verificare che il film copra completamente il e analizzare, qualitativamente e quantitativamente, la composizione chimica del rivestimento, per avere conferma dell'avvenuta conversione a silice da parte del PHPS.

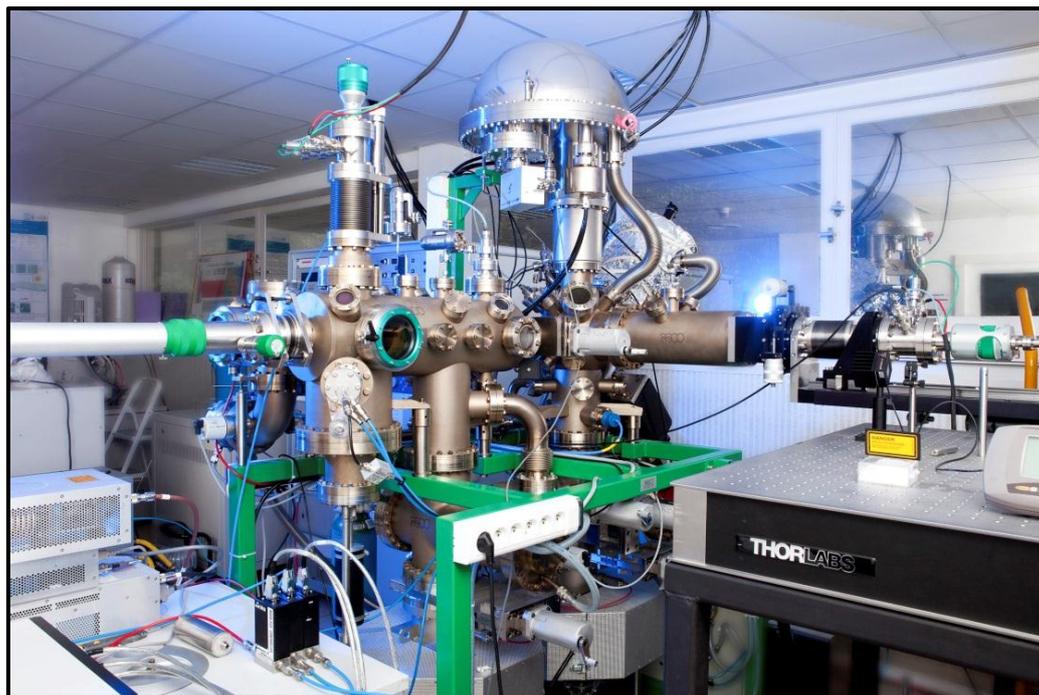


Figura 35 Spettroscopio fotoelettronico a raggi x utilizzato

Le analisi sono state eseguite in condizioni di vuoto pari a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar; la sorgente di raggi x è una sorgente monocromatica Al α (1486.7 eV), operante a 200 W con un anodo a 12 kV. Sono state sondate superfici di $3.5 \times 1 \text{ mm}^2$; lo strumento è stato calibrato utilizzando il picco del C 1s, a 284.6 eV.

I passi energetici sono stati di 80 eV per le scansioni di sondaggio e di 20 eV per le scansioni più strette.

Sono stati analizzati campioni protetti da film ottenuti con PHPS e mediante precursori sol-gel tradizionali.

10.1 Coating ottenuti con precursori sol-gel tradizionali

Le analisi XPS sono state eseguite su due campioni di acciaio 316 ottenuti, come detto in precedenza, mediante due soluzioni sol-gel tradizionali (TEOS e TEOS catalizzata da ioni Pb^{2+}).

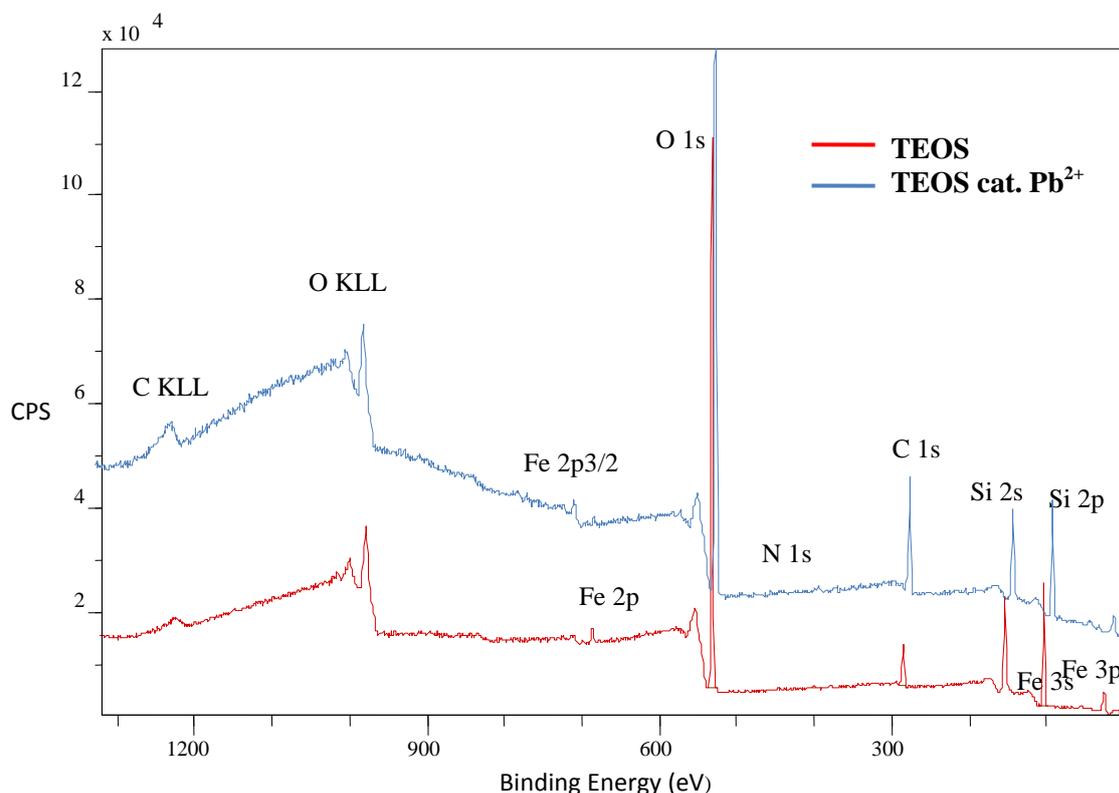


Figura 36 Spettri relativi ai coating dei campioni di acciaio 316 ottenuti con precursore sol-gel (TEOS tradizionale e TEOS catalizzato con ioni Pb^{2+})

Campione	Picco	Posizione	% Conc. Atomica	% Conc. Massa
Acciaio 316 TEOS Coating 1	O 1s	532.6000	51.57	41.62
	N 1s	401.6000	0.51	0.36
	C 1s	284.6000	12.80	7.75
	Si 2p	103.6000	34.77	49.26
	Fe 2p3/2	710.6000	0.35	1.00
Acciaio 316 TEOS + Pb^{2+} Coating 2	O 1s	532.0	54.97	48.54
	N 1s	400.0	0.56	0.43
	C 1s	284.6	22.25	14.75
	Si 2p	103.3	21.02	32.59
	Fe 2p3/2	709.6	1.20	3.68

Dai risultati ottenuti si nota come, coerentemente a quanto riportato in altri lavori^[18], i *coating* derivanti da tradizionali precursori sol-gel mediante la tecnica di deposizione utilizzata non ricoprono in modo soddisfacente il substrato metallico; infatti, oltre agli elementi della silice, si riscontrano picchi caratteristici di elementi del substrato metallico, in particolare del ferro, probabilmente a causa di problemi di adesione film-substrato e di fessurazioni formatesi in fase di maturazione.

10.2 Coating ottenuti con PHPS

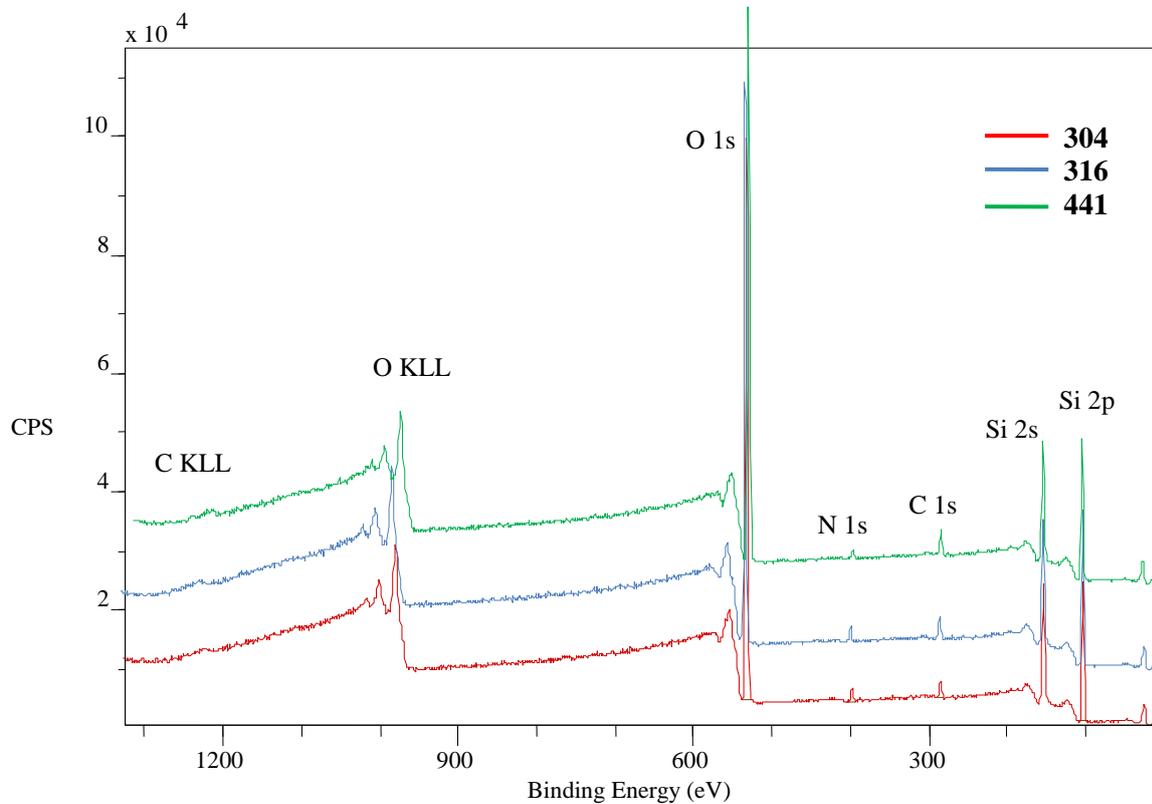


Figura 37 Spettri relativi ai coating ottenuti da PHPS sui campioni di acciaio 304, 316, 441.

Gli spettri relativi ai *coating* ottenuti da PHPS sono pressoché identici nei tre campioni analizzati; si notano i picchi caratteristici degli elementi costituenti della silice, ovvero Si e O, oltre a una piccola percentuale di carbonio e azoto:

Campione	Picco	Posizione	% Conc. Atomica	% Conc. Massa
Acciaio 304 PHPS Coating 1	O 1s	532.6000	52.34	40.36
	N 1s	397.6000	1.92	1.29
	C 1s	284.6000	4.59	2.66
	Si 2p	102.6000	41.15	55.69
Acciaio 304 PHPS Coating 2	O 1s	533.6000	51.45	39.34
	N 1s	398.6000	1.83	1.23
	C 1s	284.6000	4.26	2.44
	Si 2p	103.6000	42.46	56.99
Acciaio 316 PHPS Coating 1	O 1s	532.6000	48.49	37.28
	N 1s	397.6000	1.87	1.26
	C 1s	284.6000	7.17	4.14
	Si 2p	102.6000	42.48	57.33
Acciaio 316 PHPS Coating 2	O 1s	532.6000	48.55	37.69
	N 1s	397.6000	2.02	1.37
	C 1s	284.6000	8.21	4.78
	Si 2p	102.6000	41.22	56.16
Acciaio 441 PHPS Coating 1	O 1s	532.6000	50.20	38.65
	N 1s	397.6000	1.43	0.97
	C 1s	284.6000	6.43	3.72
	Si 2p	102.6000	41.93	56.66
Acciaio 441 PHPS Coating 2	O 1s	532.6000	49.11	38.08
	N 1s	398.6000	1.36	0.93
	C 1s	284.6000	8.23	4.79
	Si 2p	103.6000	41.29	56.20

In queste analisi non sono stati rilevati elementi costituenti il substrato; si può quindi affermare che il film ottenuto da PHPS ricopre in modo soddisfacente le superfici metalliche, e questo aspetto è di fondamentale importanza per un'efficace protezione dai fenomeni corrosivi. Inoltre, i dati relativi alla composizione del *coating* nei tre campioni sono molto simili, indice della riproducibilità anche in diverse condizioni superficiali dei substrati.

La presenza di carbonio e azoto in superficie era prevista, in accordo con un profilo di *sputtering* realizzato sul *coating* derivante dal PHPS in un altro lavoro^[20] :

Sputtering Time	C	O	Si	N	Fe
min	At%	At%	At%	At%	At%
0	15,4	56,5	26,4	1,4	0
2	2,3	62,9	33,5	0,9	0
4	2,3	61,9	34,9	1	0
6	2,5	62	34,5	1	0
8	2,2	62,2	34,2	1,4	0
10	2,7	61,6	34,8	1	0
30	2,2	61,8	35	1	0
60	2	61,9	35,4	0,7	0
80	2,7	60,2	35,4	1,5	0
90	3,2	60,4	35	1,3	0
100	1,6	60,9	36,1	1,5	0
110	2,3	60,9	35,6	1,1	0
120	2,8	61,5	34,7	1	0
130	2,7	61,2	35,1	1	0
140	2,1	60,3	36	1,6	0
150	2,1	60,7	36	1	0,2
160	2,5	60	34,8	1,5	1,2
165	4,3	58,4	33,7	1,4	2
170	3,9	59	34	1,3	1,8
180	1,1	59,8	34,7	1,2	3,1
190	1,6	56,6	33,4	1,5	7

Figura 38 Profilo di sputtering eseguito in un altro lavoro

Dopo aver depositato il PHPS in un campione di acciaio per immersione e averlo trattato con vapori di ammoniaca per 24 ore, è stato in seguito sottoposto a *sputtering* per consentire un'analisi XPS dinamica, dalla superficie verso il substrato metallico. Dalla tabella in figura 14 si nota come, all'aumentare della profondità di *sputtering*, le quantità di carbonio ed azoto rilevate rimangono pressoché costanti.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti dall'analisi XPS nel presente lavoro di tesi, il carbonio deriva da contaminazione superficiale e viene quindi sempre rilevato. La presenza di azoto, invece, è dovuta al fatto che la conversione del PHPS a silice giunge a completezza solamente in superficie, essendo quest'ultima a diretto contatto con l'aria; affinché ciò avvenga anche all'interno del *coating*, sono necessari tempi estremamente lunghi.

