



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

**Progettazione, manifattura e
caratterizzazione di rivestimenti ibridi
organici-inorganici per applicazioni di
interesse industriale**

**Corso di Dottorato in Ingegneria della Produzione Industriale
XVIII Ciclo**

Relatore
Prof. Francesco Veniali

Dottoranda
Michela Puopolo

A.A. 2015-2016

Indice	
1. Introduzione: inquadramento economico e domanda industriale	1
1.1 Riferimenti bibliografici	9
2. Il processo di verniciatura	12
2.1 I pretrattamenti del substrato	15
2.1.1 I sistemi di lavaggio	18
<i>Lavaggio con solvente a caldo</i>	20
<i>Lavaggio con solvente a freddo</i>	21
<i>Lavaggio con solventi emulsionabili</i>	22
<i>Lavaggio con detergenti alcalini</i>	23
<i>Sgrassaggio a vapore</i>	23
<i>Fosfatazione alcalina</i>	41
<i>Sabbiatura</i>	26
<i>Lappatura</i>	28
2.2 I processi di deposizione	29
2.2.1 La verniciatura in polvere	29
<i>Verniciatura a letto fluido</i>	30
<i>Verniciatura a letto fluido elettrostatico</i>	31
<i>Verniciatura elettrostatica a spruzzo</i>	32
<i>Deposizione elettrostatica a fiamma</i>	35
2.2.2 Tecnologie di deposizione delle vernici liquide	36
<i>Verniciatura ad immersione</i>	36

<i>Deposizione elettrostatica per immersione</i>	37
<i>Verniciatura a spruzzo</i>	37
<i>Sistemi pneumatici</i>	38
<i>Sistemi di deposizione Airless</i>	39
<i>Sistemi di deposizione Airmix</i>	40
<i>Sistemi ad alto volume/ bassa pressione (HVLP)</i>	40
<i>Verniciatura con racla</i>	41
2.3 Il processo di cura e reticolazione	41
2.4 Riferimenti bibliografici	45
3. I Prodotti vernicianti: le materie prime	50
3.1 Materie prime di pitture e vernici: le resine	51
3.1.1 Le vernici liquide o in polvere	54
3.1.2 Resine Acriliche	55
3.1.3 Resine Poliuretatiche	56
3.1.4 Resine Epossidiche	56
3.1.5 Resine organo polisilossaniche: struttura e proprietà	57
<i>Resine Metil Siliconiche</i>	60
<i>Resine Fenil Siliconiche</i>	61
<i>Resine Eossi Siliconiche</i>	61
3.2 Le materie prime: i solventi	62
3.3 Le materie prime: i pigmenti	63
3.4 Le materie prime: gli additivi	65

3.4.1 Additivi disperdenti	66
3.4.2 Additivi livellanti e scivolanti	69
3.4.3 Additivi bagnanti	70
3.5 Riferimenti bibliografici	72
4. Le proprietà dei polimeri	77
4.1 Caratteristiche meccaniche e strutturali dei polimeri	77
4.2 Alcune proprietà macroscopiche dei materiali polimerici	103
4.2.1 Comportamento statico dei polimeri	109
4.2.2 Comportamento dinamico dei polimeri	116
4.3 Riferimenti bibliografici	134
5. Prove di caratterizzazione dei rivestimenti	137
5.1 Analisi estetico morfologica	138
5.1.1 Analisi profilometrica	139
5.1.2 Microscopio a scansione elettronica	140
5.2 Test di usura	140
5.3 Scratch test	143
5.4 Prove meccaniche statiche	145
5.4.1 Test Fimec	145
5.4.2 Test di trazione e flessione	146
5.5 Test di adesione	147
5.6 Test di durezza matita	148
5.7 Analisi spettroscopica	150

5.8 Test di fotoluminescenza	151
5.9 Prove di resistenza chimica	152
5.9.1 Prove di resistenza chimica ad immersione	153
5.9.2 Prove elettrochimiche	154
5.10 Test di idrofobicità: misura dell'angolo di contatto	157
5.11 Misure di imbrattamento	158
5.11.1 Test di imbrattamento da ossido di ferro	158
5.11.2 Imbrattamento da terra	159
5.11.3 Imbrattamento da pennarello	159
5.12 Riferimenti bibliografici	159
6. Casi di studio	162
6.1 Resistenza allo scratch e all'usura di rivestimenti fotoluminescenti applicati su supporti in ceramica	162
6.1.1 Introduzione	162
6.1.2 Piano sperimentale	164
6.1.3 Preparazione del rivestimento, applicazione e cura	164
6.1.4 Caratterizzazione dei rivestimenti	165
6.1.5 Morfologia e rugosità	166
6.1.6 Analisi delle proprietà meccaniche dei rivestimenti	169
<i>Prova durezza Vickers</i>	171
<i>Resistenza a Scratch: punta di raggio 200 μm prova a carico progressivo</i>	176

<i>Resistenza a Scratch: punta di raggio 100 μm prova a carico</i>	
<i>progressivo</i>	179
<i>Resistenza a Scratch: punta di raggio 200 μm prova a carico</i>	
<i>costante</i>	181
<i>Resistenza a Scratch: punta di raggio 100 μm prova a carico</i>	
<i>costante</i>	183
Resistenza all'usura	186
6.1.7 Analisi del decadimento fotoluminescente	188
6.1.8 Conclusioni e sviluppi futuri	189
6.1.9 Riferimenti bibliografici	190
6.2 Rimodernamento di pannelli solari mediante rivestimenti anti sporco e anti graffiti	193
6.2.1 Introduzione	193
6.2.2 Preparazione e applicazione del rivestimento	196
6.2.3 Caratterizzazione dei rivestimenti	198
6.2.4 Analisi morfologica delle superfici	199
6.2.5 Resistenza al graffio	202
6.2.6 Resistenza all'usura	212
6.2.7 Risultati delle prove chimiche	214
6.2.8 Risultati test anti-soling	218
6.2.9 Conclusioni e sviluppi futuri	223
6.2.10 Riferimenti bibliografici	223

6.3 Progettazione, produzione e caratterizzazione di un rivestimento ibrido	
flessibile: valutazione comparativa	230
6.3.1 Introduzione	230
6.3.2 Preparazione e applicazione del rivestimento	232
6.3.3 Caratterizzazione del rivestimento	233
6.3.4 Analisi della morfologia superficiale	234
6.3.5 Resistenza al graffio	237
6.4.6 Resistenza all'usura	245
6.3.7 Risultati delle prove statiche	247
6.3.8 Valutazione della resistenza chimica	249
6.3.9 Conclusioni e sviluppi futuri	251
6.3.10 Riferimenti bibliografici	252
6.4 Manifattura e caratterizzazione di materiali composti a base	
di Polieterchetone e resina polisilossanica	257
6.4.1 Introduzione	257
6.4.2 Piano di sperimentale	260
6.4.3 Preparazione del substrato	261
6.4.4 Verniciatura dei campioni	262
6.4.5 Il processo di cura	262
6.4.6 Caratterizzazione dei rivestimenti	264
6.4.7 Analisi termica del PEEK e scelta delle temperature di cura	265
6.4.8 Caratterizzazione della struttura chimica dei rivestimenti	268

6.4.9	Analisi morfologica	272
6.4.10	Analisi meccanica	277
	<i>Cross cutting Test</i>	277
	<i>Scratch Test</i>	278
	<i>Analisi tribologica</i>	287
6.4.11	Risultati delle prove chimiche	288
	<i>Test di resistenza chimica ad immersione</i>	288
	<i>Voltammetria lineare</i>	294
6.4.12	Conclusioni e sviluppi futuri	297
6.4.13	Riferimenti bibliografici	298

1. Introduzione: inquadramento economico e domanda industriale [1-11]

Nel 2014, il mercato globale delle pitture e delle vernici ha raggiunto circa 38 milioni di tonnellate di materiale prodotto, il quale corrisponde ad un controvalore di circa 100 miliardi di euro. Il mercato è quasi equamente diviso tra prodotti “architectural” (51 %) (ovvero, prodotti decorativi per il settore dell’edilizia) e prodotti “industrial” (49 %) (ovvero, prodotti generali per l’industria). Inoltre, il tasso di crescita del mercato su scala mondiale è stato del 2.1 %, tasso superiore alla crescita media del prodotto interno lordo. Tale crescita è stata sostenuta dalla spinta vigorosa dei mercati del “Far East”, in special modo India e Cina. Il mercato asiatico ha nel 2014 consolidato la sua quota di mercato, raggiungendo una percentuale del 48 % (Area APAC, Asia-Pacific) ed una crescita superiore al 3 %, confermandosi locomotiva dell’intero comparto. Il mercato Americas (Nord America ed America Latina) si è assestato ad una quota di mercato del 23 % ed un tasso di crescita dell’1.8 %. Il mercato EMEA (Europe – Middle East – Africa), quello che ha esibito maggiori sofferenze, ha ottenuto una quota di mercato del 29 % ed un modesto tasso di crescita dell’0.4 %.

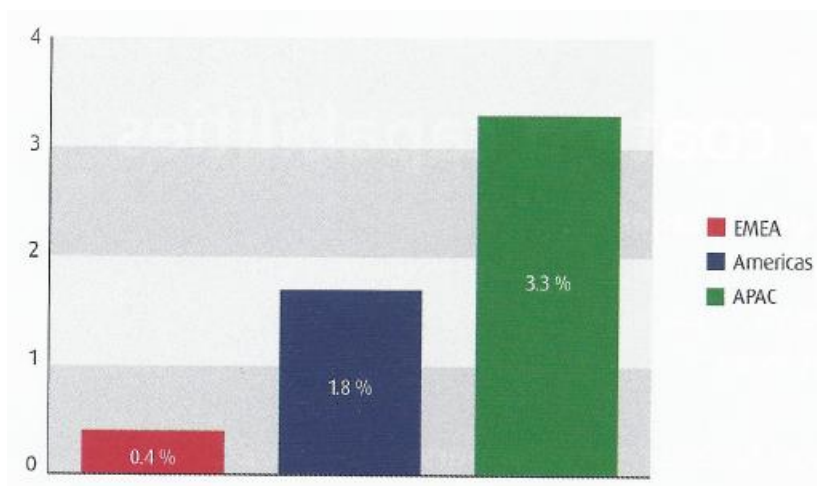
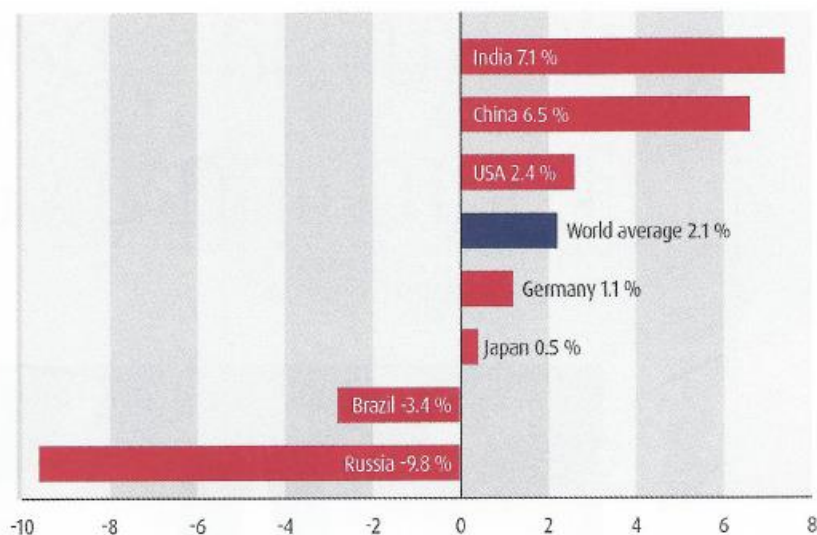


Figura 1.1: domanda mondiale di prodotti vernicianti (Immagine estratta da M. Von Dunger, Market Study, European coating Journal (2015), disponibile su: <http://www.european-coatings.com>)

Come anticipato, i Paesi che hanno esibito i tassi di crescita più vigorosi sono Cina ed India con il 6.5 e 7.1 %, rispettivamente. Gli Stati Uniti hanno esibito un tasso di crescita del 2.4 % e la Germania ed il Giappone del 1.1 e 0.5 %, rispettivamente. I paesi che hanno mostrato le recessioni più severe sono la Russia con un - 9.8 % ed il Brasile con un - 3.4 %.