Questo fatto ha però un aspetto positivo: in seguito a un lieve danneggiamento dello strato superficiale del film, il polisilazano sottostante entrerebbe a contatto con l'aria e i gruppi azoto potrebbero così reagire formando un nuovo *network* di silice, fornendo al coating una sorta di proprietà di autoriparazione.

È stata infine svolta un'analisi maggiormente quantitativa, indirizzata a valutare il rapporto Si/O:

Campione	Picco	Posizione	% Conc. Atomica	% Conc. Massa
Acciaio 316 PHPS Coating	C 1s	284.6	5.14	3.13
	O 1s	532.6	59.93	48.61
	N 1s	398.4	2.08	1.48
	Si 2p	103.1	32.86	46.79

Il rapporto Si/O, pari a 0,55 (osservando le concentrazioni atomiche), si avvicina a quello della silice pura (ovvero 0,5); in questo caso, l'eccesso di silicio rispetto al valore teorico è dovuto al fatto che in superficie tale elemento, oltre a formare legami con ossigeno, può formarli anche con l'azoto sottostante. Si può quindi affermare che la conversione a silice è avvenuta in modo soddisfacente.

11. Analisi elettrochimiche

I test elettrochimici sono stati effettuati allo scopo di verificare un incremento nella resistenza a corrosione dei campioni dopo l'applicazione del *coating*.

Sono state utilizzate le seguenti due soluzioni:

- Soluzione 1: H_2SO_4 : 0,5 M / NaCl: 3%, agitata
- Soluzione 2: Na_2SO_4 : 0,1 M / HCl: 0,001 M, agitata

La soluzione 1 simula il comportamento in acqua di mare, mentre la soluzione 2 simula l'ambiente corrosivo in ambito industriale. L'apparato sperimentale utilizzato prevede un controelettrodo in platino e un elettrodo di riferimento in calomelano saturo, mentre il *working electrode* è costituito dai campioni.



Figura 40 Griglia in platino costituente il controelettrodo

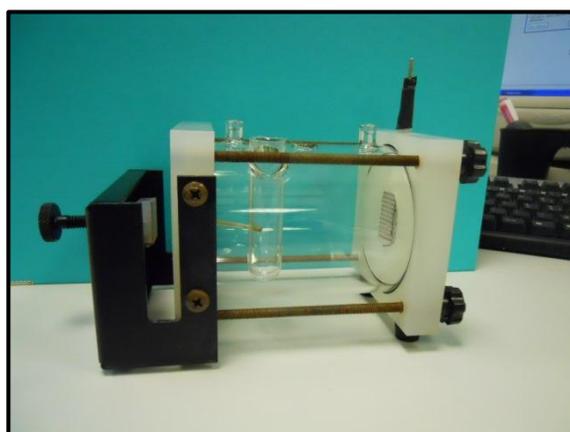


Figura 39 Cella elettrochimica

Il potenziostato utilizzato è un PARSTAR 2273, il potenziale è stato fatto variare tra -250 mV/ E_{oc} e +250 mV/ E_{oc} , con passo di 0,2 s e *scan rate* di 1 mV/s.

I campioni sono stati fissati all'apparato sperimentale in modo da far entrare in contatto con la soluzione corrosiva una superficie circolare del diametro di un cm, isolando quindi il restante materiale.

11.1 Campioni protetti da coating ottenuti da precursori sol-gel

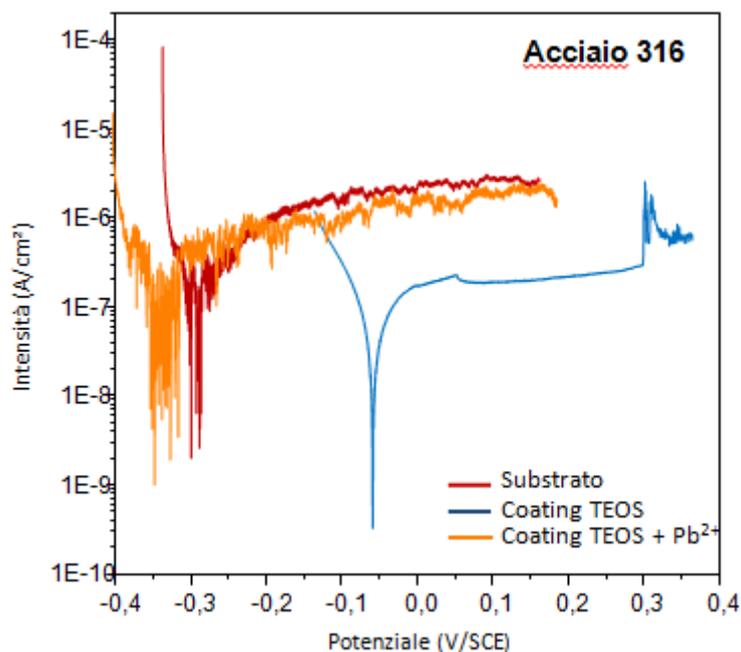


Figura 41 Plot di Tafel relativo a campione di acciaio 316, tal quale e protetto da film ottenuto da precursori sol-gel tradizionali (soluzione 1)

Campione	Soluzione	i_{corr} (A/cm ²)
Acciaio 316 substrato	H ₂ SO ₄ – NaCl	$2,36 \cdot 10^{-7}$
Acciaio 316 Coating TEOS	H ₂ SO ₄ – NaCl	$1,82 \cdot 10^{-7}$
Acciaio 316 Coating TEOS + Pb ²⁺	H ₂ SO ₄ – NaCl	$3,36 \cdot 10^{-7}$

Nel caso di film ottenuto da precursori sol-gel, non si notano evidenti miglioramenti; nel film ottenuto da TEOS l'intensità di corrente di corrosione diminuisce leggermente, mentre nel caso di TEOS catalizzato da ioni Pb²⁺ si ha un lieve aumento. Ciò trova riscontro nelle analisi XPS, in cui era emersa la non buona azione coprente da parte di tali *coating*.

Infatti, pur dando il film di silice un contributo, le zone scoperte favoriscono il procedere dell'attacco corrosivo.

11.2 Campioni protetti da coating ottenuti da PHPS

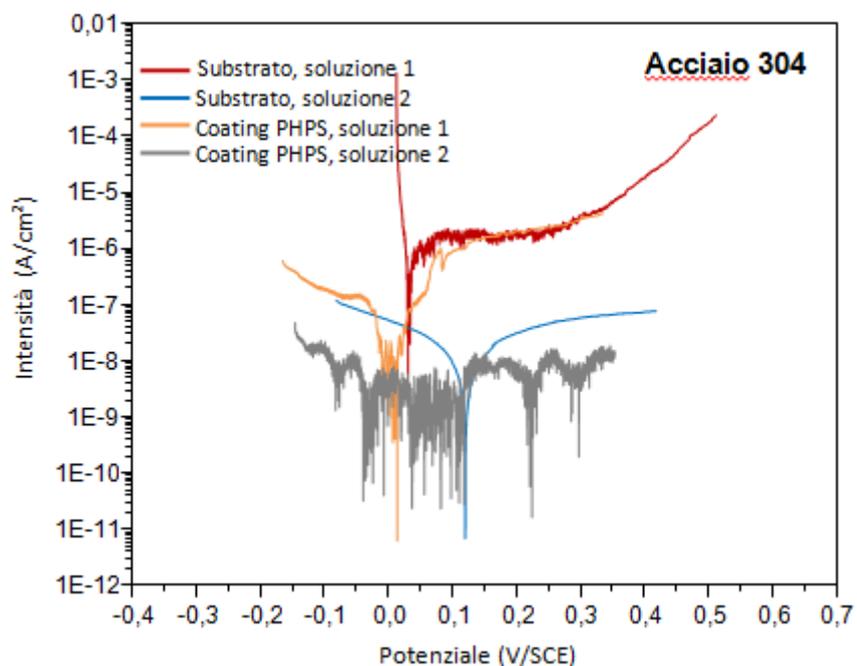


Figura 42 Plot di Tafel relativo a campione di acciaio 304, tal quale e protetto da film ottenuto da PHPS

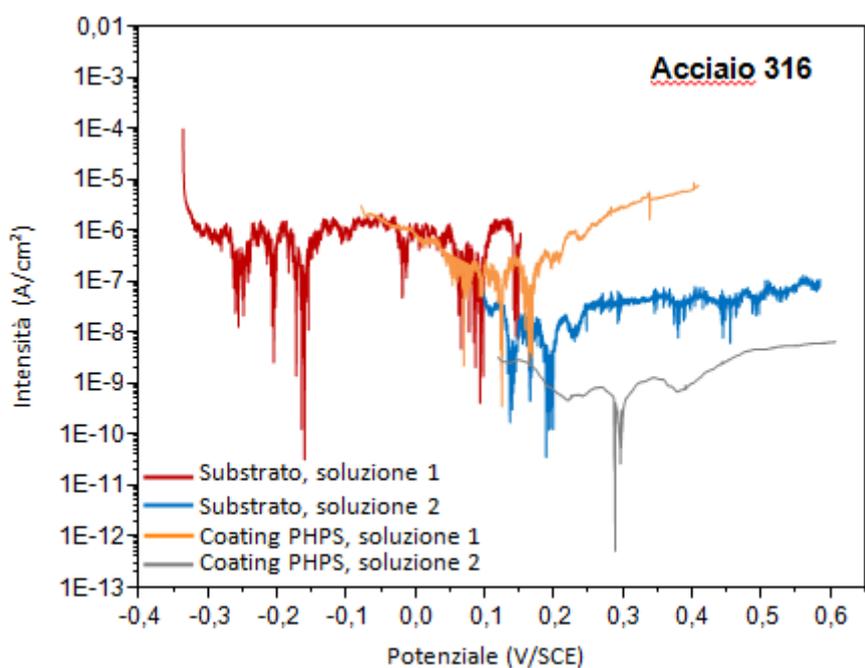


Figura 43 Plot di Tafel relativo a campione di acciaio 316, tal quale e protetto da film ottenuto da PHPS

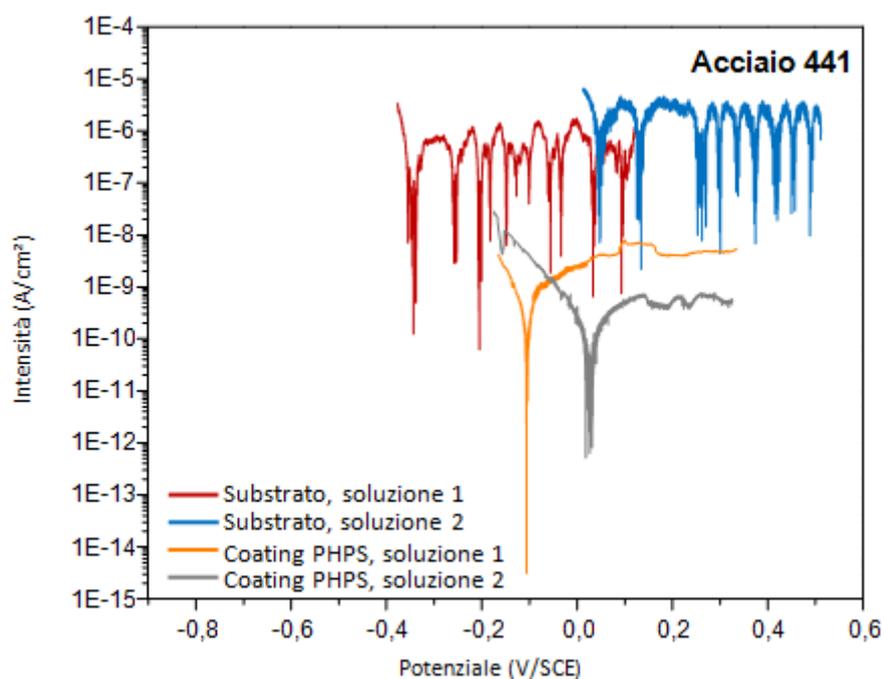


Figura 44 Plot di Tafel relativo a campione di acciaio 441, tal quale e protetto da film ottenuto da PHPS

Campione	Soluzione	i_{corr} (A/cm ²)
Acciaio 304, substrato	1	$1,39 \cdot 10^{-5}$
Acciaio 304, substrato	2	$3,01 \cdot 10^{-7}$
Acciaio 304, coating PHPS	1	$9,94 \cdot 10^{-8}$
Acciaio 304, coating PHPS	2	$\sim 10^{-9} - 10^{-8}$
Acciaio 316, substrato	1	$\sim 10^{-6} - 10^{-5}$
Acciaio 316, substrato	2	$\sim 10^{-8} - 10^{-7}$
Acciaio 316, coating PHPS	1	$3,55 \cdot 10^{-6}$
Acciaio 316, coating PHPS	2	$4,56 \cdot 10^{-10}$
Acciaio 441, substrato	1	$\sim 10^{-7} - 10^{-6}$
Acciaio 441, substrato	2	$\sim 10^{-6}$
Acciaio 441, coating PHPS	1	$7,48 \cdot 10^{-9}$
Acciaio 441, coating PHPS	2	$5,20 \cdot 10^{-9}$

In tutti i test, anche se non è stato sempre possibile ottenere un dato quantitativo con precisione, passando da substrato a *coating* si nota un'evidente diminuzione dell'intensità di corrente di corrosione; l'entità di tale diminuzione, corrispondente generalmente a uno o più ordini di grandezza, consentirebbe di aumentare in modo considerevole il tempo di vita del manufatto, in quanto direttamente correlabile alla velocità di corrosione.