*Figura 1.2: crescita di mercato della domanda di pitture e vernici dei diversi paesi
(Immagine estratta da M. Von Dunger, Market Study, European coating Journal (2015),
disponibile su: <http://www.european-coatings.com>)*

Il mercato italiano delle vernici e delle pitture è storicamente fortemente legato al settore immobiliare. Come noto, il settore delle nuove costruzioni continua ad essere fortemente in crisi su scala nazionale e questo comporta un'inevitabile influenza negativa sulla domanda di prodotti vernicianti. Tuttavia, il mercato delle ristrutturazioni edilizie, anche sotto la spinta delle agevolazioni in tema fiscale, ha segnato un incremento significativo (+2.9 %), rappresentando un'ottima opportunità di sbocco per i prodotti di tipo "architectural", permettendo al comparto nazionale di reggere. Infatti, nel 2014, il mercato italiano è cresciuto del 2.0 %, dato sostanzialmente in linea con il dato di crescita medio del mercato mondiale. Tuttavia, tale segno positivo è un dato che va interpretato attentamente ed è da contestualizzare nella profonda crisi di settore degli anni

precedenti, laddove la perdita complessiva è stata del 32 %, riguardando sia i materiali vernicianti che l'indotto, ovvero i sistemi di manifattura (i.e., i sistemi di applicazione dei prodotti di vernicianti su supporto) e le tecnologie di produzione (i.e., gli impianti e le tecnologie di produzione delle pitture e delle vernici) ad essi associati.

Comprendere le origini di una crisi così profonda del mercato delle pitture e delle vernici e delle tecnologie e dei sistemi di lavorazioni ad essi associate (indotto) su scala nazionale è materia estremamente complessa. Le ragioni sono numerose e possono essere riassunte in: (i) elevata frammentazione del tessuto industriale nazionale, laddove operano almeno 500 produttori, la maggior parte dei quali di piccola o piccolissima dimensione con scarsissimo potere contrattuale, in special modo se confrontate con la realtà delle 12 big mondiali che si spartiscono metà dell'intero mercato (soprattutto, PPG e Akzo Nobel); (ii) la scarsa competitività del comparto, dettata dalla carenze normative e regolamentazioni di settore e dalla mancata applicazione di esse (i.e., enorme mercato sommerso che penalizza gli operatori che lavorano in totale trasparenza e correttezza); (iii) gli insostenibili costi industriali legati agli elevati costi energetici, al costo della manodopera non competitivo nei confronti di numerose realtà internazionali ed ai costi per il rispetto delle stringenti regolamentazioni ambientali e di sicurezza. Tuttavia, la scarsa competitività del comparto è oltretutto da addebitare a carenze infrastrutturali ed impiantistiche crescenti ed, al contempo, ad una progressiva perdita delle conoscenze da parte delle imprese italiane, frutto di politiche scriteriate che hanno portato ad un calo di investimenti fortissimo negli ultimi anni. Basti pensare che, a fronte del segno positivo fatto segnare dal mercato nel 2014, gli investimenti sono calati di ben il 6.9 %. Inoltre, il dato atteso per gli investimenti del 2015 è ancora negativo (-2.4 %) anche a fronte della ripresa dell'anno 2014. La mancanza di investimenti si riflette nel parco hardware a disposizione delle imprese e, di conseguenza, sulla competitività industriale del comparto. Inoltre, mancanza di investimenti significa anche totale mancanza di iniziative volte a tutelare ed incrementare quelle conoscenze necessarie a realizzare prodotti altamente competitivi e di qualità, che possano riflettere le variegata esigenze della clientela e competere con i prodotti dei grandi concorrenti internazionali. Mancanza di investimenti

significa anche pressoché totale assenza di iniziative di ricerca e sviluppo, in cui le imprese possano beneficiare del supporto degli atenei e dei centri di ricerca nazionali, per avere accesso ad una gamma di competenze e metodologie necessarie per ripristinare competitività e per affacciarsi a materiali, processi e tecnologie ad elevato contenuto tecnologico. Nei prossimi anni, competitività nel settore pitture e vernici significherà sempre più qualità di prodotto e diversificazione, esplorando nuovi settori di mercato che potranno offrire importanti alternative alle imprese nazionali. Basti citare il settore delle pitture e delle vernici caricate con micro- e nano-particelle oggetto di fortissimi investimenti in altri Paesi e, accanto ad esse, tutti i cosiddetti prodotti funzionali, ovvero prodotti in grado di esibire proprietà speciali quali la capacità di prevenire o ritardare la proliferazione batterica (in special modo, in ambienti pubblici o sanitari) [2] [4], la potenzialità di favorire la pulizia di una superficie e/o evitare che essa si macchi (prodotti easy-to-clean o anti-macchia) [5] [6], la possibilità di avere prodotti che si auto-riparano se danneggiati e, ancora, prodotti che garantiscono un elevato effetto barriera contro l'ossigeno, l'anidride carbonica, il vapore acqueo, l'aroma e che, quindi, possono essere fiori all'occhiello nell'imballaggio di prodotti alimentari e farmaceutici [7] [8]. Ed ancora, prodotti, in generale, che offrano effetto schermante contro fluidi, prodotti che possano agire da distaccanti, ritardare o prevenire la formazione di condense su superfici o ancor peggio di brine, prodotti resistenti al graffio, all'usura e, soprattutto, alla corrosione [9] [10] [11]. Infine, prodotti che racchiudano proprietà speciali, ovvero, specifiche funzionalità e che mitighino l'impatto ambientale rispetto ai prodotti attualmente in essere. Allo stesso modo, l'introduzione di materiali innovativi non può prescindere da soluzioni di processo e tecnologie di deposizione che siano al passo con i tempi e che riflettano le esigenze e le peculiarità dei materiali, per permetterne un efficace trasferimento su supporto, senza impattare significativamente sui cicli di lavoro in essere. In definitiva, la competitività del comparto delle pitture e delle vernici nazionali non può basarsi più sui grandi numeri, laddove si sarebbe schiacciati da competitors più aggressivi e strutturati e con costi industriali più bassi. La competitività del comparto nazionale delle pitture e delle vernici non può prescindere dalla tecnologia, dalla conoscenza, dalla ricerca continua e dallo sviluppo. La competitività non può prescindere, ad esempio, dalla

creazione di centri di competenza in cui confluiscono il sistema imprenditoriale, quali conoscitori della domanda di mercato e dell'esigenze della clientela ed anche recettori e sviluppatori di materiali, tecnologie e sistemi di lavorazione, ed i centri di ricerca e gli atenei, quali fornitori di metodologia e conoscenze necessarie a favorire fortemente l'innovazione dei prodotti e delle soluzioni tecnologiche offerte sul mercato nel prossimo decennio.

In tale contesto, è nata l'idea di sviluppare un lavoro di ricerca nell'ambito del XXVIII ciclo di dottorato in Ingegneria della Produzione Industriale, che potesse simulare un'architettura di studio di prodotti vernicianti con specifiche proprietà funzionali, delle relative tecnologie di produzione e dei sistemi di lavorazione necessari per l'applicazione su supporto di tali prodotti. Le attività di dottorato hanno dunque trattato quattro differenti scenari di riferimento, studiando gli aspetti inerenti le tecnologie dei materiali con particolare merito allo sviluppo di formulazioni con elevato contenuto innovativo, le tecnologie di produzione dei materiali vernicianti o di preparazione all'uso di tali materiali e, soprattutto, i sistemi di lavorazione di tali prodotti per permetterne l'applicazione su supporto in differenti condizioni operative, anche molto complesse, senza alterare significativamente i cicli convenzionali di lavoro. Gli studi condotti sono stati basati su un approccio sperimentale ed analitico. Il metodo sperimentale è stato applicato per formulare i materiali vernicianti e per studiare e mettere in atto i processi di deposizione su supporto dei materiali progettati. Gli studi di processo sono stati condotti servendosi dei metodi di pianificazione degli esperimenti. Le risposte sperimentali ottenute sono state di due tipi: (i) output di processo che hanno permesso di definire le superfici di risposta (mappe di processo), spesso offerte in termini di spessori di rivestimento o altre proprietà macroscopiche del rivestimento espresse al variare dei parametri operativi; (ii) output prestazionali che hanno permesso di quantificare e qualificare, nel dettaglio, le proprietà meccaniche (la durezza, la resistenza al graffio, la resistenza all'usura, l'adesione, i meccanismi di frattura e delaminazione ...), fisiche (parametri morfologici, bagnabilità e tensione superficiali, stabilità termica con transizioni primarie e secondarie, verifica di specifiche proprietà funzionali quali l'effetto anti-soiling, l'effetto anti-graffiti,

l'effetto easy-to-clean, l'effetto battericida, la fotoluminescenza, ...) e chimiche (la resistenza in ambienti aggressivi in presenza di sostanze a carattere prevalente acido, salino, basico, anche in bagni elettrochimici) dei rivestimenti ottenuti nelle differenti condizioni operative. Nello specifico, il primo scenario esaminato ha riguardato la progettazione ed il processo di deposizione di rivestimenti fotoluminescenti basati su una resina siliconica con modifica epossidica su manufatti dell'industria ceramica. In tale studio, sono stati affrontati sia gli aspetti inerenti la formulazione della materia prima che, soprattutto, gli aspetti inerenti le tecnologie di trasferimento del prodotto verniciante su manufatti in ceramica. Tali manufatti sono normalmente prodotti con cicli produttivi altamente automatici e che prevedono altissimi rate produttivi. Pertanto, gli studi di processo sono stati finalizzati ad identificare una tecnologia di deposizione dei preparati che fosse altamente automatizzabile e che non richiedesse complessi cicli di cottura ad elevata temperatura, onde evitare significativi incrementi del costo di produzione dei manufatti. Il processo identificato ed il materiale sviluppato in tale azione di ricerca hanno permesso di definire un ciclo produttivo estremamente rapido, in cui il preparato può essere trasferito sul manufatto attraverso una tecnologia a spruzzo. Il ricoprimento avviene in tempi brevissimi, essendo pertanto compatibile con il ciclo di produzione convenzionale dei manufatti in materiale ceramico. Il fissaggio del preparato può avvenire spontaneamente (a temperatura ambiente) oppure, in condizioni accelerate, a temperatura moderata (50-70 °C) in forni a piani multipli, perfettamente compatibili con le esigenze di processo dell'industria della ceramica. Il secondo studio ha riguardato la possibilità di eseguire un'operazione di retrofit di pannelli solari, i quali spesso sono deteriorati dall'azione degli agenti meteorologici, ambientali e/o da atti vandalici. In tal caso, l'azione di ricerca è stata incentrata sullo sviluppo di preparati idonei ai materiali tipicamente impiegati per la realizzazione di pannelli solari (i.e., il pannellino protettivo esterno che ricopre i wafer in silicio è spesso realizzato in policarbonato termoplastico da fosgene e bisfenolo A oppure da vetro al silicato). Allo stesso tempo, attenzione è stata dedicata allo sviluppo di tecnologie di deposizione di tali preparati "in situ", ovvero senza spostare il pannello né disattivarlo, onde evitare costi inutili e fermi impianto potenzialmente nocivi al sistema. Anche in questo secondo scenario, gli studi di

caratterizzazione sono stati volti a verificare l'efficienza dei preparati dopo l'applicazione sui supporti in oggetto. In una seconda fase, sono state effettuate le prove di caratterizzazione per verificare l'efficienza dei sistemi supporto – rivestimento in merito all'effetto anti-soiling ed anti-graffiti ricercato. I risultati hanno mostrato che è possibile sviluppare preparati e relative tecnologie di deposizione idonei alla protezione ex-post di pannelli solari. Tali protezioni permettono di allungare il ciclo di vita dei pannelli solari, consentendo di ottenere una maggior competitività del sistema e, allo stesso tempo, di ridurre l'impatto ambientale connesso allo smaltimento di un impianto solare non più efficiente ed il riposizionamento di un nuovo impianto sostitutivo. Inoltre, tali tecnologie permettono di evitare, o almeno, di ritardare i cicli di manutenzione sui pannelli solari, che, di norma, coinvolgono molto personale ed elevati consumi di acqua e detersivi con conseguenti costi elevati, notevolissimo impatto ambientale e consumo di risorse idriche. Il terzo studio affronta la tematica di verniciatura estetica e protettiva di manufatti in metallo a geometria complessa. Normalmente, i manufatti in geometria complessa sono prima lavorati attraverso tecnologie fusorie, di deformazione plastica o asportazione di truciolo e successivamente verniciati, utilizzando tecniche a bagno ed in fase solvente che sono ad elevato impatto ambientale e molto inquinanti e pericolose. In tale azione di ricerca, lo studio è stato indirizzato allo sviluppo di un prodotto verniciante e delle relative tecnologie di deposizione necessarie per sviluppare rivestimenti flessibili che potessero resistere a cicli di lavorazione successivi al processo di verniciatura. In questo caso, i prodotti formulati sono stati di tre tipologie (un prodotto epossidico, un prodotto poliuretanico ed un prodotto ibrido di tipo silossanico con modifica fenolica). I preparati poliuretanici hanno offerto le migliori prestazioni in termini di resistenza meccanica e flessibilità, potendo tollerare angoli di piegatura estremamente elevati, senza palesare fratture o delaminazioni. Anche in tale ambito, gli studi sperimentali svolti hanno riguardato, in parte, la preparazione delle formulazioni ed, in parte, le tecnologie per trasferire efficacemente tali formulazioni sulla superficie di manufatti metallici (tubi) da sagomare, successivamente, in forme a geometria complessa (in particolare, un fascio tubiero). I risultati hanno mostrato che i manufatti rivestiti con preparati poliuretanici possono essere sagomati successivamente al processo di deposizione, anche fino ad

ottenere angoli di piegatura estremamente spinti, senza con ciò compromettere la qualità e le prestazioni del prodotto finito. Inoltre, tale studio ha permesso anche di sviluppare alcune attività aggiuntive sulla preparazione e sull'impiego di paste colore, nonché sull'incorporamento attraverso tecnologie di dispersione e miscelamento di tali paste colore all'interno di differenti sistemi vernicianti di tipo organico ed ibrido organico-inorganico. L'ultimo scenario studiato nel ciclo di dottorato è relativo alla formulazione ed all'applicazione di rivestimenti con elevatissimo potere anti-usura sulla superficie di supporti metallici. In particolare, i preparati prevedevano la dispersione di rinforzi polimerici in Poli EterEterChetone (PEEK), materiale notoriamente resistente all'abrasione, all'interno di resine dure in materiale polisilossanico con modifica fenolica e metilica (metilfenilpolisilossano). Anche in tale ultimo scenario, gli studi hanno riguardato la progettazione e lo sviluppo delle formulazioni e, successivamente, le tecnologie di trasferimento dei formulati su supporto metallico. In merito ai formulati, molta attenzione è stata posta alle problematiche di affinità e compatibilità tra il PEEK fornito in polvere e le resine polisilossaniche disponibili in fase liquida. Inoltre, per ottenere elevate efficienze di trasferimento del prodotto, sono stati studiati anche i processi di rivestimento mediante sistema a letto fluido che garantiscono ottime efficienze di ricoprimento e minime perdite di materiale (i.e., assenza di over-spraying). Per quest'applicazione si è sfruttato il potere veicolante di una resina per trasferire le polveri di PEEK sul substrato da verniciare. I risultati sperimentali hanno mostrato che resine dure polisilossaniche possono essere efficacemente rinforzate attraverso l'impiego di riempitivi in PEEK forniti nella forma di polveri sottili, garantendo ottime adesioni del rivestimento composito sul metallo, buona coesione ed offrendo una resistenza da usura senza compromessi. Inoltre, le tecnologie a spruzzo ha mostrato notevole potenziale in merito all'efficienza del processo di trasferimento di PEEK e prodotti ibridi su supporto metallico.

In conclusione, le attività di ricerca sviluppate in tale ciclo di dottorato hanno riguardato la progettazione di formulazioni ad elevato contenuto innovativo con materiali vernicianti, le tecniche di preparazione di tali materiali con specifiche caratteristiche funzionali e, soprattutto, la definizione di cicli tecnologici atti all'impiego efficiente di tali

materiali su supporti di varia natura. In particolare, i cicli tecnologici sono stati sempre contestualizzati in funzione dei cicli produttivi vigenti nella realtà industriale, cercando di modificare il meno possibile le linee produttive convenzionali. Gli studi sono stati dunque accumulati dallo sforzo di definire procedure per innovare un settore come quello delle pitture e vernici dove materiali, tecnologie ed investimenti sono fermi da anni. Il minimo comune denominatore di tali studi è innovare senza stravolgere, proponendo linee di azione che dimostrino come sia possibile elevare la qualità di un prodotto e creare valore aggiunto, senza incidere significativamente sui cicli produttivi in essere e, soprattutto, senza determinare un aggravio di costo che sarebbe difficile farsi riconoscere da un mercato ancora altamente instabile ed in lenta ripresa.

1.1 Riferimenti bibliografici

[1] M. Von Dunger, Market Study, European coating Journal (2015), disponibile su: <http://www.european-coatings.com>

[2] M. Barletta, V. Vesco, V. Tagliafetti, Self-cleaning and self-sanitizing coatings on plastic fabrics: Design, manufacture and performance, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 120 (2014) 71

[3] AgriHit™ Self Sanitizing Coating For Building Interiors, disponibile su: http://www.agrihit.com/agrihit_self_sanitizing_coating_for_building_interiors.html

[4] A. H. Tamimi, S. Carlino, C. P. Gerba, Long Term Efficacy of a Self-Disinfecting Coating in an intensive car unit, *America Journal of Infection Control* 42 (2014) 1178

[5] I. Henze, Highlight Coating Development, disponibile su: http://www.schott.com/rd/german/download/easy-to-clean_coating_schott_clean_plus.pdf

- [6] E X. Zhanga, X. Liub, J. Laaksoa, E. Levänen, T. Mäntylä, Easy-to-clean property and durability of superhydrophobic flaky γ -alumina coating on stainless steel in field test at a paper machine, *Applied Surface Science* 7 (2012) 3102
- [7] B.O Boyle, Understanding Oxygen Barrier Coatings, Breaking Packaging Barriers with Oxygen Barrier Coatings (2015), disponibile su:
<http://www.adhesivesmag.com/articles/93605-breaking-packaging-barriers-with-oxygen-barrier-coatings>
- [8] Y. Leterrier, Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers, *Progress in Material Science* 48 (2003) 1
- [9] W. Boentoro, A. Pflug, B. Szyszka, Experimental study of mechanical properties and scratch resistance of ultra-thin diamond-like-carbon (DLC) coatings deposited on glass, *Tribology International* 44 (2011) 55
- [10] W: Boentoro, Scratch resistance analysis of coatings on glass and polycarbonate, *Thin Solid Film* 10 (2009) 3121
- [11] I. Díaz, B. Chico, D. de la Fuente, J. Simancas, J.M. Vega, M. Morcillo, Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coatings. A laboratory study, *Progress in Organic Coating* 69 (2010) 278

2. Il processo di verniciatura [1-11]

Per processo di verniciatura si intende l'insieme di tutte le operazioni successive, che vanno dalla preparazione del supporto fino al processo di reticolazione o cura, eseguite per generare un rivestimento continuo ed omogeneo, con scopi protettivi e/o decorativi, su un materiale di natura uguale o differente chiamato substrato. Osservando gli oggetti della vita quotidiana ci rende conto che la maggior parte dei manufatti che ci circondano sono stati sottoposti ad un processo di verniciatura. Questo perché attraverso la verniciatura è possibile conferire agli oggetti particolari peculiarità. In generale i rivestimenti sono utilizzati per incrementare o modificare le proprietà di resistenza meccaniche e/o chimiche del materiale sul quale essi sono depositati, come la resistenza agli agenti atmosferici, alla luce, oppure semplicemente per migliorarne l'aspetto estetico.

I processi di verniciatura sono costituiti da tre step operativi [1]:

- una fase di pretrattamento del substrato, necessaria per garantire l'adesione del coating con lo strato sottostante;
- una operazione di verniciatura, attraverso la quale si ha la formazione del film liquido;
- una fase di reticolazione o cura del materiale del rivestimento.

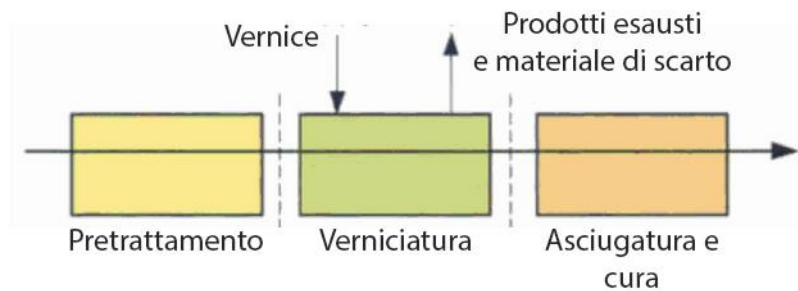


Figura 2.1: step operativi di un ciclo di verniciatura (Immagine estratta da BASF Handbook on Basics of Coating Technology, 2nd Revised Edition, by A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, 2003 Vincentz Network)

Le variabili di processo di ognuno degli step sopra descritti influenzano le caratteristiche estetiche e funzionali del rivestimento risultante. Per tale ragione, per ogni singola applicazione, è necessario scegliere accuratamente tutte le variabili del processo di pretrattamento, di deposizione e cura. Precedenti studi di processo hanno dimostrato che i trattamenti superficiali giocano un ruolo chiave nelle prestazioni esibite dai rivestimenti. In particolare il pretrattamento di sabbiatura delle superfici migliora significativamente il grado di adesione interfacciale tra substrato e rivestimento, in virtù delle micro-corrugazioni che esso apporta sulla superficie del substrato [2] [3]. La migliore adesione interfacciale permette così al rivestimento di scaricare gli stress interni sul substrato, migliorando di conseguenza la sollecitazione massima che il rivestimento è in grado di sopportare [2] [3]. Altri trattamenti superficiali sono basati sul principio dell'adesione chimica [4] [5]. Essi agiscono promuovendo l'adesione interfacciale tra coating e substrato in virtù dei gruppi funzionali che è possibile generare sulla superfici del manufatto e che possono facilmente reagire con i gruppi attivi del rivestimento [6]. Allo stesso modo il processo di deposizione risulta di fondamentale importanza. Ad esso è collegata la riuscita di un film continuo ed omogeneo, nonché le sue caratteristiche intrinseche. Per comprendere l'importanza del processo di deposizione sulle caratteristiche del manufatto finale basti pensare allo spessore del coating, che è strettamente connesso ai parametri del processo di deposizione. Studi di sperimentali hanno dimostrato l'inefficacia dei

rivestimenti anti-scratch per spessori inferiori ai 30 μm [7]. Altre ricerche hanno mostrato che dallo spessore dipende parte del comportamento fragile di un rivestimento, e quindi la sua capacità di essere sottoposto a cicli termici [8] [9].

Al termine della fase di deposizione i rivestimenti in fase liquida sono sottoposti ad un processo di cura o reticolazione. Quest'ultimo step del processo di manifattura dei rivestimenti è responsabile del grado di reticolazione e di numerose altre proprietà. Si pensi ad esempio la temperatura di cura che può influenzare la quantità residua di solvente presente all'interno di un rivestimento, oppure la degradazione della parte organica delle resine, con evidenti ripercussioni sulle caratteristiche meccaniche. Anche le caratteristiche estetiche del manufatto sono strettamente connesse al processo di cura. Particolari cicli di riscaldamento a blanda temperatura possono essere eseguiti con lo scopo di favorire l'eliminazione dei composti volatili e dei gas di reazione, evitando così la presenza di porosità all'interno del rivestimento. Non bisogna però dimenticare che le caratteristiche di un rivestimento sono connesse ad un altro importante fattore: l'ottimizzazione della formulazione. Per ottimizzazione della formulazione si intende la scelta accurata dei costituenti del rivestimento e della sua composizione percentuale. In merito all'ottimizzazione delle formulazioni si può agire su numerosi parametri, quali la sequenza delle varie fasi del processo di formulazione o la percentuale dei costituenti della miscela. La variazione delle percentuali dei costituenti della miscela può permettere di ottenere formulazioni progettate in modo da soddisfare le più svariate esigenze. In tal senso la chimica ha fatto enormi passi avanti, sviluppando prodotti sempre più innovativi e che ben si adattano alle più svariate esigenze industriali. Si pensi ai rivestimenti a base di biossido di titanio ad azione self-cleaning [10], oppure alle resine formulate con lo scopo di aumentare la riflessione degli IR e quindi migliorare l'isolamento termico degli edifici [11].

In definitiva è possibile affermare che il processo di fabbricazione di un rivestimento, cioè l'insieme di tutte le fasi che lo costituiscono, determina le sue peculiarità, e che per tale ragione non è possibile studiarne le proprietà meccaniche, chimiche, estetiche e funzionali senza tener conto del suo processo produttivo.

Il seguente lavoro di tesi è stato finalizzato alla caratterizzazione di rivestimenti innovativi, in funzione della loro composizione chimica e delle variabili del processo di manifattura. Sono stati presi in esame quattro casi di studio, che si sono proposti di far fronte ad una serie di problematiche pratiche, progettando e caratterizzando materiali innovativi. In particolare la prima fase dello studio è stata incentrata sulla ricerca di rivestimenti funzionali, che applicati con tecnologie versatili e poco onerose, possano risolvere problematiche pratiche e inserirsi bene all'interno dei processi produttivi. Sono state poi studiate le caratteristiche funzionali ed estetiche dei rivestimenti in modo da valutare gli effetti della formulazione chimica e delle variabili del processo di verniciatura in termini di prestazioni meccaniche, chimiche ed estetiche.