Nel caso della soluzione 1 si nota che le correnti di corrosione dei substrati non sono quelle che, qualitativamente, ci si aspetterebbe: l'acciaio 441 (il meno resistente a corrosione tra i tre utilizzati) presenta il valore più basso. Tale fenomeno può essere dovuta a un'elevata quantità di ioni solfato in soluzione, che formando solfati metallici rallenterebbero il procedere del *pitting*, modificando il risultato.

12. Analisi FTIR

Le analisi FTIR sono state eseguite allo scopo di valutare l'avvenuta conversione del precursore polisilazanico a silice. Attraverso l'osservazione degli spettri ottenuti, in particolare analizzando la presenza di certi picchi caratteristici, è possibile l'identificazione di certi tipi di legame e, confrontando lo spettro ottenuto con quello del precursore e della silice, si può avere un'idea del grado di conversione raggiunto.

Le analisi sono state eseguite con uno spettrometro Bruker Optics Tensor 27, in modalità *attenuated total reflection* (ATR); il cristallo ATR è un diamante, l'area di campionatura è pari a 0.8 mm di diametro, l'angolo di riflessione è di 45° e la risoluzione 4 cm⁻¹.



Figura 45 Spettroscopio a raggi infrarossi utilizzato

Confrontando gli spettri ottenuti con quelli relativi ad altri lavori presenti in letteratura^[21], riguardanti lo studio cinetico della conversione del PHPS a silice, è possibile verificare la presenza dei legami chimici di interesse, oltre ad avere una stima delle loro quantità relative.

Nell'immagine considerata, i film di PHPS depositi su wafer di silicio sono stati sospesi su soluzione ammoniacale a 25°C per vari periodi di tempo. Viene rappresentato lo spettro di assorbimento infrarosso misurato immediatamente dopo la deposizione; in seguito all'esposizione dei film di PHPS al vapore, è stato osservato il decorso dei picchi di assorbimento relativi ai moti vibrazionali di interesse:

- *stretching vibration* (2180, 2240 cm^{-1}) del legame Si-H, indicativo della polimerizzazione del precursore;

- *bending vibration* del legame N-H in Si-NH-Si (1190 cm^{-1}), indicativo della reticolazione del precursore;

- *stretching* (1230 e 1066 cm^{-1}) e al *rocking* (440 cm^{-1}) del legame Si-O-Si, indicativi della conversione a silice.

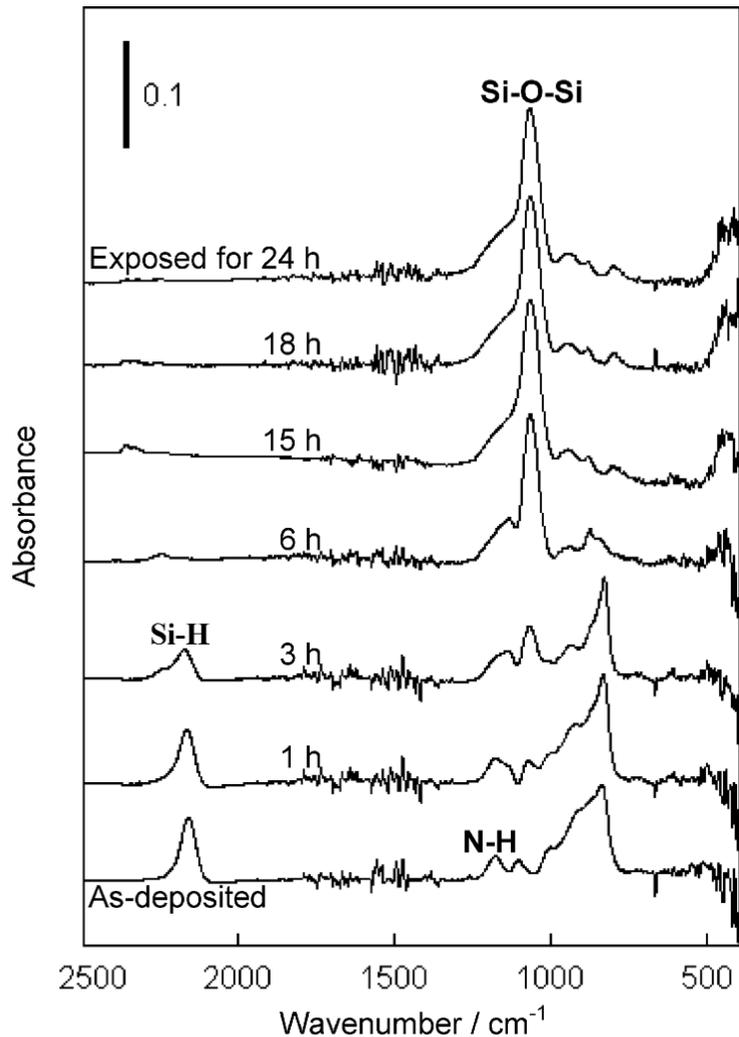


Figura 46 Dipendenza dell'indice di rifrazione del film derivato dal PHPS dal tempo di esposizione a vapori di soluzione di NH_3 1 mol L^{-1} [21]

Un altro picco interessante, seppur non indicato nell'immagine, è quello relativo allo *stretching vibration* (3370 cm^{-1}) del legame N-H [11].

A pagina seguente vengono illustrati gli spettri ottenuti dalle analisi in modalità ATR.

Gli spettri presentano gli stessi picchi caratteristici, ovvero agli stessi numeri d'onda, anche se non con la medesima intensità; tale effetto è dovuto alla non omogeneità dei substrati. Infatti, essendo l'area di campionatura molto circoscritta, il film non presenta lo stesso spessore in tutti i punti e l'intensità dei picchi rilevati sarà pertanto differente.

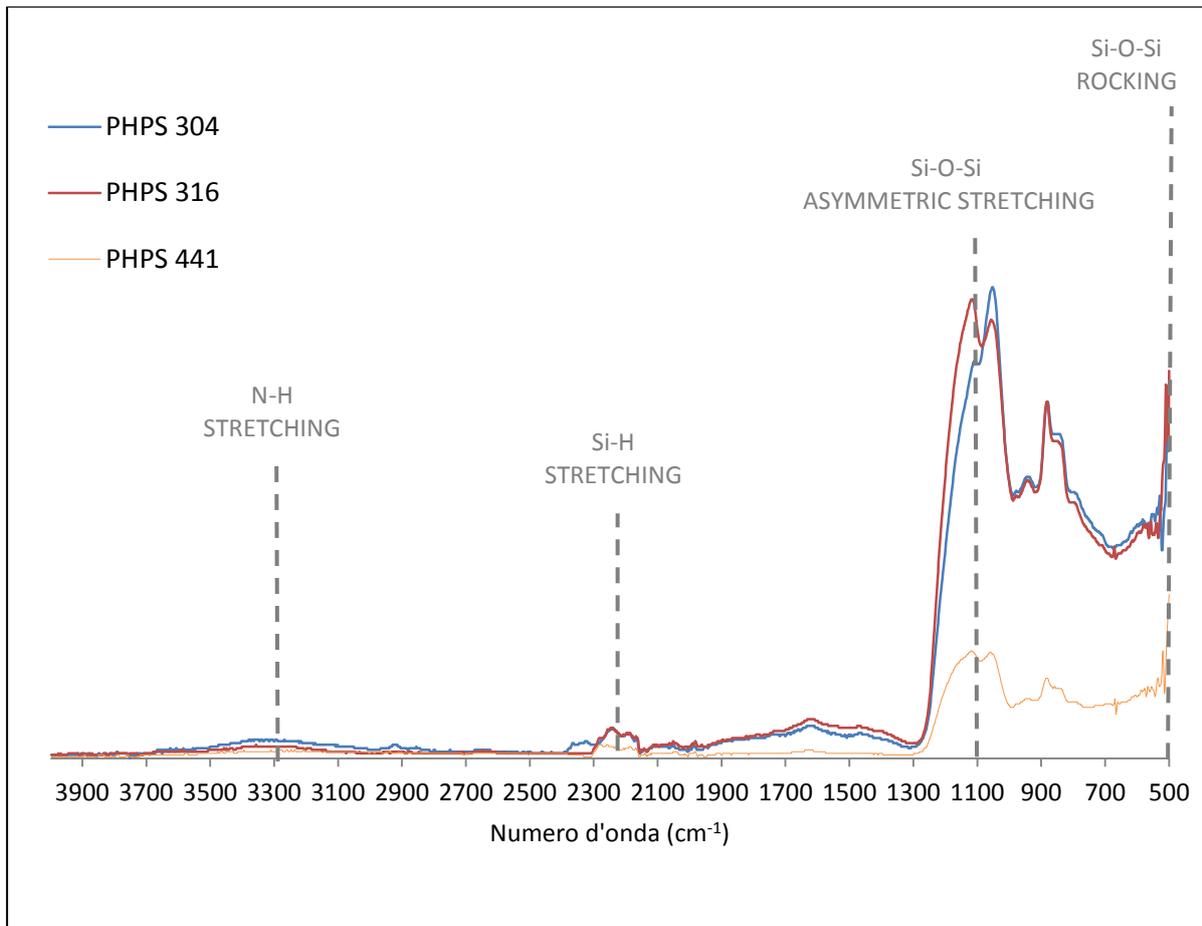


Figura 47 Spettri FTIR dei film ottenuti da PHPS. Modalità ATR

In accordo con gli studi cinetici, negli spettri FTIR si nota la presenza dei picchi relativi ai legami del silicio con l'ossigeno, facilmente individuabili in quanto particolarmente intensi. Per quanto riguarda i picchi relativi agli altri legami, essi non si presentano in modo evidente come quelli appena considerati, ad indicare come il *coating* analizzato sia effettivamente composto quasi totalmente da silice, e quindi la conversione abbia avuto luogo in modo soddisfacente.

13. Analisi SEM

Sono state effettuate analisi al microscopio elettronico dei campioni per valutare la morfologia del *coating*, la modalità di rivestimento del substrato e lo spessore del film. Il microscopio elettronico utilizzato è un FEI QUANTA 200 equipaggiato con un detector EDX; la sorgente elettronica è un *field emitter*, l'energia può variare tra 0,2 e 30 kV e l'ingrandimento da 10x a 2500000x.

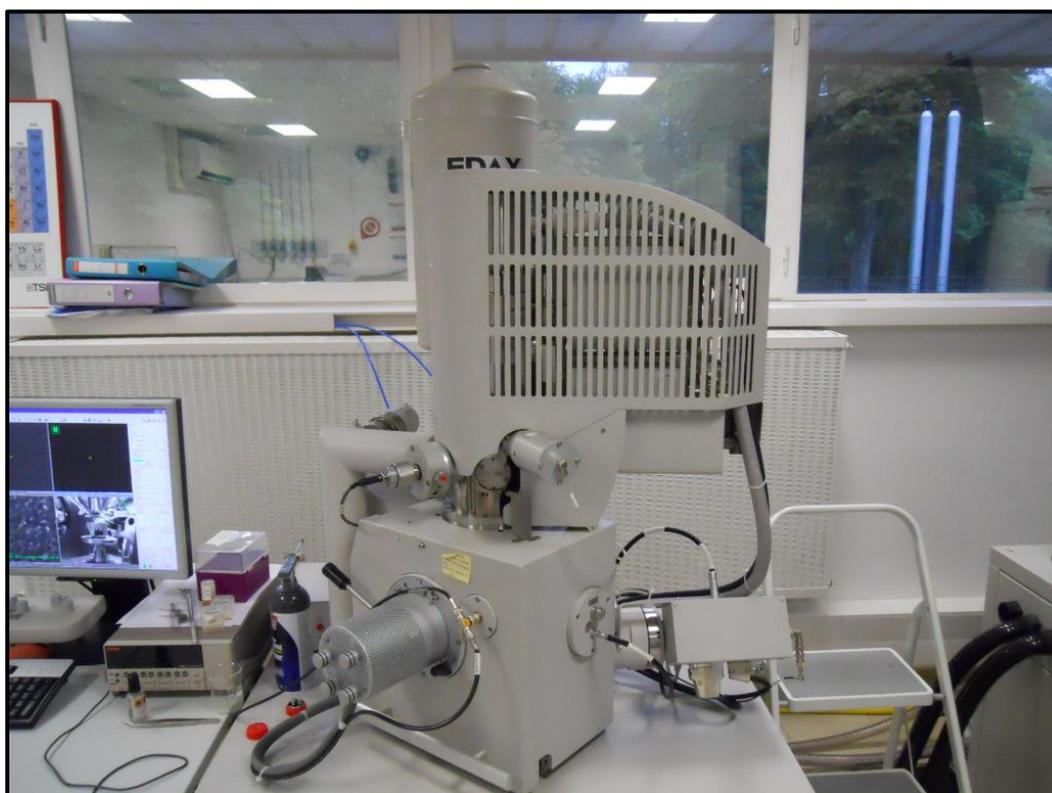


Figura 48 Microscopio elettronico a scansione utilizzato

13.1 Analisi in sezione

Per valutare lo spessore del film, i provini sono stati inglobati in resina epossidica, tagliati in sezione e lucidati a specchio.