2.1 I pretrattamenti del substrato [12-14]

La progettazione di un rivestimento che soddisfi i requisiti di qualità desiderati non può non tener conto delle proprietà del substrato quali la natura chimica e la morfologia. Per assicurare la resistenza a lungo termine del film di rivestimento è infatti necessario sottoporre il materiale da verniciare ad un trattamento meccanico e/o chimico prima del processo di verniciatura. La preparazione del supporto rappresenta una fase essenziale del ciclo di verniciatura, perché lì dove assente, oppure non eseguita correttamente genera il prematuro collasso del film e la perdita delle sue funzionalità. I trattamenti hanno lo scopo di:

- rimuovere dalla superficie eventuali tracce di contaminati o ossidi (operazioni di sgrassaggio);
- agire sulla morfologia superficiale aumentandone la rugosità, per favorire l'adesione meccanica del rivestimento (sabbatura, lappatura, attacco chimico);
- migliorare la resistenza alla degradazione (per i metalli processo di fosfatazione, nelle murature neutralizzazione delle alcalinità, trattamento con impregnanti o fungicidi per il legno);

- favorire la formazione di legami chimici tra il supporto da verniciare e il rivestimento (silanizzazione del substrato).

In tabella 2.1 sono riportati i trattamenti superficiali di vari substrati, suddivisi rispetto alla tipologia di materiale.

Substrato	Contaminante	Pulizia della superficie	Pretrattamento
Metallo	Limatura metallica, Olio, Grasso, Polvere, Ossidi, Pitture residue, Silicone	<u>Trattamenti meccanici:</u> ravvivatura, lucidatura, spazzolatura, sabbatura <u>Trattamenti termici:</u> metalizzazione <u>Trattamenti chimici:</u> <u>lavaggio con solventi</u> <u>o agenti detergenti</u>	Decappaggio, Fosfatazione, Passivazione, Cromatura, Attivazione, Silanizzazione.
Plastica	Grasso, polvere,	<u>Trattamenti meccanici:</u> abrasione, risciacquo <u>Trattamenti chimici:</u> <u>lavaggio con solventi</u> <u>o agenti detergenti</u>	Trattamento al plasma, Fiammatura, Trattamento corona
Legno	Residui di sabbia, Polvere, costituenti del Legno, Residui di pittura	<u>Trattamenti meccanici:</u> <u>sabbatura,</u> <u>spazzolatura,</u>	Applicazione di primer Impregnazione, Sigillatura

		<u>pulitura?</u>	
Substrati minerali	Polvere, grasso, Rivestimenti vecchi, Inchiostro	<u>Trattamenti meccanici:</u> <u>sabbiatura</u> <u>Trattamenti chimici:</u> <u>lavaggio con solventi</u> <u>o agenti detergenti</u>	Impregnazione, Idrofobizzazione, Sigillatura

Tabella 2.1: lista di tutti i principali pretrattamenti per ogni tipologia di substrato

I pretrattamenti del substrato possono essere eseguiti mediante un'azione meccanica, oppure attraverso un'agente chimico. La scelta del particolare tipo di trattamento dipende principalmente dalla natura del materiale da trattare e dal tipo di rivestimento che si intende depositare. In alcuni casi la fase di pretrattamento può essere eseguita con il solo scopo di assicurare la completa pulizia del pezzo verniciare; in altri casi il trattamento può svolgere contemporaneamente più funzioni. E' il caso dei trattamenti meccanici, che molto spesso oltre alla rimozione dei contaminati superficiali sono finalizzati a influenzare la morfologia del substrato, trattamenti meccanici permettono infatti una sorta di rimodellamento delle superficie da verniciare, generando su essa delle asperità tali da consentire un vero e proprio collegamento meccanico con il rivestimento. Allo stesso modo, i trattamenti di tipo chimico possono essere effettuati con un duplice scopo. Si pensi ai trattamenti al plasma eseguiti con lo scopo di attivare le superfici delle plastiche favorendo la generazione di nuovi gruppi funzionali, che favoriscono l'adesione chimica e allo stesso migliorano la bagnabilità del substrato [13] [14]. Nel caso di componenti molto difficili da verniciare, o che richiedono particolari cicli di pretrattamento è possibile seguire due o più operazioni in serie.

2.1.1 I sistemi di lavaggio [15, 16]

Il processo di pulizia rappresenta un passo fondamentale nell'intero ciclo di verniciatura. Esso è di fondamentale importanza per assicurare l'adesione del rivestimento e la sua durata nel tempo; durante il processo di lavaggio tutte le impurità presenti sulla superficie da verniciare devono accuratamente essere rimosse: oli, polvere, residui di pitture precedenti e ogni tipo di contaminante deve essere eliminato in modo da preparare il substrato alla successiva fase di verniciatura. Solitamente il grado di pulizia superficiale richiesto dai rivestimenti in polvere è molto più alto di quello richiesto dai rivestimenti liquidi; questo perché il possibile contatto tra una piccola quantità di contaminante liquido e la vernice liquida genera un'emulsione che non pregiudica l'adesione della stessa.

Nella pratica industriale l'operazione di sgrassatura può essere eseguita utilizzando solventi organici, soluzioni alcaline oppure semplicemente vapore. Un'ulteriore distinzione delle metodologie di lavaggio riguarda la temperatura di processo, in tal senso la soluzione sgrassante può essere opportunamente riscaldata per favorire la rimozione del contaminante.

Nota l'importanza di una fase di pretrattamento del componente, è facile capire perché in ambito industriale, negli impianti in linea, si fa ricorso a lavaggi con stazione specializzate. Questi trattamenti possono essere eseguiti ad immersione oppure a spruzzo a seconda della geometria del componente da trattare, della natura del materiale e del grado di accuratezza richiesto al processo [15]. Le operazioni di lavaggio richiedono l'utilizzo di una soluzione sgrassante, che a contatto con il pezzo da trattare deve assicurare la completa rimozione dei contaminanti superficiali. Il trattamento a immersione è oggi poco utilizzato in quanto limita la produzione e richiede maggiore manualità operativa; per tale ragione la spruzzatura dei prodotti detergenti in linea avviene principalmente tramite pompe che pescano i prodotti detergenti da vasche precaricate e alimentano con una certa pressione un sistema di ugelli configurato in modo da circondare il pezzo. In figura sottostante si riporta una tipica cabina di lavaggio industriale.



*Figura 2.2: cabina di lavaggio (Immagine stratta da:
<http://tecnovamonteviale.beepworld.it/files/arealavaggiomanualer.jpg>)*

Un'altra possibilità di lavaggio, tuttavia poco utilizzata a causa dell'elevato costo è il sistema di lavaggio a ultrasuoni. Come nei processi di lavaggio ad immersione, il pezzo viene immerso in una vasca contenente acqua e opportuni detergenti. Lo sgrassaggio del pezzo è basato sul principio di funzionamento degli ultrasuoni, che consiste nella formazione di onde vibrazionali ad alta frequenza che si propagano in tutto il volume della vasca arrivando alla superficie dei pezzi da pulire. Le onde di vibrazione danno origine a micro bollicine, le quali implodono raggiungendo pressioni fino a 1000 Bar [16]. La pulizia dei pezzi avviene per opera del fenomeno della cavitazione, cioè della formazione di microscopiche bolle che implodono all'interno del bagno, scaricando la loro energia sulla superficie degli oggetti immersi nel bagno. Il lavaggio a ultrasuoni presenta svariati vantaggi, in particolare permette di raggiungere anche parti nascoste non raggiungibili meccanicamente, e utilizza solo acqua additivata. Il maggiore limite di questa tecnologia è dato dal fatto che il pezzo deve essere immerso in vasca, il che allunga i tempi di processo.

Lavaggio con solvente a caldo [17]

Questa tipologia di lavaggio è impiegata nel caso di pezzi pesantemente contaminati con oli che necessitano di un lavaggio efficiente ed efficace. La tecnica, che richiede l'utilizzo di solventi clorurati, può essere applicata solo su supporti metallici (ferro alluminio, magnesio) in quanto l'aggressività del trattamento andrebbe a danneggiare parti in gomma o tessuto. L'operazione può essere eseguita mediante l'immersione del pezzo all'interno della fase liquida/vapore in vasche standard o ad ultrasuoni, o alternativamente utilizzando un sistema a getti, che mediante l'utilizzo di ugelli spara la soluzione sgrassante direttamente sul pezzo.

Un tipico sistema di lavaggio con solvente a caldo è costituito da un riscaldatore contenente una soluzione detergente portata a ebollizione. L'impianto è costituito da un sistema di bobine di raffreddamento, che permettono di controllare l'altezza della colonna di vapore. Inoltre il sistema permette il recupero della soluzione sgrassante, in quanto il contatto della colonna di vapore con il sistema di raffreddamento a bobine causa la conseguente ricondensazione del vapore e la sua caduta in vasca. Una cappa di aspirazione del vapore è posta in cima alla colonna di fluido, in questo modo viene limitata l'emissione di solventi in atmosfera e la perdita di soluzione sgrassante. Le parti da pulire sono immerse nella zona di vapore e continuano a riscaldarsi fino alla temperatura del vapore; in questo modo il solvente liquido a contatto con esse evapora rapidamente e viene rimosso dalla zona di vapore.

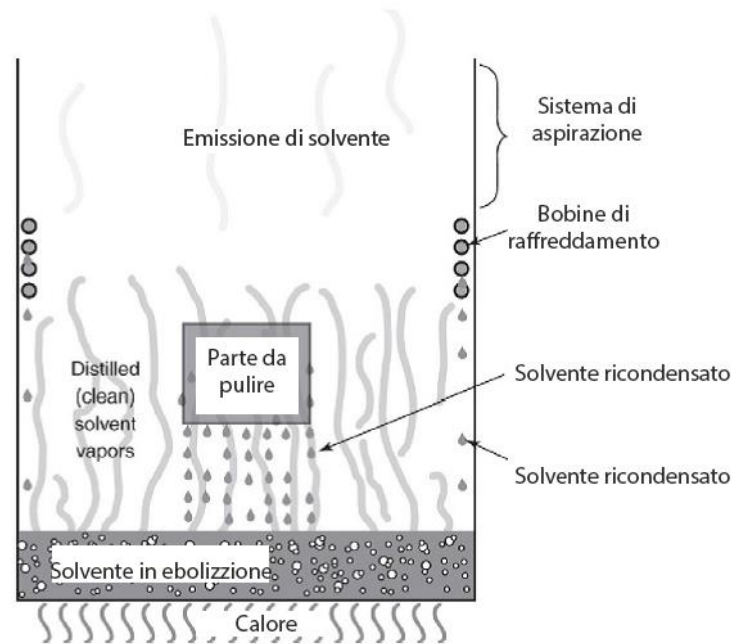


Figura 2.3: sistema di lavaggio con solvente a caldo (Immagine estratta da Essentials of Coating, Painting, and Lining for the Oil, Gas, and Petrochemical Industries, by, A. Bahadori, 2016 Elsevier Inc)

Lavaggio con solvente a freddo [17]

Questo tipo di tecnologia richiede l'utilizzo di solventi derivati dal petrolio, così come gli idrocarburi alogenati, per la rimozione di sostanze inquinanti quali olio, grasso, sporco, trucioli, da parti unitari o semplici assiemi aventi superfici facilmente accessibili. Così come visto nei lavaggi che utilizzano solventi a caldo la tecnica non è destinata allo sgrassaggio di gomme e tessuti, mentre viene considerata la più semplice ed economica per la pulizia delle superfici metalliche. Le tecniche di lavaggio con solvente a freddo possono essere condotte per spazzolatura, immersione spray, e ben si prestano alla pulizia di grandi unità difficili da trasportare nelle stazioni di lavaggio [17]. In un tipico impianto di lavaggio con solvente a freddo, in caso di contaminanti difficili da trattare, è possibile eseguire una prima fase di pulizia manualmente a spruzzo, e una seconda con immersione in vasca [17]. Per migliorare l'efficienza della seconda fase di pulizia in vasca

l'impianto può essere dotato di un sistema di ugelli che iniettano aria compressa, che mette in agitazione il fluido.