Figura 49 Provini inglobati in resina, tagliati in sezione e lucidati a specchio

Le operazioni di taglio e lucidatura hanno inevitabilmente danneggiato la superficie del campione e l'interfaccia acciaio-*coating*; è stato comunque possibile valutare lo spessore del film in diversi punti, nella zona centrale dei campioni (in cui il film è più sottile e regolare) e in corrispondenza dei bordi:

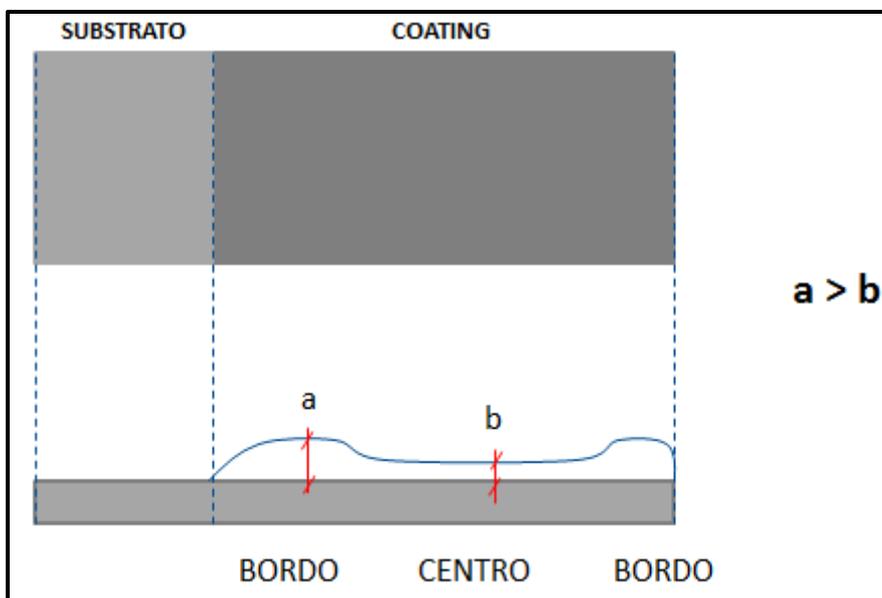


Figura 50 Rappresentazione schematica delle zone analizzate in sezione

Dopo l'individuazione dell'interfaccia acciaio-resina è stata eseguita una mappatura chimica della zona di interesse, per confermare la presenza del film di silice. Nelle immagini, i diversi elementi chimici vengono distinti in base al colore, mentre a una maggior luminosità nell'immagine corrisponde una maggior concentrazione dell'elemento considerato. È quindi immediato distinguere la zona costituita dal film di silice rispetto a quella costituita da acciaio inox

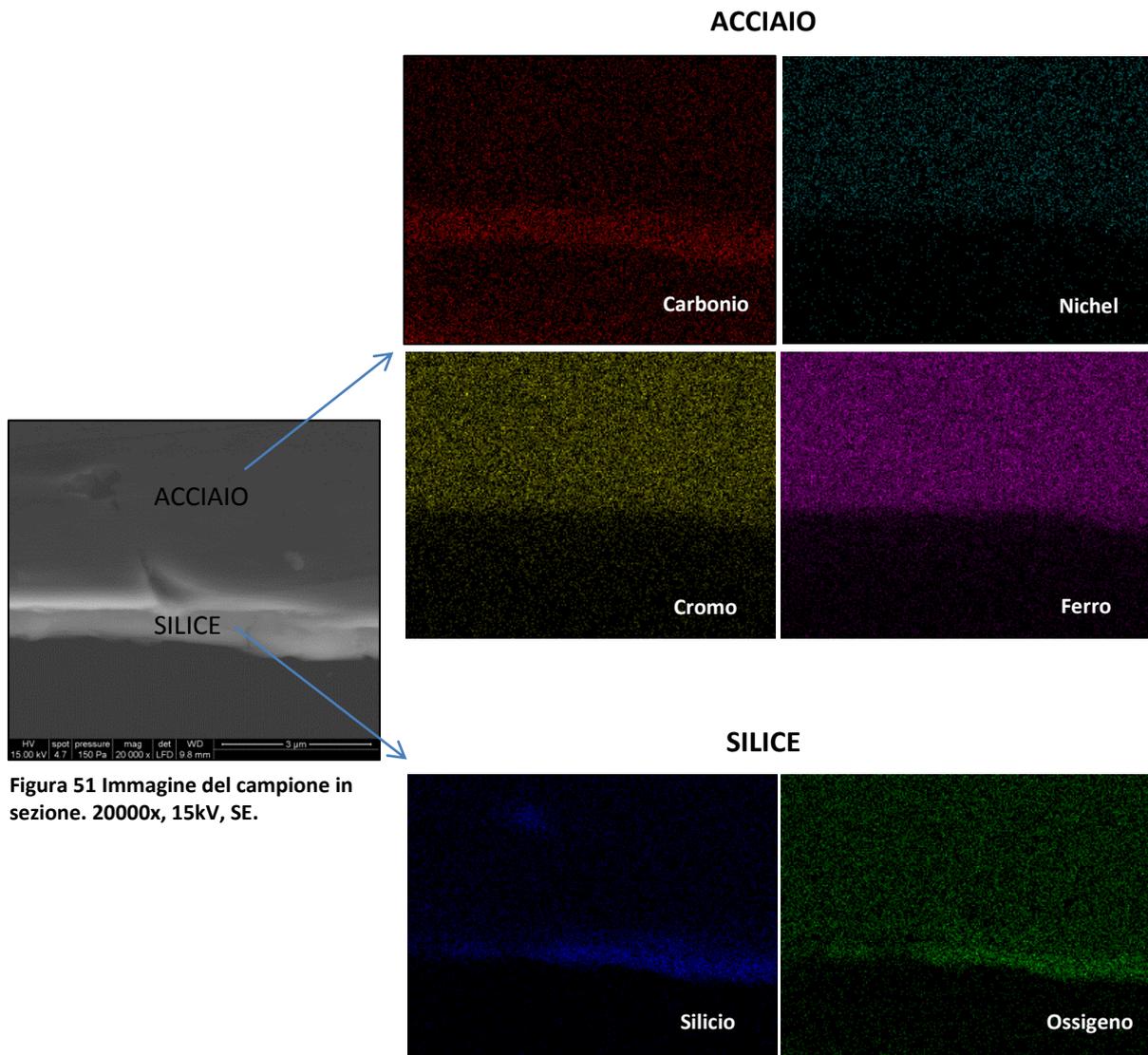


Figura 51 Immagine del campione in sezione. 20000x, 15kV, SE.

Dalle immagini si nota come la concentrazione di silicio e ossigeno sia effettivamente maggiore in corrispondenza di quella che è stata individuata come la zona del *coating*.

Attraverso il software di calcolo installato nel SEM, è stato in seguito misurato lo spessore del film in diversi punti e campioni, per avere un'idea dell'ordine di grandezza dello spessore.

13.1.1 Zone centrali

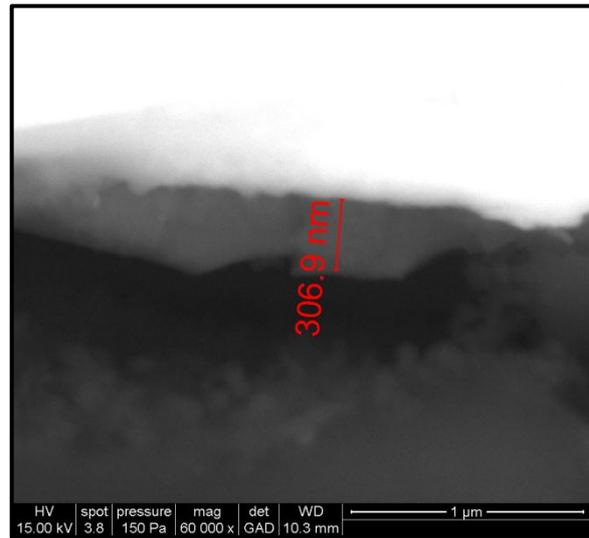
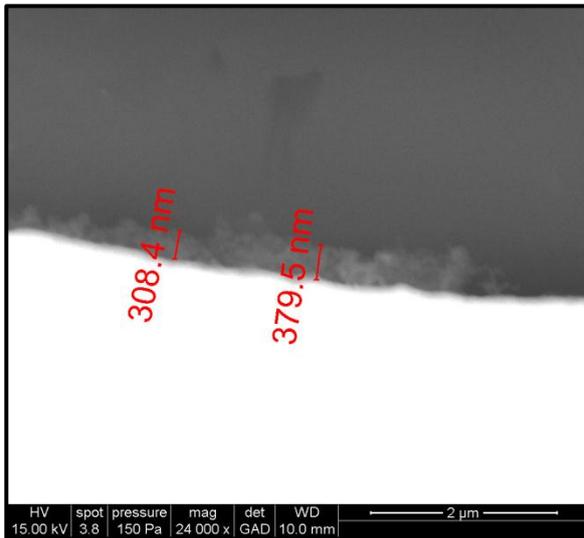


Figura 52 Coating su acciaio 304 lappato. 24000x. 15kV. BSE. Figura 53 Coating su acciaio 304 lappato. 60000x. 15kV. BSE.

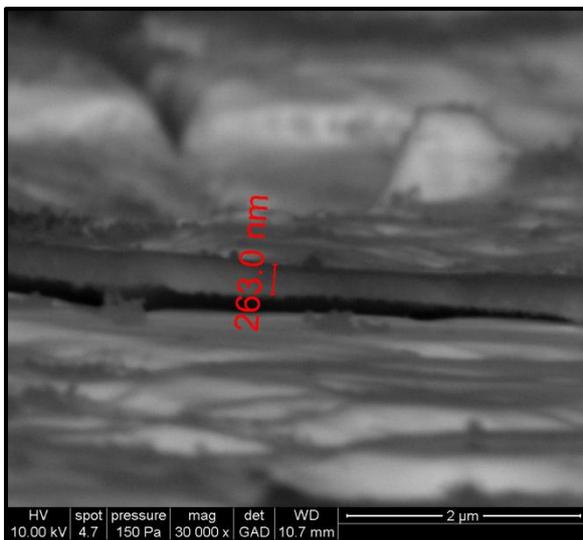


Figura 54 Coating su acciaio 304, zona centrale del campione. 30000x. 10kV. BSE.

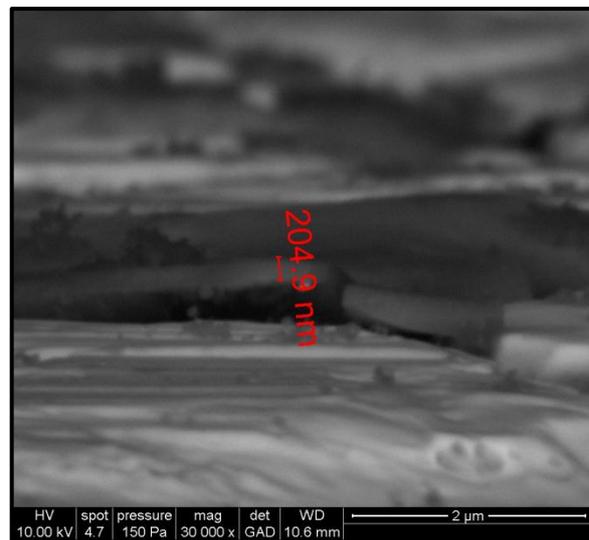


Figura 55 Coating su acciaio 304, zona centrale del campione. 30000x. 10kV. BSE.

13.1.2 Zone di bordo

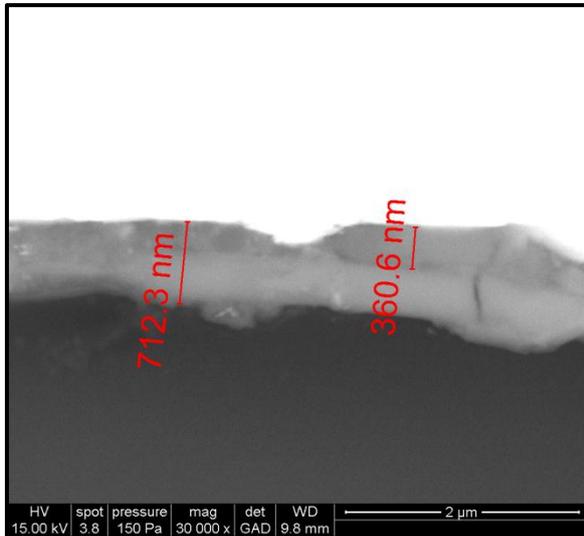


Figura 57 Coating su acciaio 304, zona di bordo. 30000x. 15kV. BSE.

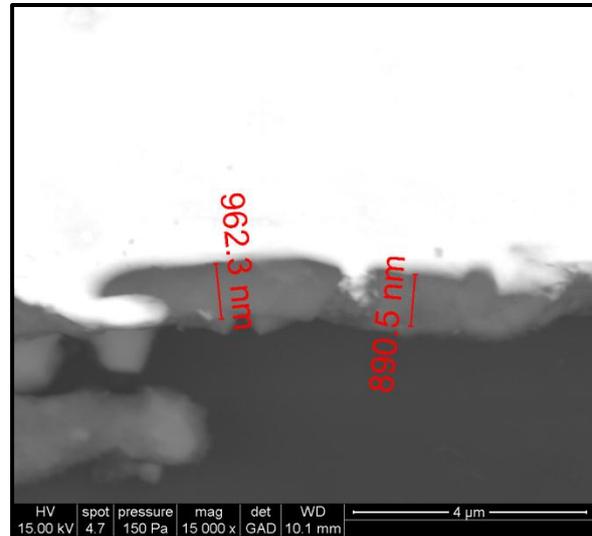


Figura 56 Coating su acciaio 304, zona di bordo. 30000x. 15kV. BSE.

Dai valori rilevati emerge come lo spessore indicativo del film di silice sia di qualche centinaio di nanometri nella zona centrale dei campioni, mentre in corrispondenza delle zone di bordo si raggiungono valori più elevati, vicini al μm ; tali risultati erano prevedibili, a causa degli inevitabili effetti di bordo derivanti dal *dipping*.

13.2 Analisi morfologiche

13.2.1 Difetti superficiali

Sono state acquisite immagini al microscopio elettronico in morfologia, allo scopo di determinare il comportamento del *coating* in presenza di difetti superficiali dei campioni.

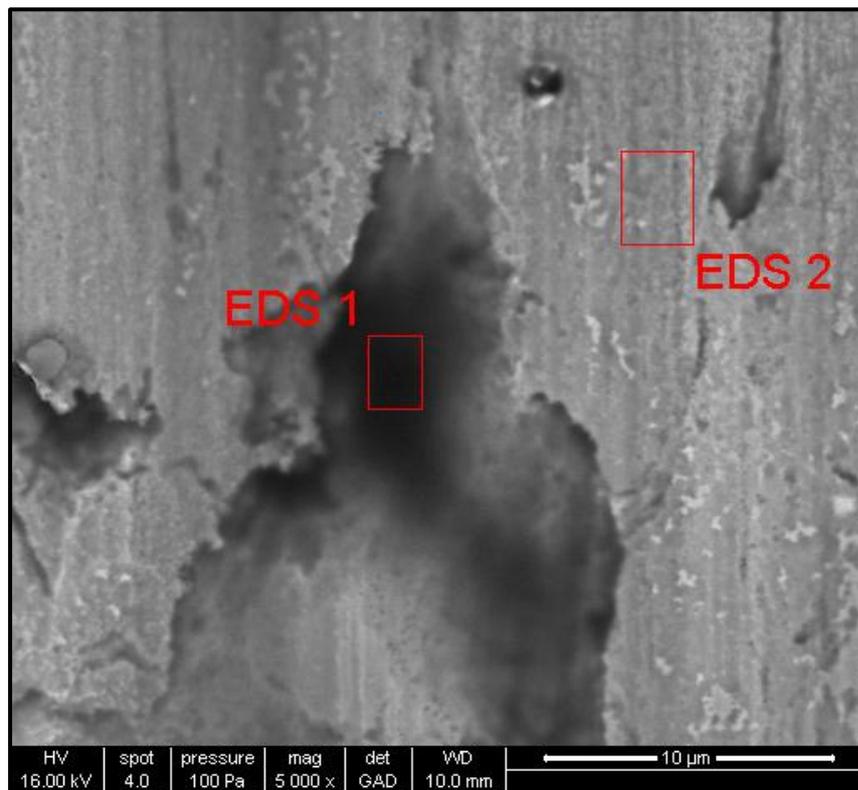


Figura 58 Difetto superficiale e analisi EDS su acciaio 441. 5000x. 16kV. BSE.

Tramite il detector EDX sono state analizzate due zone del *coating*: la prima in corrispondenza di una cavità superficiale, la seconda in una zona regolare.

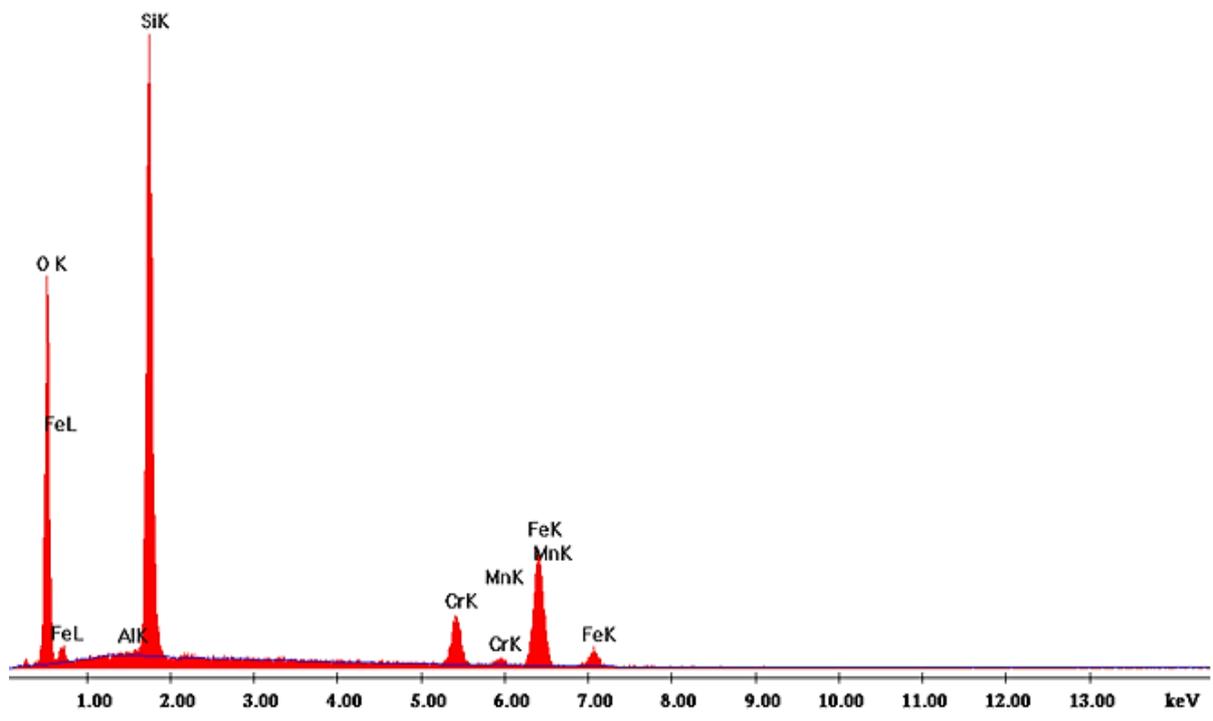


Figura 59 EDS 1. Analisi chimica della cavità superficiale

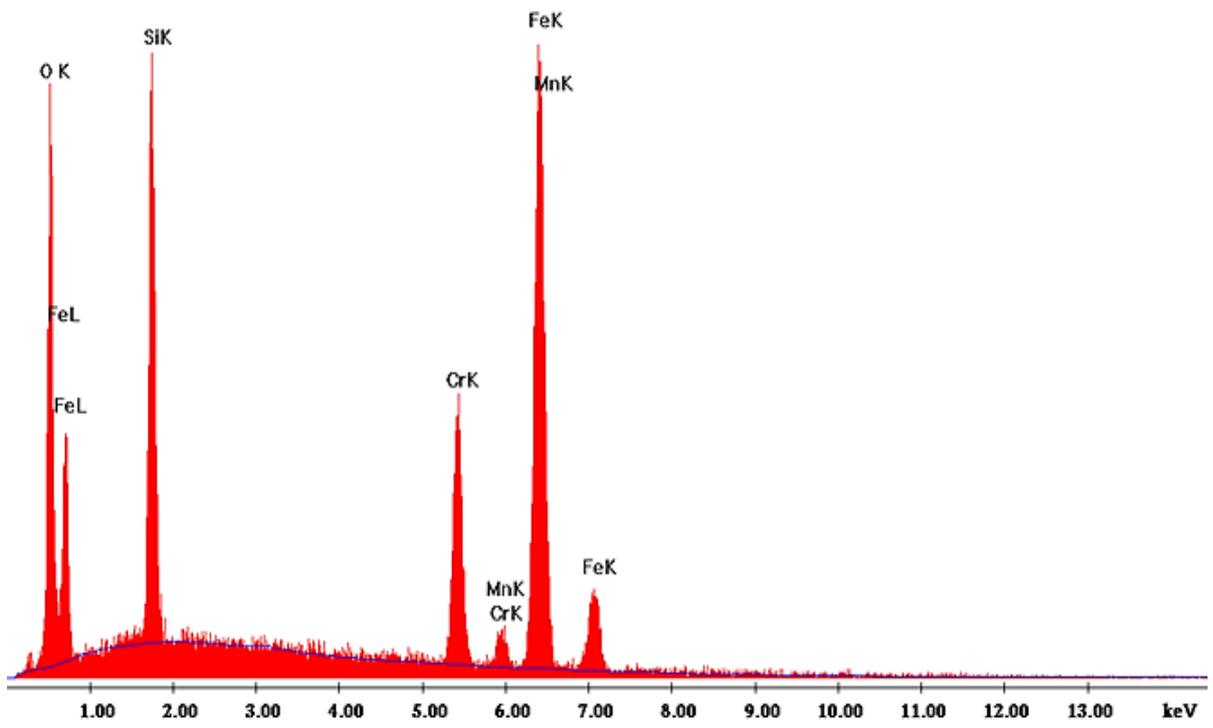


Figura 60 EDS 2. Analisi chimica della zona regolare del coating

Nella prima zona analizzata, osservando i picchi e le loro intensità, si nota un'elevata concentrazione di silice, oltre agli elementi componenti l'acciaio. Questi ultimi compaiono perché tale sistema di analisi non consente, come l'XPS, uno studio superficiale a profondità nell'ordine dei nanometri, ma maggiormente in profondità, quindi non si analizza solamente il *coating*. Nella seconda, invece, si nota un aumento della concentrazione degli elementi dell'acciaio rispetto alla silice.

Da tale analisi si possono ottenere utili indicazioni per quanto riguarda le modalità di ricoprimento del substrato da parte del *coating*; il fatto che in corrispondenza della cavità si rilevi una maggior concentrazione di silice rispetto all'altra, ovvero uno strato di silice più spesso, indica come il film ricopra il substrato anche in corrispondenza di difetti e danneggiamenti superficiali, offrendo quindi una protezione anche in caso di danneggiamento nel substrato prima della deposizione.

13.2.2 Rugosità superficiale

Sono state acquisite immagini della morfologia del ricoprimento su un campione di acciaio 304 tal quale e protetto, per ottenere sulle modalità di rivestimento, data l'elevata rugosità superficiale.

Alcune ipotesi sono rappresentate in figura. Nel caso 1, il *coating* ricopre il substrato riproducendone la morfologia; nel secondo caso, il *coating* ricopre il substrato planarizzando completamente la superficie, mentre nel terzo caso non si ha protezione in presenza di rugosità.

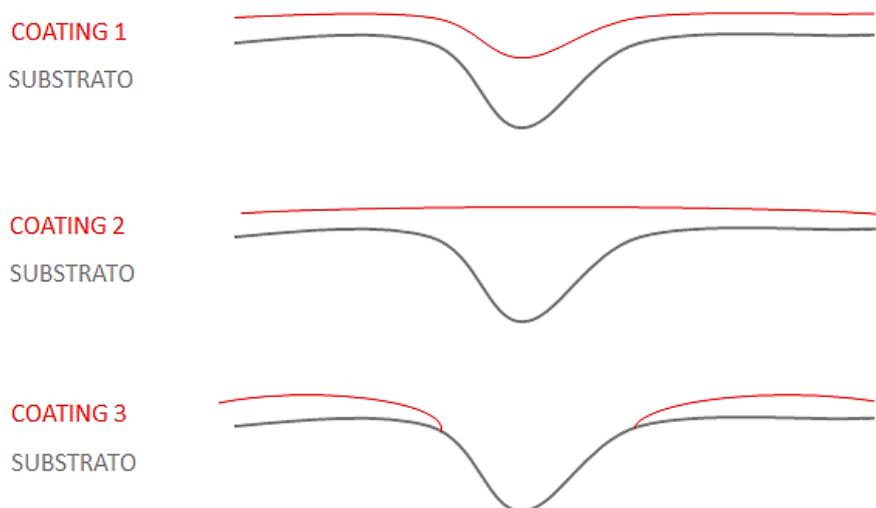


Figura 61 Possibili modalità di rivestimento del coating

Le immagini sono state acquisite tramite elettroni secondari per avere una migliore visione della morfologia, e tramite elettroni retrodiffusi per quanto riguarda la composizione chimica; infatti, nelle foto a elettroni retrodiffusi, l'immagine appare tanto più chiara o scura a seconda della composizione chimica (in particolare, tanto più chiara quanto più è elevato il numero atomico dell'elemento nella tavola periodica), ed è pertanto immediato distinguere il substrato dal film vetroso.

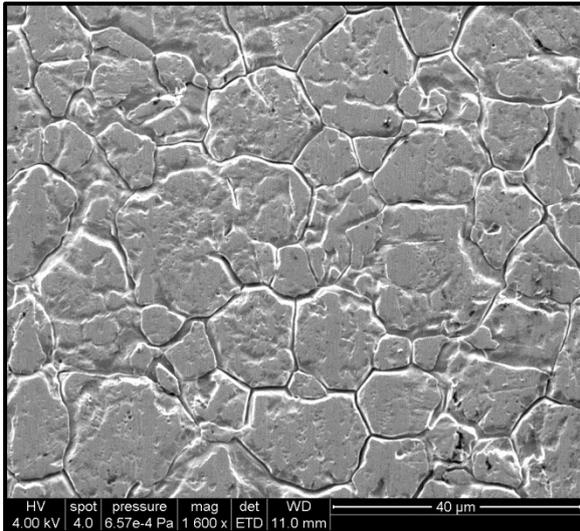


Figura 63 Substrato acciaio 304. 1600x. 4kV. SE.

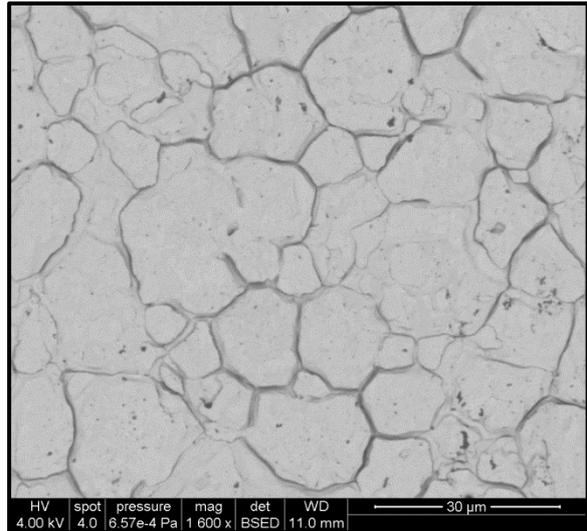


Figura 62 Substrato acciaio 304. 1600x. 4kV. BSE.

Nell'acquisizione delle immagini relative al *coating*, per eliminare il contributo del substrato metallico all'immagine, ottenendo solo quello del film, si è deciso di operare a minore energia, passando da 16 kV a 4 kV.