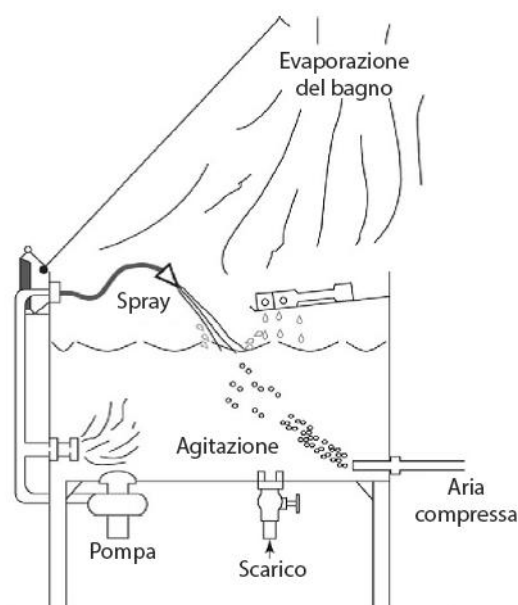


Figura 2.4: sistema di lavaggio con solvente a freddo (Immagine estratta da *Essentials of Coating, Painting, and Lining for the Oil, Gas, and Petrochemical Industries*, by, A. Bahadori, 2016 Elsevier Inc)

Lavaggio con solventi emulsionabili [17]

Questo tipo di lavaggio è particolarmente indicato quando i requisiti di pulizia richiesti al componente da trattare permettono di tollerare la presenza di tracce residue di soluzione detergente e piccole quantità di contaminante. A differenza dei due processi di pulizia sopra esposti, l'utilizzo di solventi emulsionanti porta ad un'efficacia di sgrassaggio inferiore rispetto ai solventi idrocarburici e a quelli clorurati. Sulla base della loro stabilità le emulsioni vengono classificate in tre gruppi: instabili, stabili e bifase [17]. Le prime, all'interno della famiglia delle emulsioni, sono quelle caratterizzate dalla migliore efficienza di sgrassaggio, e sono adatte alla rimozione di olio e grassi derivati dai processi di estrusione e stampaggio. Rispetto alle prime le emulsioni stabili, che ben si prestano ad applicazioni spray e ad immersione, possiedono una bassa efficienza di sgrassaggio, cosa

che le rende inadatte alla rimozione di sporco e contaminanti ostinati. Infine, vi sono le emulsioni bifase, comunemente utilizzate per rimuovere i terreni di idrocarburi più difficili, come i composti di rasatura e oli ossidati. Questi agenti sgrassanti sono in grado di fornire un maggior grado di pulizia rispetto a quello che può essere ottenuto con le emulsioni stabili o instabili.

Lavaggio con detergenti alcalini [17, 18]

Questa tecnica di lavaggio è relativa all'utilizzo di composti sgrassanti contenenti alcali, materiali organici, o una miscela di entrambi, utilizzati per la rimozione di olii, grassi e polvere da un semplice manufatto o da un assieme costituito da superfici facilmente accessibili. I detergenti alcalini hanno il vantaggio di poter essere utilizzati, rispetto agli altri tipi di solventi, per la rimozione di saponi e sali. L'azione di pulizia è basata sul potere emulsionante e saponificante degli alcali acquosi [17]. L'applicazione di detergenti e saponi alcalini avviene comunemente attraverso lavaggi ad immersione in vasca/vasca ad ultrasuoni, oppure per mezzo di getti combinati di soluzione allo stato liquido e allo stato vapore.

Sgrassaggio a vapore [17]

Lo sgrassaggio a vapore è un sistema di pulitura delle superfici che prevede l'uso di una soluzione detergente riscaldata fino al suo punto di evaporazione.

Questo metodo utilizza un getto di vapore ad alta pressione per la pulizia in situ di macchinari o assiami difficilmente trasportabili nelle apposite stazioni di lavaggio. Il meccanismo di detersione del vapore permette l'uso di basse concentrazioni di detergente, diversamente da quanto avviene nei processi di lavaggio ad immersione. Per incrementare il grado di pulizia finale è possibile utilizzare il sistema in una modalità combinata liquido/vapore; in questo caso all'azione sgrassante del getto di vapore viene associato un getto liquido, indirizzato sul pezzo da lavare, ad alta pressione.

In generale si può dire che le procedure e i sistemi di pulizia sono svariati, e dipendono dal numero dei pezzi, dalle dimensioni degli stessi e dal tipo di sporco che si intende

rimuovere; per un elevato numero di pezzi di piccole dimensioni si impiegano sistemi di lavaggio in automatico su nastro trasportatore con prodotti specifici per il tipo di sporco. Per strutture di grandi dimensioni gli impianti di lavaggio possono richiedere un cantiere intero.

Oltre al processo di lavaggio, che si esegue su qualsiasi tipologia di substrato, ed è necessario per garantire la completa rimozione di possibili contaminati presenti sulla superficie, la maggior parte dei manufatti viene sottoposta ad un ulteriore processo di pretrattamento chimico. In questo caso il trattamento è scelto in funzione della tipologia di materiale del substrato e di quella del successivo rivestimento da applicare.

Fosfatazione alcalina [12, 18]

La fosfatazione è un'operazione di grande importanza pratica all'interno dei processi di pretrattamento delle superfici metalliche. Si tratta di un processo di conversione chimica applicabile su diversi substrati metallici e caratterizzato dalla reazione tra acido fosforico e la superficie metallica in questione. La fosfatazione è finalizzata a formare uno strato metallico, (in genere ferro) di fosfati misti, fortemente aderente al substrato. Lo strato metallico agisce come protettivo qualora lo strato inorganico o di materiale verniciante vada a lesionarsi, garantendo la presenza del fosfato (inibitore) e inibendo la formazione di focolai corrosivi. Inoltre, il layer protettivo rappresenta un ideale substrato per l'adesione di pitture e vernici. Il processo viene eseguito immergendo il pezzo metallico da fosfatare in un bagno, a pH variabile tra 4-6, caratterizzato da acido fosforico libero, fosfati acidi alcalini e piccole quantità di additivi [18]. Il processo di fosfatazione permette di depositare sulla superficie del materiale ferroso un sottile strato di ferro bivalente di spessore compreso tra 0,1 e 0,6 μm . Il processo di fosfatazione può essere integrato con una fase di sgrassaggio mediante l'utilizzo di additivi tensioattivi aggiunti direttamente alla soluzione fosfatante, permettendo così di poter pulire e fosfatare in un unico trattamento la superficie. Il processo è versatile, in quanto il contatto tra soluzione sgrassante e superficie metallica può avvenire sia mediante un impianto di deposizione a spruzzo che tramite l'utilizzo di vasche ad immersione, permettendo così l'utilizzo

dell'impianto per le più svariate forme geometriche da trattare e la deposizione della soluzione foto-sgrassante anche in sezioni del componente difficili da raggiungere. La tecnologia, che verrà impiegata nella preparazione dei supporti metallici oggetti di studio delle seguenti trattazioni, presenta numerosi vantaggi applicativi, che fanno sì che il trattamento sia largamente usato nella pratica industriale, nella preparazione di substrati metallici destinati alla verniciatura. In particolare l'applicazione dello strato di ferro permette di:

- aumentare l'adesione del successivo strato verniciante, migliorando inoltre la resistenza alla piegatura alla verniciatura e agli urti.;
- prevenire lo sviluppo di fenomeni corrosivi in caso di collasso del rivestimento;
- impartire una buona resistenza alla ri-ossidazione durante l'asciugatura all'aria, proprietà di grande valore tecnologico nella pratica industriale, dove i tempi morti di trasferimento sono significativi;

inoltre la tecnologia è:

- versatile e può essere applicata sulle geometrie più disparate mediante applicazione a spruzzo o ad immersione;
- economica in termini costi di impianto, mano d'opera, consumi e costi ambientali.

Un ciclo standard di fosfatazione amorfa può essere costituito di seguenti step [12]:

- fase di sgrassaggio e fosfatazione a 50-50°C per 1-4 minuti;
- risciacquo a freddo;
- un'ulteriore fase di passivazione;
- eventuale fase di essiccazione in forno.

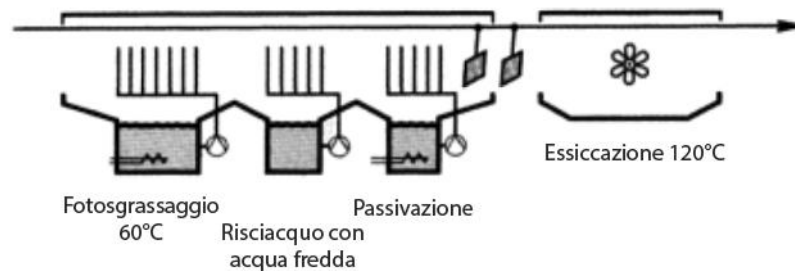


Figura 2.5: ciclo di fosfatazione amorfa (Immagine estratta da Manuale di trattamenti e finiture, P. Paracchini, 2003, Tecniche Nuove)

Il rivestimento che si forma sull'acciaio a seguito del trattamento di fosfatazione alcalino è costituito da uno strato limite di diversi fosfati di ferro, sia bivalente che trivalente, e, in misura minore da ossido di ferro. La formazione dello strato protettivo ha origine dall'attacco acido della superficie con la dissoluzione del ferro e lo sviluppo di H_2 a spese degli H^+ , e con la conseguente formazione dello strato di fosfato di ferro. Nel caso di superfici non ferrose, come zinco e alluminio, la superficie protettiva che si forma è costituita da fosfati relativi. L'abilità dello strato fosfatato di resistere agli attacchi chimici è strettamente legata al suo spessore e al tipo di soluzione utilizzata nel trattamento di fosfatazione.

Sabbiatura [19-22]

Prima di iniziare qualsiasi procedimento di verniciatura è essenziale che la superficie del supporto sia adeguatamente preparata affinché lo strato di rivestimento possa avere una buona aderenza e quindi svolgere un'efficace azione protettiva.

Tra tutti i trattamenti riportati in tabella 2.1 tra i più comuni, in virtù della facilità del processo e dell'applicabilità a vari tipologie di materiale, è senza dubbio la sabbiatura; si tratta infatti, di un procedimento attraverso il quale il provino viene investito da una corrente di abrasivo di diametro micrometrico a pressione controllata che, andando ad impattare con elevata velocità contro la superficie dello stesso, ne modifica la rugosità superficiale. Il processo che risulta molto efficace nella rimozione degli ossidi superficiali,

ha il principale scopo di variare la morfologia del substrato. L'effetto diretto di una superficie più rugosa è l'aumento dell'area superficiale del substrato, che si traduce nel miglioramento dell'adesione interfacciale del rivestimento. I meccanismi alla base dell'aumento dell'adesione interfacciale dati dal processo di sabbiatura sono connessi a fenomeni di tipo fisico e chimico. Il numero di interazioni atomiche e molecolari che il rivestimento è in grado di creare con il substrato dipende infatti dall'area effettiva di contatto tra i due; questo spiega perché la sabbiatura e quindi il conseguente aumento dell'area superficiale influenza in maniera così ingente l'adesione del rivestimento. Dal punto di vista fisico la presenza di un'augmentata rugosità superficiale, e quindi di picchi e valli più pronunciate, agisce aumentando l'ancoraggio meccanico che il rivestimento presenta nei riguardi del substrato [19] [20]. L'effetto collaterale, dato dall'applicazione del processo di sabbiatura è relativo al tempo morto di attesa del campione prima della successiva fase di verniciatura. La rimozione meccanica dei contaminanti, e il rispristino di uno strato di metallo vergine attiva la superficie, rendendola più pronta a reagire con l'ossigeno e l'umidità dell'aria, innescando così fenomeni ossidativi. Per tale ragione la verniciatura delle superfici sabbiate deve avvenire entro brevissimo tempo, onde evitare la ricomparsa di fenomeni ossidativi. La sabbiatura si classifica a seconda del tipo di vettore usato per proiettare l'abrasivo in:

1. sabbiatura pneumatica;
2. sabbiatura idraulica;
3. sabbiatura meccanica centrifuga.

La sabbiatura pneumatica utilizza un getto di aria compressa per direzionare le particelle sulla superficie da trattare. Questo tipo di sabbiatura può avvenire a secco o ad umido,. Il processo ad umido prevede l'utilizzo di getto d'acqua introdotto nella corrente costituita dall'abrasivo e aria (l'aggiunta di acqua può essere fatta in corrispondenza dell'ugello oppure nel tubo di sabbiatura prima dell'ugello). Si tratta di una soluzione utilizzata quando si lavora in un'area dove sono presenti gas o liquidi infiammabili, che possono essere potenzialmente pericolosi a causa di possibili scintille provocate dall'impatto del materiale abrasivo sul pezzo da lavorare. La sabbiatura idraulica utilizza un getto di acqua

come unico vettore per il veicolo del media abrasivo. Controllando la pressione del getto d'acqua è possibile variare la severità del processo; in questo modo è possibile agire in maniera specifica sulla rimozione di una particolare sostanza senza compromettere l'integrità del resto della superficie. L'ultima modalità di sabbiatura utilizzata, è chiamata meccanica centrifuga perché richiede l'utilizzo di turbine centrifughe. Le particelle di abrasivo sono scagliate sul pezzo mediante l'energia cinetica impressagli dal rotore della turbina centrifuga [21]. Il processo negli ultimi anni ha avuto una rapida diffusione, dovuta all'elevata resa, e al basso impiego di manodopera richiesto [22].

Lappatura [23]

La lappatura è un'operazione di finitura abrasiva finale che produce estrema precisione dimensionale, corregge le piccole imperfezioni di forma, affina la finitura superficiale e produce stretta corrispondenza tra le superfici di accoppiamento. Il processo è basato su un meccanismo di asportazione abrasiva, ottenuto per mezzo di carte abrasive a granulometria variabile. La lappatura viene utilizzata per:

- rimozione di piccole quantità di materiale dalla superficie degli utensili;
- eliminazione di piccoli difetti o cricche superficiali lasciate da operazioni precedenti;
- eliminazione di piccole distorsioni geometriche.