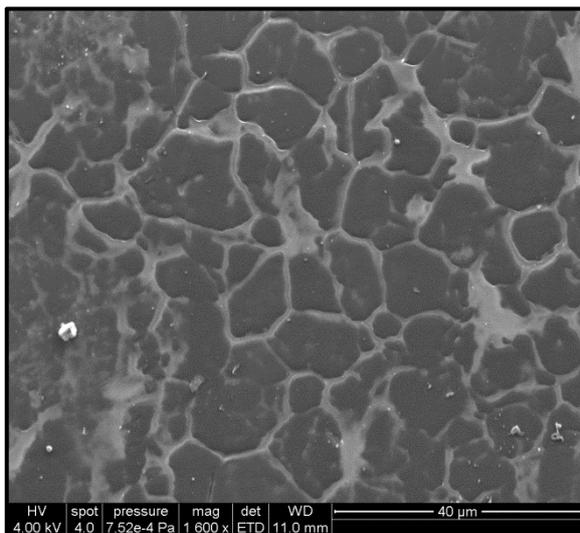


Figura 64 Acciaio 304 protetto da coating ottenuta da PHPS. 1600x. 4kV. SE.

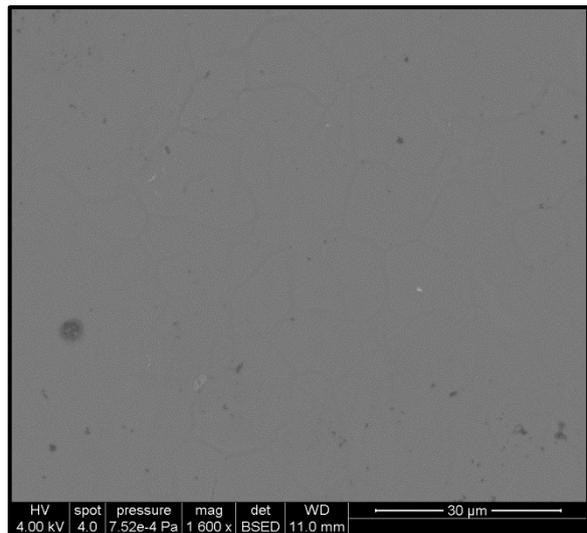


Figura 65 Acciaio 304 protetto da coating ottenuto da PHPS. 1600x. 4kV. BSE.

Come confermato dalle analisi XPS, il film ricopre completamente la superficie; dall'immagine a elettroni retrodiffusi, è evidente come non compaiano elementi costituenti l'acciaio, ma viene rilevato solamente il contributo della silice. Dall'immagine a elettroni secondari, invece, si vede come venga riprodotta la rugosità superficiale del substrato; non si ha quindi una completa planarizzazione della superficie. La modalità di ricoprimento ipotizzata è quindi la seguente:

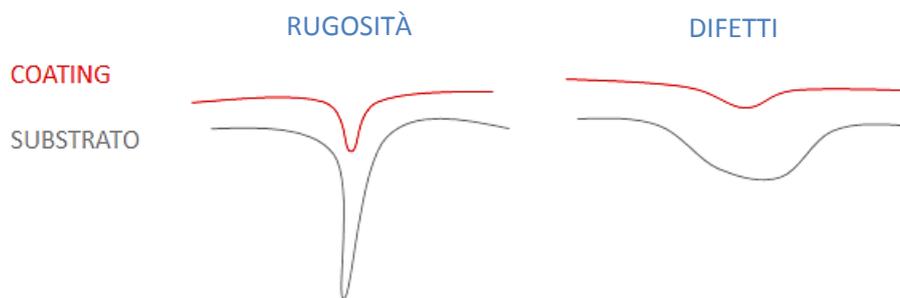


Figura 66 Rappresentazione schematica delle modalità di rivestimento del coating

14. Prove di *nanoscratch*

Sono state eseguite prove di *nanoscratch* per stimare alcune proprietà meccaniche del *coating*, in particolare sono stati misurati il coefficiente d'attrito e le modalità di frattura.

I *nanoscratches* sono stati eseguiti da un nanoindentatore Rockwell in DLC (*diamond like carbon*), del raggio di 5 μm , con un carico applicato F_N costante pari a 12 mN. Lo strumento utilizzato permette, oltre che di tracciare un profilo della superficie prima e dopo lo scratch, di misurare la forza tangenziale F_T conseguente all'applicazione del carico, da cui è poi possibile ricavare il coefficiente d'attrito $\mu = F_T/F_N$. Esso è inoltre equipaggiato con un microscopio ottico che consente un'analisi ottica del danneggiamento.



Figura 67 Nanoindentatore utilizzato

Inizialmente, è stato eseguito un *nanoscratch* su un campione non lappato, ma il danno non era visibile a causa dell'elevata rugosità del substrato. È stato quindi analizzato un campione lappato e non essendo i danni visibili con chiarezza mediante il solo microscopio ottico, è stato successivamente eseguita un'analisi dei campioni al microscopio elettronico.

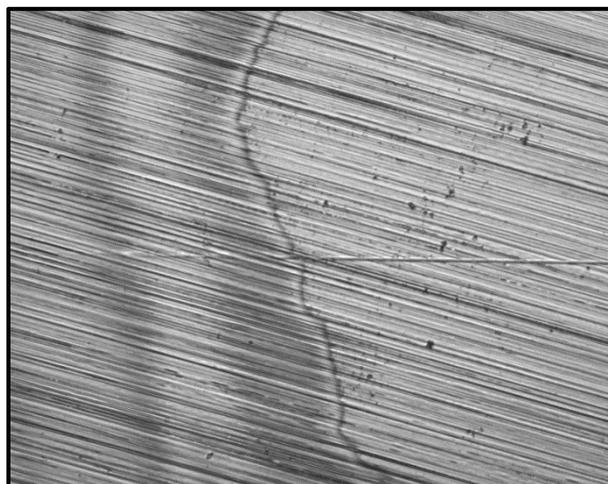


Figura 68 Immagine del nanoscratch al microscopio ottico.

14.1 Primo *nanoscratch* su campione lappato

Il primo scratch è stato eseguito partendo dal substrato (acciaio 304 lappato) e arrivando alla zona protetta dal *coating*, per una lunghezza complessiva di 5 mm.

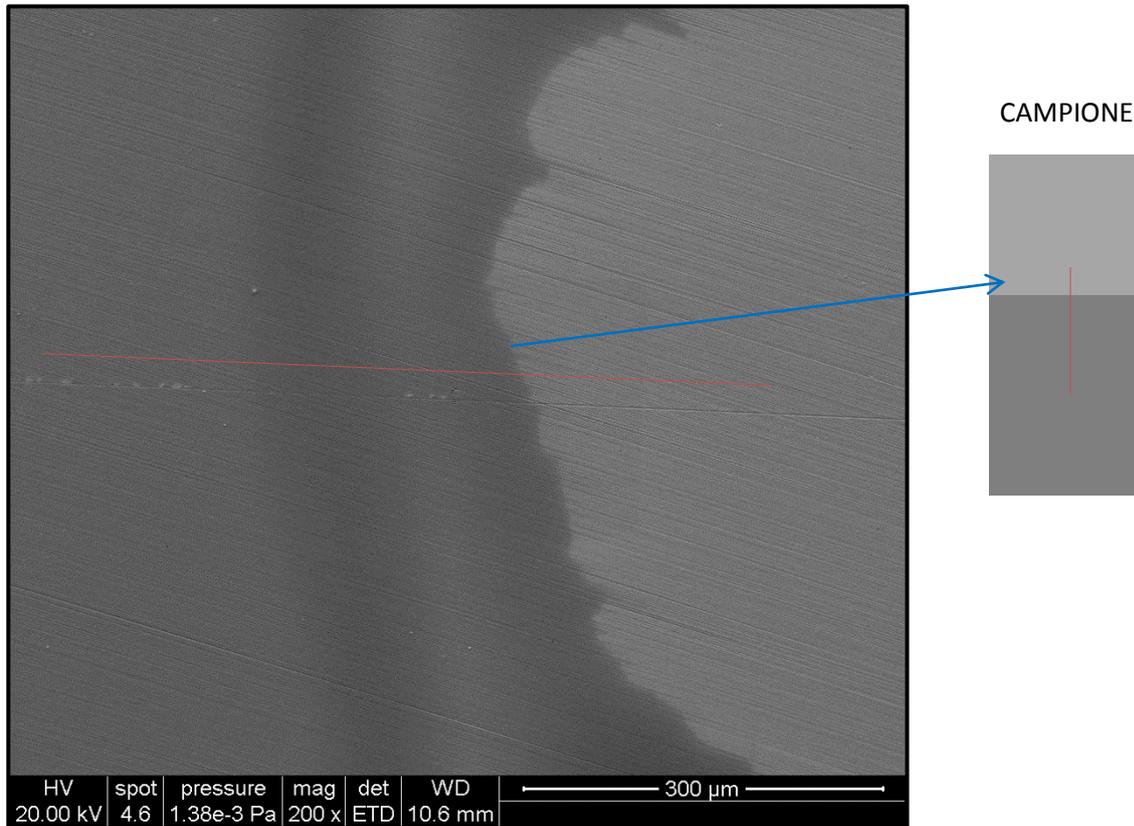


Figura 69 Nanoscratch nella zona di confine substrato-coating. 200x. 20kV. SE

A maggiori ingrandimenti si nota come in prossimità del solco lasciato dal nanoindentatore siano presenti zone in cui il film è saltato.

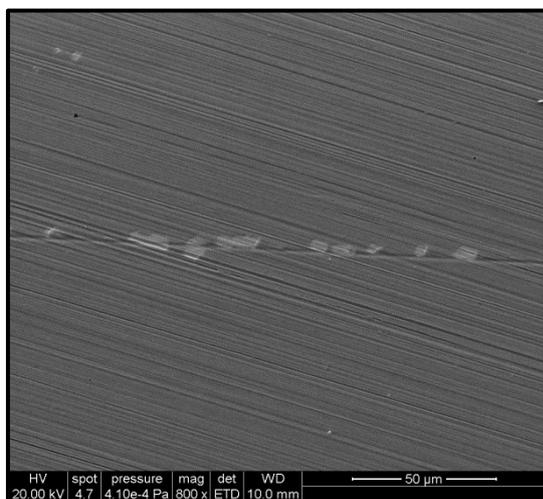


Figura 71 Traccia lasciata dal nanoscratch su campione di acciaio 304 lappato. 800x. 20kV. SE

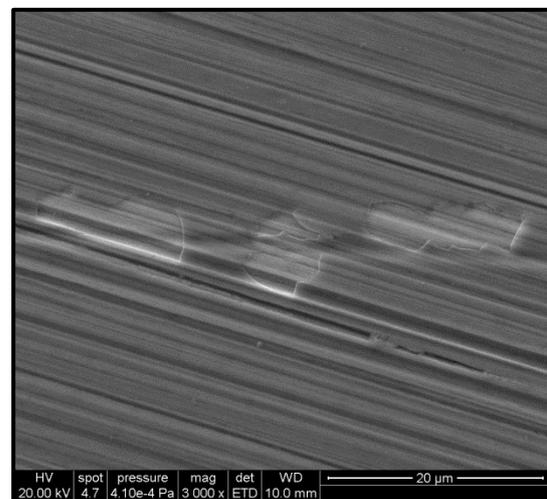


Figura 70 Cedimenti locali del coating. 3000x. 20kV. SE

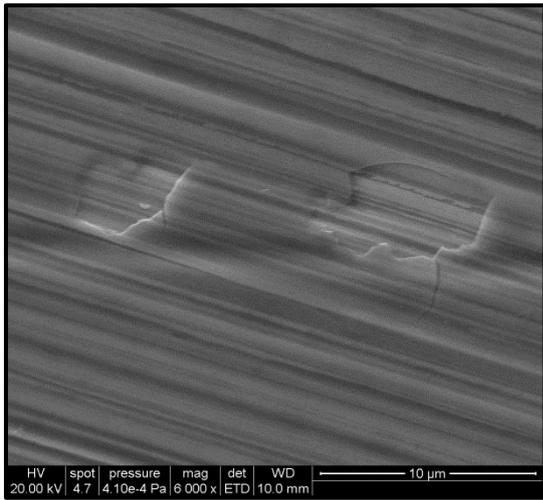


Figura 72 Cedimenti locali del coating. 6000x. 20kV. SE

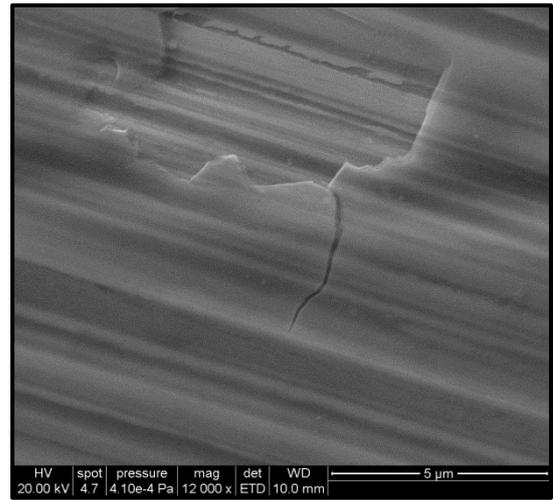
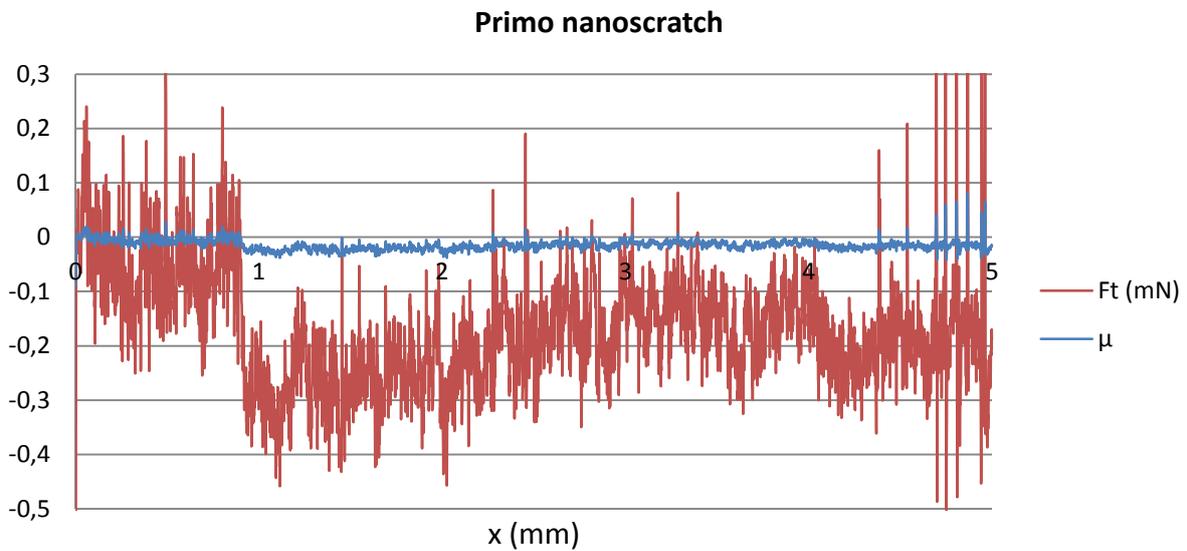


Figura 73 Dettaglio figura 6. 12000x. 20kV. SE

Nel seguente diagramma viene riportato l'andamento della forza tangenziale e del coefficiente d'attrito tra indentatore e superficie, inizialmente costituita dal substrato e in seguito dal *coating*:



Fino a circa 1 mm l'indentatore è a contatto con l'acciaio, mentre in seguito passa al coating; in corrispondenza di tale transizione, si nota una diminuzione della forza tangenziale, cui corrisponde un calo del coefficiente d'attrito:



14.2 Secondo *nanoscratch* su campione lappato

Il secondo scratch è stato eseguito nella zona centrale del campione (acciaio 304 lappato) protetto dal film, per una lunghezza di 1 mm.