A seconda del numero di pezzi da trattare l'operazione può essere eseguita manualmente oppure in maniera automatica.

2.2 I processi di deposizione

Un ciclo di rivestimento è costituito da un insieme di operazioni sequenziali, che vanno dalla preparazione del substrato alla finitura. In genere comprende l'applicazione di diversi strati di vernice, ciascuno dei quali esegue una funzione specifica. Per migliorare l'adesione del rivestimento alla superficie si può utilizzare uno strato di primer. Il prodotto, che solitamente viene applicato con spessori molto sottili, ed elevati rapporti di diluizione deve presentare una forte affinità col substrato da verniciare, e contemporaneamente con lo strato di vernice. Esso funge da ponte tra lo strato più esterno e il substrato, assicurando un elevato grado di adesione della resina, caratteristica fondamentale per la realizzazione di un rivestimento duraturo. Lo strato più esterno, chiamato "top coat", deve soddisfare i requisiti di resistenza meccanica e inerzia chimica richiesti dal supporto; di solito è costituito da un alto valore di Tg, un elevato di durezza e un elevato grado di reticolazione. Il top coat, essendo lo strato più esterno, oltre ai requisiti di resistenza meccanica e chimica può svolgere specifiche funzionalità, in funzione dello scopo per il quale è stato progettato. In alcuni casi tra il "top coat" e il primer è possibile trovare uno strato intermedio. Esso può essere aggiunto per conferire particolari proprietà al rivestimento, oppure per livellare la superficie del substrato. Nelle applicazioni che richiedono l'utilizzo di layer intermedio, particolare attenzione deve essere posta alla compatibilità di quest'ultimo con le matrici polimeriche dei due strati adiacenti. Solo in questo modo l'utilizzo di un sistema a strati non dà origine a discontinuità fisiche e chimiche nella matrice, che potrebbero compromettere la durabilità e l'integrità del rivestimento globale risultante.

2.2.1 La verniciatura in polvere

In questa sezione verranno trattati i processi di verniciatura che interessano i prodotti verniciati in polvere, Si tratta di resine che rispetto al prodotto liquido presentano il vantaggio di poter essere applicati senza l'utilizzo di composti volatili e che quindi sono

favoriti dal punto di vista della compatibilità ambientale. Inoltre le tecniche di verniciatura in polvere permettono il recupero della polvere non utilizzata durante il processo, che può essere nuovamente utilizzata per la verniciatura dei pezzi successivi.

Verniciatura a letto fluido [12, 24, 25]

La verniciatura a letto fluido è il metodo di produzione più utilizzato nella realizzazione di rivestimenti a base di vernici in polvere, che come abbiamo precedentemente detto presentano il notevole vantaggio, rispetto alle vernici liquide, di poter essere applicate a secco. Tale tecnologia nasce e si sviluppa nel panorama industriale come tecnica di lavaggio dei pezzi a geometria complessa, tuttavia in virtù dei bassi costi operativi e dell'elevata produttività che la caratterizzano, viene presto adoperata nei trattamenti di finitura e nel processo di verniciatura dei polimeri in polvere. Il principio di funzionamento del sistema è basato sull'immersione del pezzo, precedentemente preriscaldato, in una nuvola di particelle di polimero, dove esse, a contatto con il pezzo caldo rammolliscono dopo aver aderito al supporto. Diversamente la tecnica può essere utilizzata anche sfruttando l'utilizzo di un primer che agisce come collante tra la superficie metallica e le particelle di polimero, e utilizzando poi una fase post riscaldamento per portare a fusione le particelle di termoplastico e ottenere la formazione di uno strato continuo.

A livello strutturale il contenitore di un letto fluido è costituito da due parti, una parte superiore, aperta, per permettere l'immissione dei pezzi l'immagazzinamento della polvere verniciante e la sua fluidizzazione, e una parte inferiore, separata da un setto poroso attraverso il quale passa l'aria necessaria a mantenere in sospensione la polvere. Le particelle di polimero sono mantenute in sospensione da un flusso d'aria alimentato da una soffiante, mentre il pezzo viene immerso nella nuvola di polimero. La forma e lo spessore e la porosità della membrana porosa devono essere accuratamente progettate in modo, da assicurare e mantenere la completa e uniforme fluidizzazione di tutte le parti del letto. Analogamente il dimensionamento della soffiante deve essere tale da assicurare, tenendo conto delle perdite di carico, che si raggiungano le condizioni ottimali

di fluidizzazione del polimero. Un importante aspetto della giusta fluidizzazione della polvere verniciante è relativo alla qualità dell'aria compressa introdotta nel setto poroso. La presenza di acqua, olio, o qualsiasi altro tipo di contaminante può portare al bloccaggio o alla possibile rottura della membrana porosa, nonché alla contaminazione della polvere verniciante e al conseguente effetto sulla qualità della verniciatura [24] [25].

La difficoltà principale di questo tipo di tecnologia riguarda il controllo degli spessori del materiale da verniciare, solitamente molto alti, di almeno 0,25.-0,76 mm; dall'altra parte il processo ben si adatta sia alla verniciatura dei polimeri termoplastici, che a quella dei termoindurenti, permettendo di ottenere un layer continuo e uniforme lavorando in completa assenza di solventi.

Per ottenere una buona applicazione del rivestimento con il sistema a letto fluido bisogna tenere in considerazione alcune variabili del processo:

- caratteristiche del tipo di polvere (il punto di fusione del polimero utilizzato, la sua granulometria e la sua densità);
- le caratteristiche del pezzo da rivestire (tipo di materiale da verniciare, capacità termica, spessore);
- le caratteristiche di fluidizzazione (potenza della soffiante, livello di carica della polvere).

Verniciatura a letto fluido elettrostatico [12]

La verniciatura a letto fluido elettrostatico prevede uno schema di funzionamento simile a quello di un convenzionale letto fluido. Come tutti i sistemi di deposizione elettrostatica la tecnica è basata sull'interazione elettrostatica tra cariche di segno opposto delle particelle di polimero verniciante e pezzo da rivestire. Un generatore ad alta tensione carica elettrostaticamente le particelle di polimero, mentre il pezzo da rivestire è collegato con la terra. In questo modo la polvere verniciante, spinta anche dalle forze meccaniche del getto di aria compressa, si deposita sul pezzo da verniciare.

A differenza di un tradizionale letto fluido la tecnica richiede un minore quantitativo di aria per ottenere la fluidizzazione della polvere, in quanto il meccanismo di repulsione elettrostatica tra le particelle caricate con lo stesso segno ne previene l'impacchettamento favorendo inoltre una distribuzione omogenea delle stesse nello spazio.

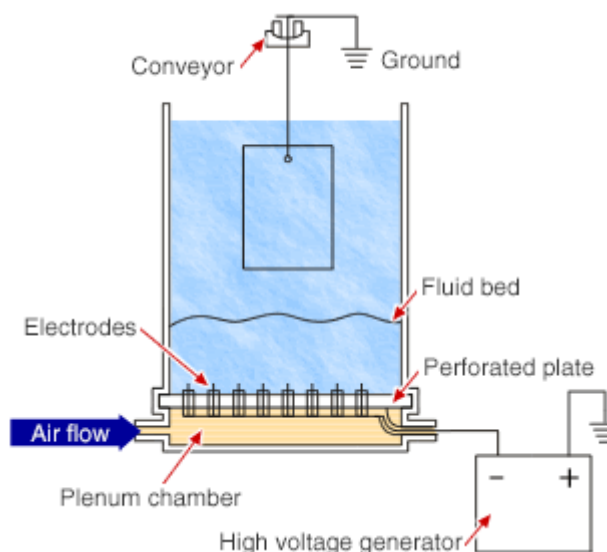


Figura 2.6: schema di un letto fluido elettrostatico (Immagine estratta da *Surface Finishing Tutorial, Powder Painting* disponibile su <http://www.misumi-techcentral.com/tt/en/surface/2014/06/187-powder-painting-air-electrostatic-fluidized-bed-coating-method.html>)

Verniciatura elettrostatica a spruzzo [12, 26, 27]

Il processo di deposizione è basato sul principio dell'attrazione elettrostatica tra cariche di segno opposto. La polvere, caricata negativamente viene depositata sul pezzo da rivestire a sua volta collegato a terra.

Una volta ottenuto uno strato omogeneo e continuo di polvere i pezzi ricoperti di polimero vengono trasportati in forno in modo da far fondere la polvere e ottenere un rivestimento liscio e omogeneo. Ad oggi in virtù della sua elevata versatilità il sistema a

spruzzo elettrostatico viene adoperato nella quasi totalità degli impianti di verniciatura in polvere. Per la deposizione delle polveri vengono utilizzati due tipologie principali di pistola elettrostatica:

- pistola elettrostatica triboelettrica;
- pistola elettrostatica effetto corona.

Pistola elettrostatica triboelettrica

La verniciatura triboelettrica è basata sulla produzione di cariche elettriche, che avviene a causa dello strofinio delle particelle di polvere del materiale del rivestimento e la canna della pistola rivestita in teflon. Dopo il lungo percorso attraverso la canna, le particelle sono abbastanza cariche e pronte per andare a depositarsi sul materiale da rivestire.

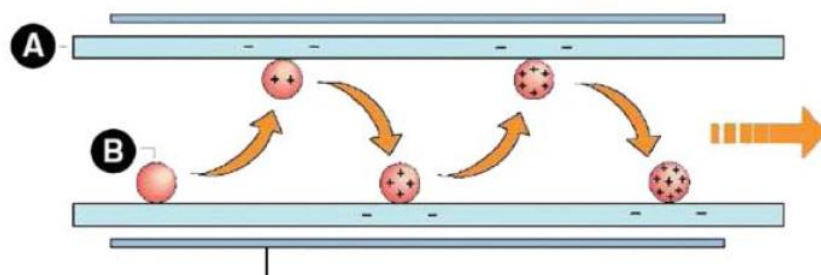


Figura 2.7: pistola elettrostatica triboelettrica (Immagine estratta da F. Rinaldi, Sistema automatico di distribuzione ottimizzata di polvere per verniciatura. Tesi di Laurea 2011, Politecnico di Milano)

Il vantaggio principale connesso con questo tipo di tecnologia riguarda la possibilità di evitare il fenomeno connesso con la gabbia di Faraday, che rende difficile la verniciatura di pezzi caratterizzati da particolari geometrie con il sistema di verniciatura con pistola elettrostatica ad effetto corona. Di contro bisogna tenere in conto il fenomeno di usura della canna, che va quindi sostituita con una certa regolarità, nonché la difficoltà di caricare sufficientemente le particelle di polimero in modo da garantire che esse restino ancorate al pezzo durante il suo trasporto dalla cabina di verniciatura al forno di reticolazione. La maggiore limitazione connessa con l'uso del sistema elettrostatico triboelettrico riguarda però la bassa capacità produttiva dell'impianto (100 m / min per la

classica verniciatura, contro i 15 m / min per il sistema in esame). Considerando le forze che intervengono nel processo di deposizione possiamo dire che vi è una forza aerodinamica dovuta alla corrente di aria che funge da veicolo per il trasporto delle particelle, e la forza elettromagnetica necessaria per garantire l'attrazione delle particelle sul pezzo da verniciare. In virtù di questa considerazione è possibile dire che il problema della produttività resta un limite difficilmente sormontabile, in quanto non è possibile infatti aumentare le forze aerodinamiche del processo oltre quelle elettromagnetiche.

Verniciatura effetto corona

Il sistema di verniciatura a effetto corona è basato sulla generazione di un campo elettromagnetico per mezzo di una pistola che funge da elettrodo negativo. Nel sistema di verniciatura in esame la pistola è alimentata con un generatore ad alta tensione, mentre il pezzo da rivestire viene collegato elettricamente a terra. Le particelle di polimero che passano attraverso il campo elettromagnetico generato dalla pistola si caricano a loro volta negativamente e vengono attratte dal pezzo che è caricato positivamente. Il sistema è caratterizzato da forze elettrostatiche più forti rispetto a quelle del sistema triboelettrico, e per questo riesce a garantire una migliore dispersione della vernice.