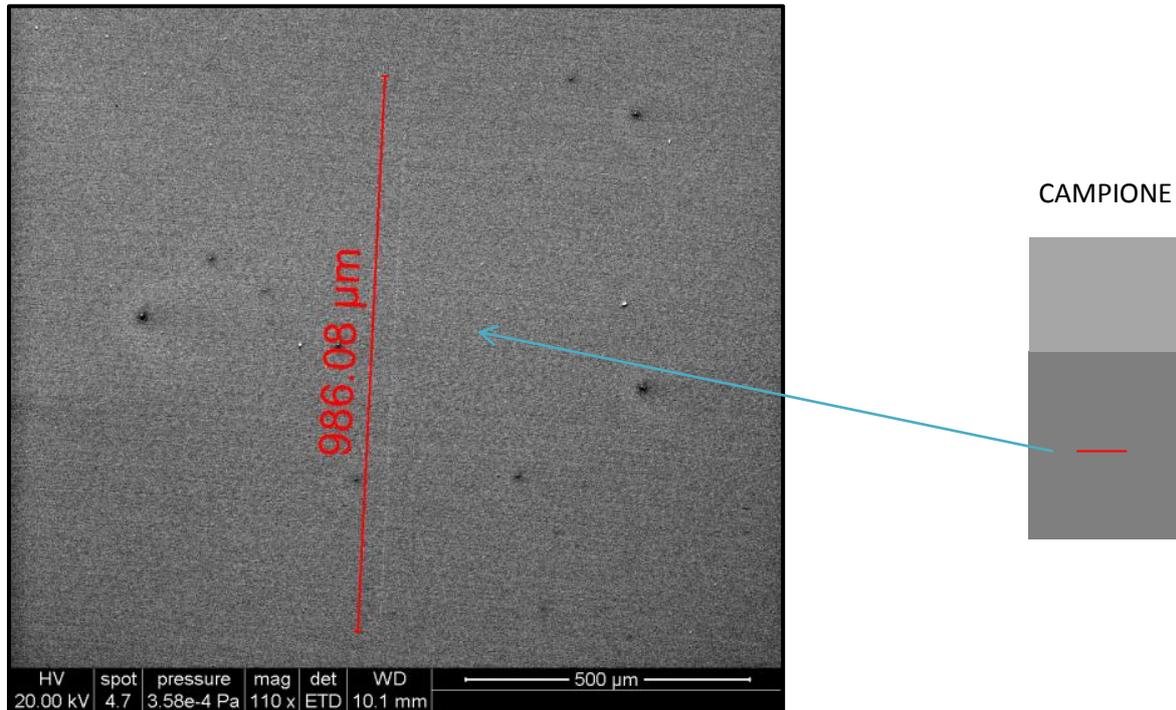


Figura 74 Traccia lasciata dal nanoscratch su campione di acciaio 304 lappato. 110x. 20kV. SE

A parità di carico applicato, in questo caso non sono visibili danni nel *coating*; ciò è dovuto al fatto che in corrispondenza della zona centrale del campione, come visto in precedenza, gli spessori in gioco del film sono minori. Esso è inoltre più omogeneo e le proprietà meccaniche saranno di conseguenza migliori.

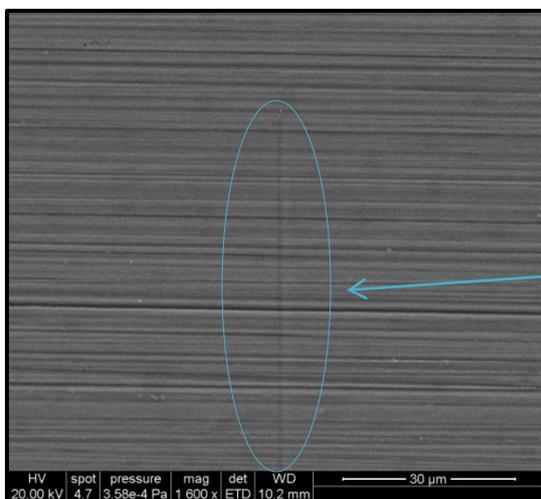


Figura 76 Traccia lasciata dal nanoscratch su campione di acciaio 304 lappato. 1600x. 20kV. SE

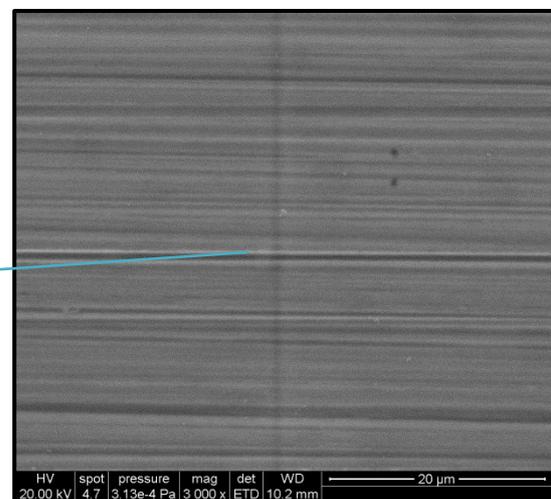
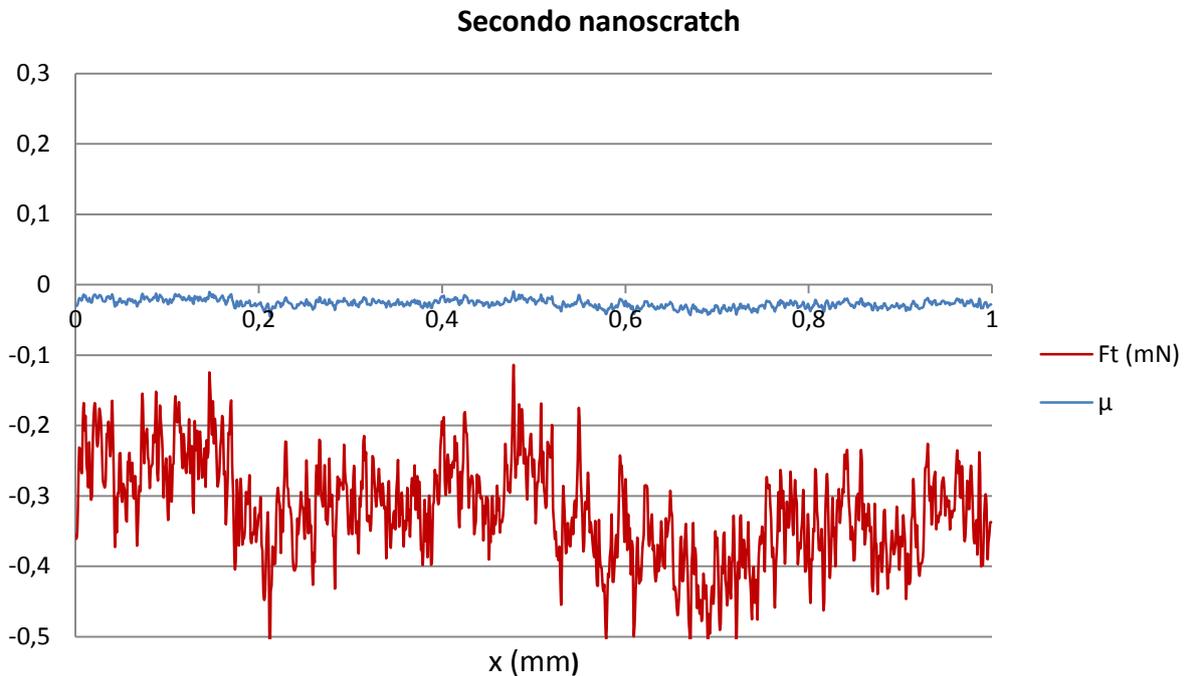


Figura 75 Dettaglio figura 9. 3000x. 20kV. SE

I dati ottenuti attraverso lo scratch nel *coating* sono i seguenti:



Dal diagramma si nota come il la forza tangenziale creatasi in seguito al carico normale sia minore rispetto al caso precedente; quindi, nella zona centrale del coating si avrà di conseguenza un minor coefficiente d'attrito:

	μ_{MEDIO}
COATING BORDO	-0,016
COATING CENTRO	-0,027

I dati confermano il fatto che al centro il *coating* presenta migliori proprietà. La diminuzione del coefficiente d'attrito è un dato positivo per quanto riguarda la protezione verso fenomeni di attrito e usura. Sarebbe interessante confrontare tale variazione, da substrato a film, con dati relativi alla variazione di rugosità superficiale, ma purtroppo non è stato possibile eseguire una caratterizzazione dei campioni con l'AFM (*atomic force microscopy*), causa indisponibilità dello strumento.

14.3 Scratch manuale su campione non lappato

Sul campione è stata effettuata un'incisione manuale, per una lunghezza di qualche cm, nella zona centrale del campione non lappato, e in seguito sono state acquisite delle immagini del danneggiamento al SEM; attraverso l'opportuna regolazione dell'energia della sorgente elettronica, è stato possibile eliminare il contributo ottico del substrato metallico, che essendo molto rugoso non consentirebbe una buona visione del danno lavorando al microscopio ottico o al SEM a energia superiore:

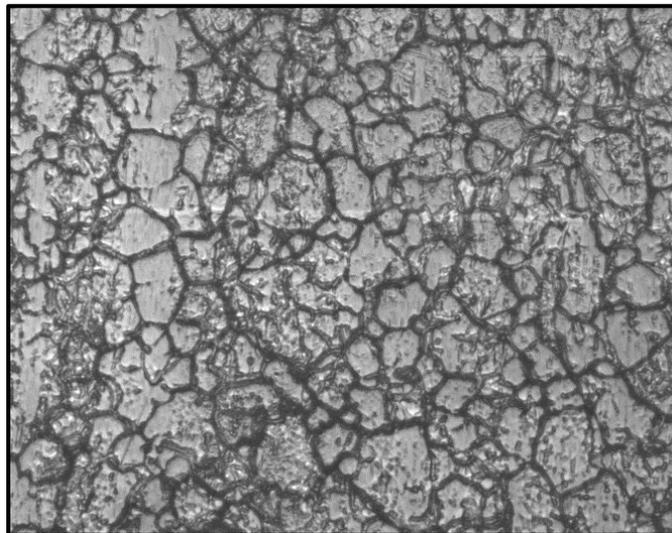


Figura 77 Immagine dello scratch al microscopio ottico. A causa dell'elevata rugosità del substrato, non è possibile vedere con chiarezza lo scratch

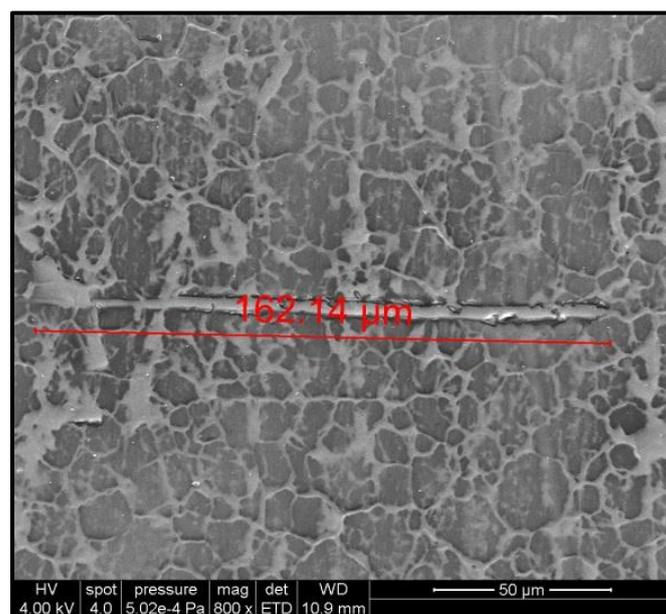


Figura 78 Immagine dello scratch al SEM, utilizzando bassa energia. 800x. 4 kV. SE

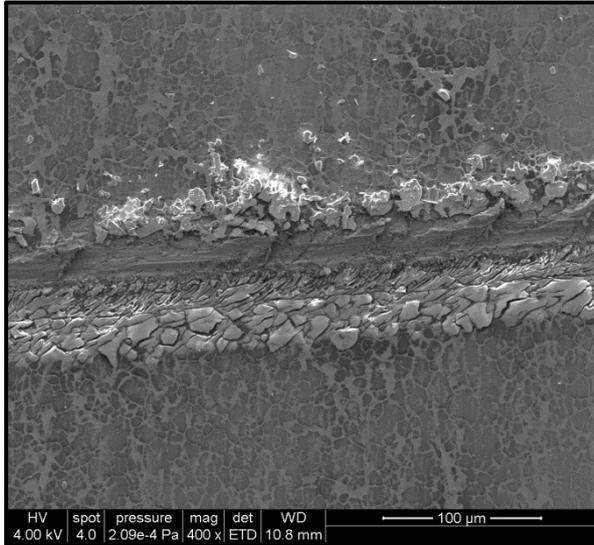


Figura 80 Traccia lasciata dallo scratch manuale su campione di acciaio 304. 400x. 4kV. SE