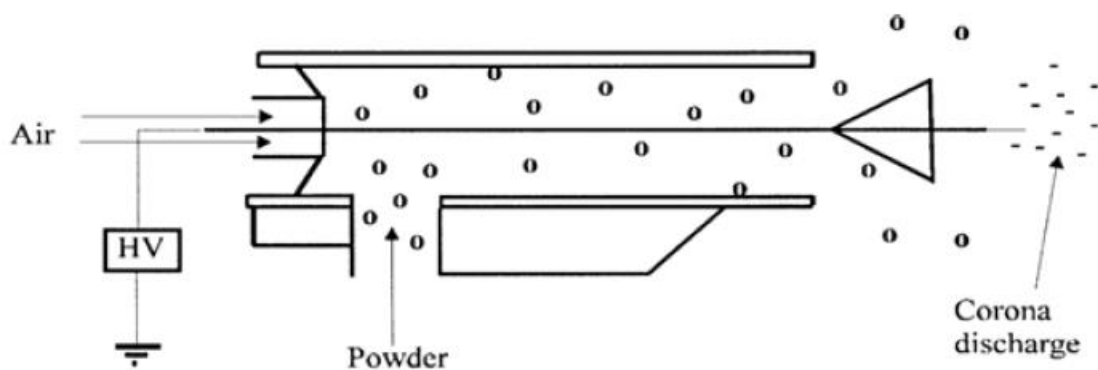


Figura 2.8: rappresentazione di una pistola elettrostatica effetto corona (Immagine estratta da F. Rinaldi, Sistema automatico di distribuzione ottimizzata di polvere per verniciatura. Tesi di Laurea 2011, Politecnico di Milano)

L'aspetto critico delle pistole elettrostatiche a effetto corona riguarda la difficoltà di riuscire a verniciare oggetti costituiti da cavità profonde, per le quali, in virtù dell'effetto Faraday, è necessario ricorrere all'utilizzo di pistole elettrostatiche triboelettriche.

Deposizione elettrostatica a fiamma [12]

Il processo di deposizione in esame utilizza come veicolo di trasporto delle particelle un flusso d'aria, ma a differenza di quanto visto nella tecnologia di deposizione elettrostatica classica, le particelle di polimero sono riscaldate per mezzo di una pistola alimentata con una fiamma di propano. In questo modo, le particelle di vernice, fuse per mezzo della fiamma di propano, vengono sparate ad alta velocità sul pezzo da verniciare, in modo da depositarsi sul pezzo e formare lo strato di rivestimento. Uno degli aspetti più rilevanti di questo tipo di tecnologia è il fatto che il metodo permette l'applicazione della vernice su tutti i tipi di substrato, in quanto non necessita di un ulteriore riscaldamento per garantire la formazione del film. Per la buona riuscita del processo di verniciatura è necessario scegliere in modo accurato il range di granulometria delle particelle di vernice utilizzate. Una distribuzione non omogenea delle dimensioni delle particelle di polimero comprometterebbe la buona riuscita del processo, in quanto per portare a fusione le particelle più grandi si potrebbe incorrere nella degradazione di quelle più piccole.

2.2.2 Tecnologie di deposizione delle vernici liquide

Verniciatura ad immersione [12]

Si tratta di una tecnica che consiste nell'immergere completamente il manufatto all'interno di una vasca contenente il prodotto da applicare in forma liquida; all'uscita della vasca i componenti vengono condotti in un forno a temperatura controllata dove avviene la reticolazione dello strato di rivestimento.

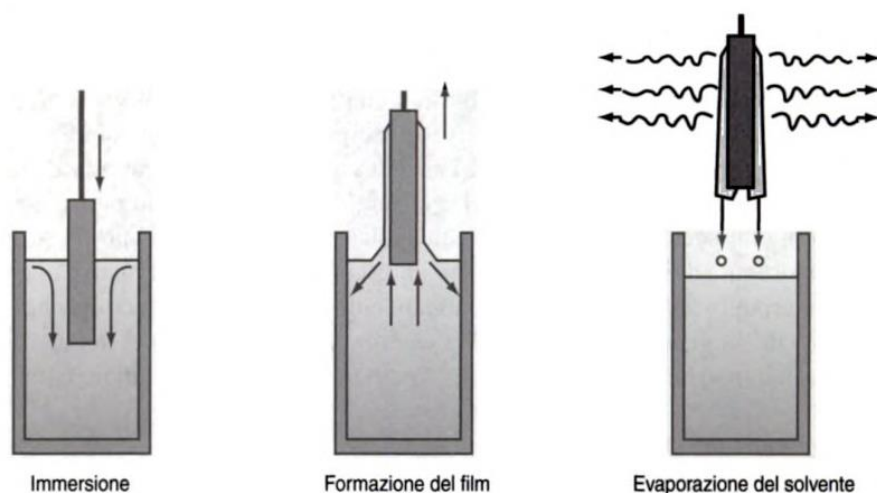


Figura 2.9: schematizzazione della verniciatura ad immersione (Immagine estratta da Manuale di trattamenti e finiture, P. Paracchini, 2003, Tecniche Nuove)

Il processo viene utilizzato quasi esclusivamente negli impianti industriali in serie e permette di avere una maggiore versatilità di verniciatura in quanto l'impianto non deve essere progettato in funzione dello specifico componente da verniciare; inoltre garantisce la ricopertura anche delle geometrie più difficili; si possono verniciare pezzi di dimensioni e forme diverse, raggiungendo anche parti interne del componente difficilmente verniciabili con gli altri processi, come nel caso di parti interne di tubi o radiatori.

Durante il processo di verniciatura il bagno è soggetto ad una costante ed omogenea agitazione, tramite una serie di rampe ad ugelli appositamente orientati; la conformazione della vasca e l'inclinazione in entrata e in uscita dei pezzi da trattare sono

accuratamente studiate per assicurare il minor consumo di vernice necessario per una copertura omogenea delle superfici da verniciare. A livello operativo lo spessore finale del manufatto è regolato da parametri relativi al bagno verniciante, quali la densità, a viscosità del fluido e la tensione superficiale, nonché dai parametri di processo come la velocità di immersione ed estrazione.

Deposizione elettrostatica per immersione [28, 29]

E' un sistema di verniciatura ad immersione con corrente elettrica continua. Il film depositato conferisce ai manufatti elevate caratteristiche anticorrosive, prolungando nel tempo la conservazione anche di tutte le parti che non sono raggiungibili con un sistema tradizionale a spruzzo (scatolati, piegature profonde, accoppiamenti tra lamiere). Il procedimento consiste nell'immettere i pezzi, collegati ad un polo negativo di un generatore elettrico, in una vasca in cui vi sono degli elettrodi collegati al polo positivo, esiste tuttavia anche una configurazione ad elettrodi invertiti. All'interno della vasca vi è un bagno in cui è disciolta la miscela da depositare (resina, pigmento, solvente), che a causa dei fenomeni elettrochimici si deposita sul pezzo da verniciare. Il sistema viene utilizzato principalmente nella produzione di massa delle autovetture, dei furgoni e dei telai per motociclette. Il limite di tale tecnologia è dovuto all'elevato costo degli impianti.

Verniciatura a spruzzo

La metodologia spray è la metodologia di verniciatura più diffusa, sia nei sistemi industriali che nelle applicazioni da laboratorio. Lo sviluppo di questo tipo di deposizione ha dato origine a diversi tipi di tecniche (pneumatica, alta pressione, mista, etc.) il cui utilizzo è strettamente connesso a variabili economiche, quali l'efficienza del rivestimento, la forma e la dimensione dell'oggetto, nonché l'utilizzo finale del prodotto. Il principio comune delle diverse modalità di applicazione a spruzzo è la deposizione delle particelle di vernice liquida sul mezzo da rivestire, in alcuni casi per mezzo di un veicolo di deposizione, in altri mediante la semplice atomizzazione della vernice. Il principale svantaggio della deposizione spray è legato alla notevole quantità di prodotto che viene disperso in aria durante la verniciatura (overspray), limitando così fortemente l'efficienza

di processo. Le cause di questa perdita di efficienza sono in parte legate alla natura stessa del processo, ma possono essere significativamente ridotte andando ad ottimizzare i parametri di processo (portata di alimentazione dell'aria, caratteristiche reologiche della vernice, distanza di stand-off).

Sistemi pneumatici [12, 30-33]

Sono chiamati pneumatici quei sistemi che utilizzano atomizzazione tramite aria. Sono i più diffusi in ambito industriale all'interno degli impianti di verniciatura e prevedono l'utilizzo di aerografi che sono collegati, mediante un canale di aspirazione, all'aria compressa ed a un sistema di pescaggio della miscela da depositare. Il processo di deposizione tramite sistemi pneumatici può essere effettuato anche manualmente mediante l'utilizzo di piccoli aerografi dotati di coppe di pescaggio della vernice.

I sistemi convenzionali di deposizione spray utilizzano una pistola pneumatica all'interno della quale vi è un condotto che permette la miscelazione dell'aria compressa e della vernice liquida. Il materiale del rivestimento e l'aria compressa sono quindi miscelati insieme all'interno della pistola fino all'ugello, dove l'aria compressa, in virtù di una depressione presente all'interno del condotto, accelera fino a quando raggiunge la pressione atmosferica. La differenza di velocità tra l'aria compressa e la vernice liquida atomizza le particelle di vernice che sono così trascinate sul pezzo da rivestire. Tuttavia, quando lo spray ad alta velocità colpisce il pezzo, esso tende a rimbalzare, generando il tipico fenomeno noto come overspray.

Per l'applicazione spray con sistema pneumatico il problema dell'overspray è molto sentito, in quanto si arriva a perdite di materiale verniciante prossime al 50 %, con i relativi problemi riguardanti le emissioni di materiale volatile che ne conseguono; vi è inoltre da considerare la bassa viscosità della miscela, e quindi l'elevata presenza del contenuto in solvente, necessario per assicurare una reologia idonea al processo di verniciatura, con il conseguente problema di smaltimento dei vapori di solvente nell'ambiente di verniciatura.

La tecnica, caratterizzata dall'elevata semplicità, permette di ottenere una verniciatura omogenea e di buona qualità anche su manufatti di forma complessa.

In ambito industriale la verniciatura spray avviene mediante l'ausilio di vere e proprie cabine di verniciatura in cui transita il componente che deve essere verniciato. La cabina di verniciatura si compone di una struttura in pannelli isolanti coibentati lisci che garantiscono una facile pulizia interna. Su un lato della cabina è posta la parete aspirante, costituita da un'unità di filtraggio e da un'unità di ventilazione.

All'interno della cabina il processo di rivestimento può avvenire manualmente mediante operatore oppure tramite un sistema di ugelli che posti in un'opportuna posizione sono regolati con valori ottimizzati di apertura e pressione riescono a rivestire il componente rispettando le specifiche di qualità desiderate. Di contro presenta lo svantaggio di un notevole spreco del materiale (overspray) e della bassa viscosità della miscela, quindi elevata presenza del contenuto in solvente, con il conseguente problema di smaltimento dei vapori di solvente nell'ambiente di verniciatura.

Sistemi di deposizione Airless [12, 30-33]

I sistemi airless impiegano un'apparecchiatura che non necessita di aria per nebulizzare la vernice; essi sono basati sull'improvvisa espansione della vernice che attraversa un piccolo orifizio dopo aver subito una compressione spinta per mezzo di un pompa a pressione. L'atomizzazione del flusso all'uscita dell'ugello dipende dalla pressione della pompa e dalla tipologia di ugello. Come abbiamo detto, il sistema non ha bisogno di aria per l'atomizzazione della vernice permettendo così di ridurre notevolmente l'overspray che rappresenta un notevole spreco di prodotto verniciante all'interno degli impianti produttivi; tali sistemi permettono di raggiungere un'efficienza di verniciatura pari all'80%. La peculiarità della verniciatura airless è quella di fornire portate elevate; per tale ragione non è raccomandata per operazioni di finitura; per evitare difetti di colatura la tecnica necessita di un prodotto verniciante ad alta densità. Inoltre la verniciatura con il sistema airless non permette di variare la geometria dello spruzzo, essendo vincolata da un ugello di geometria definita; la capacità dell'operatore è fondamentale nella riuscita di

un buon manufatto in particolare nella scelta dei parametri di verniciatura relativi alla pressione di atomizzazione .

Sistemi di deposizione Airmix [12, 30-33]

Questa tecnica è considerata un ibrido tra il sistema Airless e quello pneumatico. A differenza di quanto avviene nei sistemi pneumatici l'aggiunta dell'aria avviene poco prima del punto di polverizzazione, ottenendo così una finitura di qualità comparabile a quella degli aerografi pneumatici, ma limitando rispetto a questi notevolmente lo spreco di vernice. Rispetto ai sistemi airless la deposizione Airmix permette di depositare spessori di vernice estremamente più piccoli, per cui si presta bene ad operazioni di finitura.