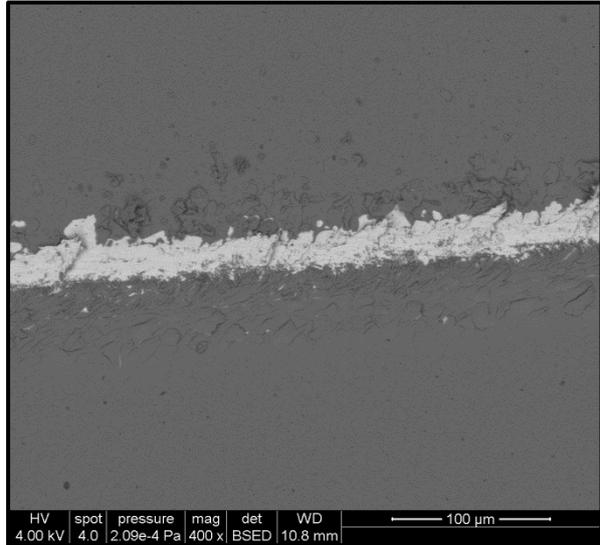


Figura 79 Traccia lasciata dallo scratch manuale su campione di acciaio 304. 400x. 4kV. SE

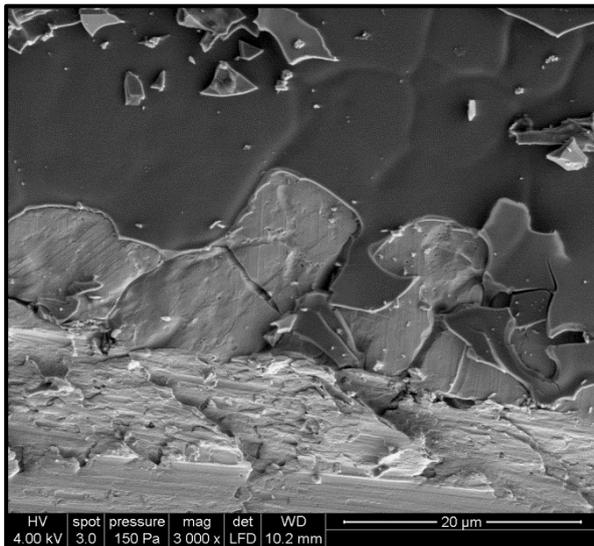


Figura 82 Dettaglio rottura film su campione di acciaio 304. 3000x. 4kV. SE

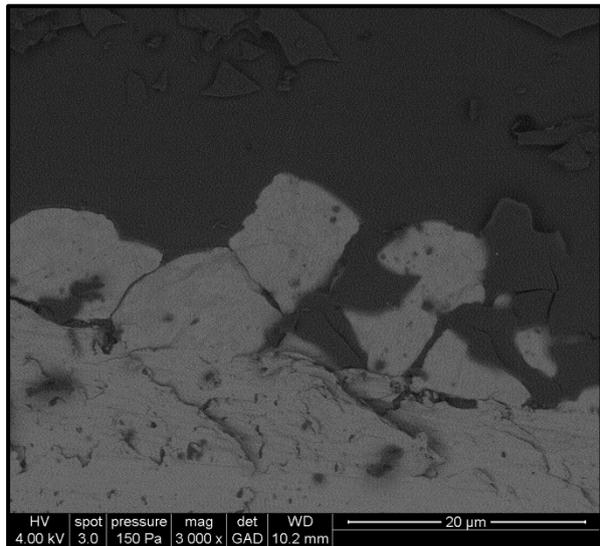


Figura 81 Dettaglio rottura film su campione di acciaio 304. 3000x. 4kV. BSE

Dalle immagini si nota come la rottura del *coating* sia di tipo fragile, con pezzi di film che si staccano dal substrato lasciando scoperta la superficie metallica (ciò è visibile dalle immagini a elettroni retrodiffusi, in cui la zona chiara è costituita dall'acciaio).

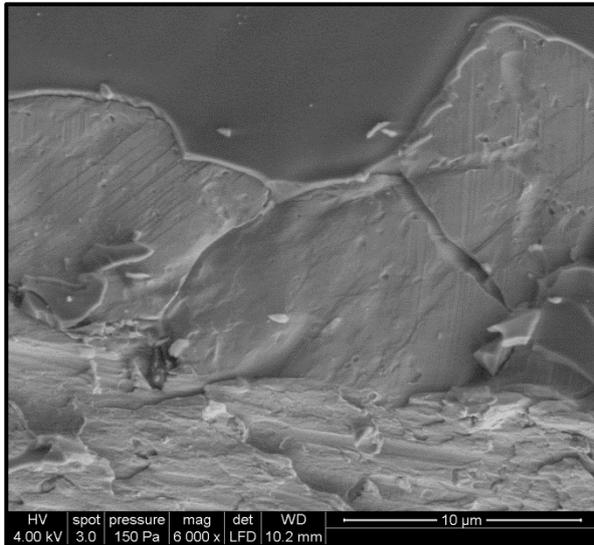


Figura 84 Dettaglio figura 16. 6000x. 4kV. SE

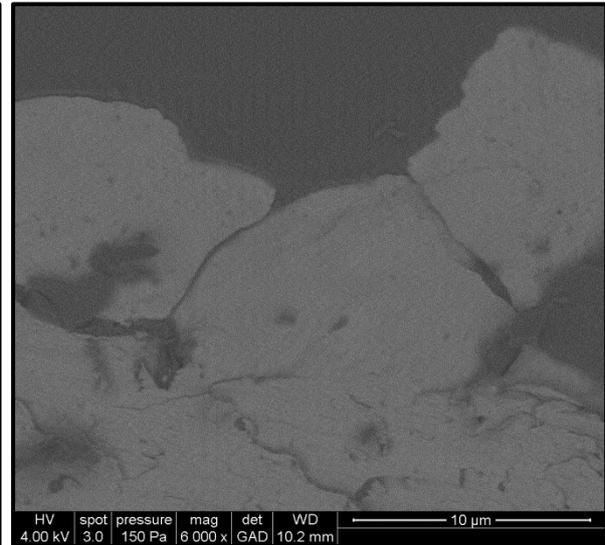


Figura 83 Dettaglio figura 17. 6000x. 4kV. BSE

Il distacco sembra avere come punti di innesco i bordi di grano, ovvero dove la rugosità è maggiore; ciò potrebbe essere dovuto al fatto che in tali zone la reticolazione del precursore, che avviene con diminuzione di volume, causerebbe una maggior concentrazione delle tensioni rispetto alle zone regolari del substrato.

Sarebbe quindi interessante valutare il contributo della rugosità superficiale all'adesione del *coating*.

7. Conclusioni

Nel lavoro di tesi è stata accertata l'efficacia del rivestimento applicato. Il peridropolisilazano depositato mediante la tecnica del *dip coating*, dopo opportuna catalisi, è stato convertito efficacemente in silice, formando un film che ha rivestito in modo soddisfacente i campioni analizzati.

Dalle prove di caratterizzazione è emerso come le proprietà di bagnabilità della superficie siano migliorate in seguito all'applicazione del *coating*; ciò conferirebbe indubbi vantaggi per quanto riguarda la pulizia e manutenzione, oltre a rendere tale prodotto interessante, ad esempio, per applicazioni in ambito alimentare, dove la diminuzione della superficie a contatto con soluzioni corrosive offrirebbe sicuramente dei benefici. Inoltre, i substrati non sono stati sottoposti a particolari processi di finitura superficiale e al momento della deposizione presentavano numerose disomogeneità e segni di usura; il trattamento utilizzato si propone quindi anche per il consolidamento delle prestazioni di manufatti di acciaio in esercizio, essendo applicabile in modo semplice e dimostrando una buona riproducibilità anche in condizioni di rugosità superficiali differenti. I test elettrochimici hanno inoltre confermato come la resistenza a corrosione dei campioni protetti dal film sia aumentata di almeno un ordine di grandezza; particolarmente interessante è il risultato ottenuto nel caso dell'acciaio martensitico, la cui resistenza ha raggiunto valori molto elevati.

Interessante sarebbe valutare l'influenza della preparazione e rugosità superficiale dei campioni sull'adesione del *coating* e sulle conseguenti proprietà.

Bibliografia

- [1] July 2002 MP Supplement — Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States
- [2] C. A. Zapffe - Stainless Steel, American Society for Metals (1949)
- [3] Gli acciai, Dispense di lezione, Corso di Tecnologia dei Materiali Metallici
- [4] P. Pedefferri - Corrosione e protezione dei materiali metallici, CittaStudi Edizioni (2006)
- [5] C. Di Bello – Biomateriali, Patron Editore, 2004
- [6] C. Cibaldi - I criteri di scelta e di trattamento degli acciai da costruzione e da utensili, Volume I, AQM (1990)
- [7] C.J Brinker, G.W. Scherer - Sol-Gel Science & Technology, Academic Press (1990)
- [8] S.M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen, J. Ma - J. Mater. Sci. Technol., Vol.18, No.3 (2002)
- [9] M. Guglielmi – Sol-Gel Coatings on Metal, J. Of Sol-Gel Sci. and Tech. 8, 443–449 (1997)
- [10] G.M. Bizzotto - Polisilazani: precursori chimici innovativi per la sintesi di ceramiche a base di silicio, Tesi di Laurea (2011)
- [11] A. Vezzoli – Film di silice ottenuti da precursori polisilazanici per la protezione di manufatti in alluminio, Tesi di laurea (2009)
- [12] C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson - Encyclopedia of materials characterization, Materials characterization series, Butxetworch-Heinemann (1992)
- [13] Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook, Volume 13A, ASM International (2003)
- [14] Friction, Lubrication, and Wear Technology, ASM Handbook, Volume 18, ASM International (1992)
- [15] Mechanical Testing and Evaluation, AMS Handbook, Volume 8, ASM International (2000)
- [16] M. A. Aegerter, Martin Mennig - Sol-gel technologies for glass producers and users, Kluwer Academic Publisher Group (2004)
- [17] B. Dal Bianco, R. Bertocello, A. Bouquillon, J. Dran, L. Milanese, S. Roehrs, C. Sada, J. Salomon, S. Voltolina - Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 2983–2992
- [18] A. Vezzoli - Protezione di manufatti in alluminio mediante film silicatici “Sol-Gel”, Tesi di Laurea (2007)
- [19] Surface Engineering, ASM Handbook, Volume 5, ASM International (1994)
- [20] A. Vezzoli - Profili di profondità, Relazione (2010)
- [21] T.Kubo, E.Tadaoka, H. J.Kozuka - Of Sol-Gel Sci. and Tech., 31, 257 (2004)

Ringraziamenti

Dopo 5 anni di intensi studi, è giunta l'ora di terminare con i dovuti ringraziamenti.

Ringrazio innanzitutto la Dott. Calliari per avermi dato la possibilità di svolgere l'attività di tesi sotto la sua supervisione, oltre ad avermi "spedito" in Lussemburgo dove ho vissuto una bellissima esperienza; ringrazio pertanto il Tudor Centre e tutte le persone con cui ho collaborato, in particolar modo l'Ing. Joao Bomfim. Un ringraziamento particolare va ovviamente al Dott. Andrea Vezzoli, che mi ha seguito e supportato durante tutto il lavoro, con enorme disponibilità e pazienza. Un grazie anche al Prof. Bertocello, senza il quale non avrei partecipato a questo progetto e al Dipartimento di Scienze Chimiche per l'ospitalità.

Voglio ora esprimere la più sentita riconoscenza ai miei genitori, per tutti i sacrifici fatti e per avermi sempre dato il loro supporto. Un grazie anche ai miei fratelli per la sopportazione durante i miei scleri domestici, sperando che prima o poi facciate giudizio! Scherzi a parte, essendo il fratello maggiore so che dovrei dare sempre il buon esempio; d'ora in poi spero di esserne all'altezza (come si suol dire, meglio tardi che mai!).

Grazie di cuore, inoltre, alle mie zie/zii cugine/cugini nonne/i per i bellissimi e indelebili momenti trascorsi insieme, dall'infanzia ad oggi.

Un ringraziamento speciale va a Barbara, per aver reso sereno e felice quest'anno passato insieme; prima o poi arriveranno pure le zuffe, ma godiamoci questo ormai lungo periodo di pace, che in realtà sembra poter non finire mai.

Grazie ai miei coinquilini padovani Elisa, Mattia, Valentina, Karin, (l'ordine è puramente casuale) per i 5/3/2 anni trascorsi insieme, tra cene pre-natalizie e curiose feste in luoghi improbabili. La convivenza in questo lungo periodo universitario è stata uno spasso, grazie della vostra pazienza nei miei confronti. Prima o poi ci riprenderemo la nostra casetta!

Si ringrazia il Bokez Club e tutti gli addetti ai lavori per avermi mantenuto il libero accesso, sebbene la mia presenza sia stata saltuaria negli ultimi anni. Grazie a tutti i miei amici, maladensi e non, e ai miei ex compagni Troniani per i momenti di svago e le profonde e costruttive conversazioni che, talvolta inaspettatamente, sono nate.

Grazie ai miei compagni di corso Mattia, Luca e Marco per i deliziosi pranzetti assunti alla mensa universitaria e le interminabili partite a carte. Grazie alla signora pinzatrice per le asfissianti richieste (tra l'altro mai soddisfatte) e al Bigol per le sonore risate e i consigli gastronomici.

Insomma, grazie a tutte le persone che in questi 5 anni hanno fatto parte della mia vita, chi più chi meno. Ora si apre un nuovo capitolo, vedremo che succederà... ma con al mio fianco tutte le persone su cui so di poter sempre contare, magari ce la farò pure io!