Sistemi ad alto volume /bassa pressione (HVLP) [12, 30-33]

Il sistema di spruzzatura HVLP rappresenta l'evoluzione più recente, per quel che riguarda i sistemi di applicazione della vernice liquida. Sviluppato per contenere i consumi e ridurre l'over-spray il concetto di questo innovativo sistema di verniciatura si basa su due aspetti fondamentali: 1)alto volume d'aria; 2)bassa pressione di utilizzo. Rispetto ai sistemi di spruzzatura tradizionale la vernice viene atomizzata con una pressione più bassa e con una polverizzazione più fine. Le comuni pistole lavorano ad una pressione di 3-5 bar, mentre la pressione delle pistole HVLP assume valori tra 0,2 e 0,5 bar. I principali vantaggi della verniciatura con metodo HVLP rispetto al sistema nebulizzato sono:

- l'efficienza di trasferimento della vernice è superiore al 65 % ;
- un risparmio nel consumo di vernice pari al 30-35 %;
- elevata polverizzazione della vernice.

Grazie al nuovo e particolare modo di atomizzare la vernice, con il sistema HVLP è possibile ottenere un'elevata qualità dell'atomizzazione della vernice; inoltre, la distribuzione dell'aria all'interno della pistola (sia automatica che manuale) rende efficace la spaccatura del prodotto spruzzato anche a basse pressioni evitando un eccessivo over-spray rispetto ai sistemi di spruzzatura convenzionale. Il principale svantaggio dei sistemi

HVLP è relativo all'utilizzo dell'impianto manuale; la finitura superficiale dei manufatti ottenuti con tale tecnologia è strettamente legata all'abilità e all'esperienza tecnico/pratica dell'operatore.

Verniciatura con racla [12, 30-33]

Del seguente processo di verniciatura verrà eseguita solo una breve descrizione, in quanto tale metodologia non viene adoperata in ambito industriale, ma solo nelle produzioni di piccoli campioni, di geometria piana, utilizzati per prove di laboratorio. Il processo consiste nella deposizione del film mediante l'utilizzo di un applicatore movimentato su una guida, che nel suo movimento distribuisce in maniera uniforme ed omogenea il film liquido sulla superficie da rivestire. La possibilità di regolare i parametri del processo di deposizione, quali spessore del film e velocità di deposizione permettono di limitare i difetti di riproducibilità dovuti all'applicazione manuale.

2.3 Il processo di cura e reticolazione [18, 34-37]

La fase di cura o reticolazione rappresenta l'ultimo step nel processo di produzione di un rivestimento. Ad esso sono legate molte delle proprietà del rivestimento, in quanto una reticolazione non adeguata può comprometterne le proprietà. È necessario quindi che i processi di reticolazione o cura avvengano a temperatura e umidità controllata, è che tutto il manufatto sia sottoposto alle stesse condizioni di processo, onde evitare così la generazione di parti del rivestimento differenzialmente reticolate.

Quando la cura non avviene correttamente, (tempo o temperatura insufficienti a raggiungere un certo grado di crosslinking) le proprietà finali del rivestimento possono essere inesorabilmente compromesse; bisogna tener in conto che anche delle condizioni di cura troppo spinte possono pregiudicare la bontà della verniciatura, portando a fenomeni di infragilimento all'interno del materiale e/o ad invecchiamento precoce. Il

processo di cottura non deve essere sottovalutato, in quanto una cattiva cottura può portare a difetti quali:

- insufficiente adesione al substrato;
- insufficiente elasticità per resistere alle sollecitazioni meccaniche;
- insufficiente durezza della superficie;
- invecchiamento, fragilità e distacco prematuri.

Nel linguaggio volgare si usa il termine asciugatura per far riferimento alla reticolazione polimerica. Si tratta di una consuetudine inappropriata, in quanto l'asciugatura coinvolge solo l'evaporazione dei composti volatili (acqua o solventi organici) necessari per conferire la giuste proprietà reologiche al formulazione liquida.

I processi di cura dei rivestimenti possono avvenire secondo due modalità: per via termica oppure mediante fotopolimerizzazione.

Nel caso di rivestimenti il cui meccanismo di reticolazione avviene per via termica la temperatura e il tempo di cura sono parametri fondamentali del processo; essi dipendono dalla formulazione utilizzata, ma anche dalle caratteristiche del manufatto verniciato.

Gli impianti industriali i sistemi di reticolazione termica sono costituiti da enormi forni statici. La maggior parte dei forni utilizza il principio del riscaldamento indiretto dell'aria; essa viene fatta circolare con un fascio tubiero attorno ad un bruciatore. La circolazione dell'aria all'interno del forno avviene quasi sempre dal basso verso l'alto, perché è favorita dal moto ascendente dell'aria calda ed è più facile la distribuzione uniforme della temperatura. Per evitare di compromettere l'integrità del coating la circolazione dell'aria all'interno del forno non deve innescare fenomeni di turbolenza; per tale ragione si utilizzano elevate portate e basse velocità. In ultimo è necessario che il forno assicuri un buon isolamento termico tra ambiente interno e ambiente esterno.

La gamma dei prodotti vernicianti esistenti in commercio fornisce, anche all'interno della stessa famiglia di resine, prodotti adatti a qualsiasi tipo di esigenza, a partire da resine che grazie all'elevata temperatura di cura consentono di ottenere rivestimenti altamente

prestanti, fino a prodotti, bicomponenti, come alcune resine epossidiche, capaci di reticolare anche a temperatura ambiente.

La seconda metodologia di cura (fotoiniziazione) prevede l'utilizzo di una radiazione elettromagnetica come modalità di attivazione del processo di reticolazione. Per innescare i meccanismi di reticolazione si possono usare radiazioni UV con lunghezza d'onda compresa tra 150 e 450 nm oppure radiazioni ottenute con elettroni accelerati con energia compresa tra 150 e 350 KeV. Nel primo caso il meccanismo di polimerizzazione avviene in virtù dell'eccitazione dei fotoiniziatori, mentre nel secondo caso l'energia provoca l'eccitazione delle catene polimeriche senza il bisogno della presenza dei fotoiniziatori. Tra le modalità di radiazione elettromagnetica i sistemi UV sono i più diffusi.

Il processo di reticolazione UV consiste nell'utilizzo di una lampada UV le cui radiazioni sono direzionate sul substrato su cui è applicata una formulazione liquida contenente il fotoiniziatore. Questo, irraggiato dalla luce UV, genera radicali che interagendo coi doppi legami della vernice reticolano la formulazione che da liquida diventa solida. Il fotoiniziatore è primo attore nel processo di cura in quanto da' inizio alla polimerizzazione ed al processo di reticolazione: dopo irraggiamento con luce UV il fotoiniziatore si rompe generando radicali che sono le specie attive che iniziano il processo di reticolazione reagendo con i doppi legami insaturi della vernice.

E' inoltre necessario fare un'importante distinzione tra asciugatura fisica e reticolazione chimica [18]. L'asciugatura fisica è quel processo che si verifica quando il polimero è disciolto all'interno di un solvente. In questo caso la fase di asciugatura prevede l'evaporazione della sostanza volatile (solvente) e la successiva formazione del film solido. Nel caso di asciugatura fisica (Figura 2.10) non vi è la formazione di nuovi legami chimici lungo le varie catene di polimero, ma solo la coalescenza delle singole particelle di vernice.

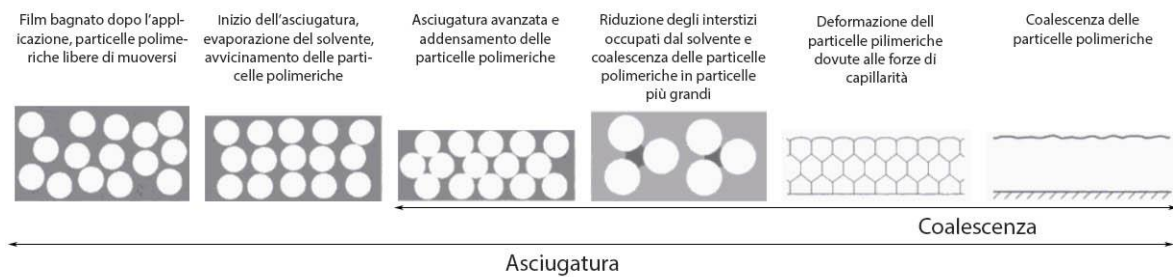


Figura 2.10: processo di asciugatura fisica (Immagine estratta da Paint and Coating Testing Manual by J. V. Koleske, 2012 ASTM International)

I processi di reticolazione chimica prevedono la formazione di un fitto network tridimensionale di molecole di polimero, in cui l'evaporazione del solvente, e la formazione di legami covalenti fra le singole catene polimeriche, portano alla formazione di uno strato omogeneo e continuo di rivestimento.

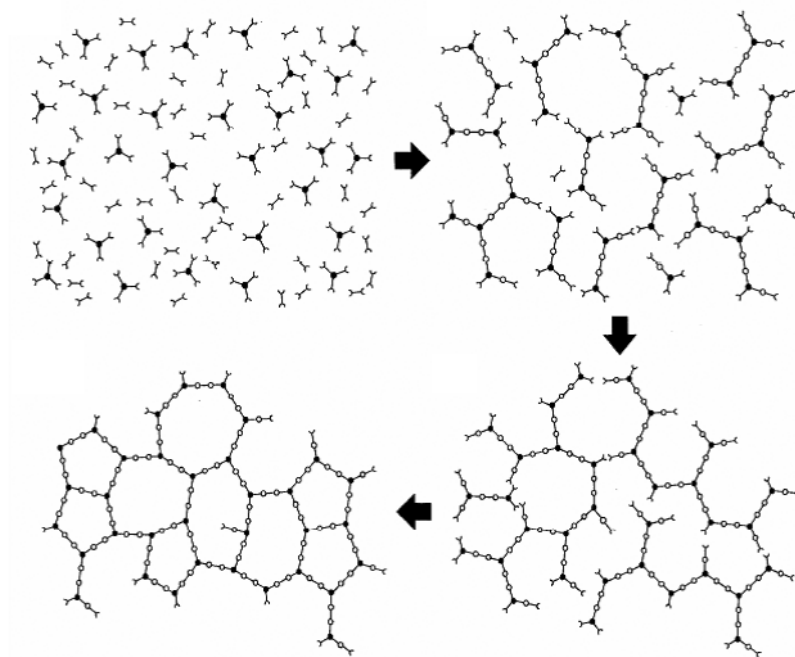


Figura 2.11: processo di reticolazione chimica (Immagine estratta da Paint and Coating Testing Manual by J. V. Koleske, 2012 ASTM International)

2.4 Riferimenti bibliografici

- [1] A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, BASF Handbook on Basics of Coating Technology 2nd Revised Edition, Vincentz Network (2003)
- [2] C. Barbatti, J. Garcia, R. Pitonak, H. Pinto, A. Kostka, A. Di Prinzio, M.H. Staia, A.R. Pyzalla, Influence of micro-blasting on the microstructure and residual stresses of CVD κ -Al₂O₃ coatings, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3708
- [3] T. Sunia,z, K. Henttinen, I. Sunia, J. Mäkinenb, Effects of Plasma Activation on Hydrophilic Bonding of Si and SiO₂, *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002) 348
- [4] R. Wolf , A. C. Sparavigna, Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion, *Engineering*, 2 (2010) 397
- [5] V. Podgursky, E. Adoberg, A. Surzenkov, E. Kimmari, M. Viljus, V. Mikli, Manfred Hartelt, Rolf Wäsche, M. Síma, P. Kulu, Dependence of the friction coefficient on roughness parameters during early stage fretting of (Al,Ti)N coated surfaces ,*Wear*, 271 (2011) 853
- [6] W. Possart, J. Friedrich, R. Mix, G. Kühn, Adhesion: Current Research and Applications, Contribution of Chemical Interactions to the Adhesion Between Evaporated Metals and Functional Groups of Different Types at Polymer Surfaces, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, (2006)
- [7] S. K. K. Sinha, Scratching of Materials and Applications 1ST Edition, *B.J. Briscoe* (2006)
- [8] F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 3787–3797
- [9] H. Schmidt, Transparent inorganic/organic copolymer by sol-gel process, *The Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1 (1994) 217–231

- [10] T. Kanazawa, A. Ohmori, Behavior of TiO₂ coating formation on PET plate by plasma spraying and evaluation of coating's photocatalytic activity, *Surface and Coating Technology* 197 (2005) 45
- [11] F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 582
- [12] P. Paracchini, Manuale di trattamenti e finiture, *Tecniche Nuove*, (2003)
- [13] C. Lines, Ltd SOLVING THE PROBLEM OF ADHESION TO PLASTICS & RUBBER (2005), Disponibile su: <http://www.dynetechnology.co.uk/pdfs/bondingtoplasticandrubber.pdf>
- [14] R. Wolf , A. C. Sparavigna, Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion, *Engineering* 2 (2010) 397
- [15] <http://tecnovamonteviale.beepworld.it/files/arealavaggiomanualer.jpg>
- [16] Impianto di lavaggio a ultrasuoni, Principio di funzionamento degli ultrasuoni (2016), estratto da: <http://www.tfmsrl.it/funzionamento.html>
- [17] A. Bahadori, Essentials of Coating, Painting, and Lining for the Oil, Gas, and Petrochemical Industries, *Elsevier Inc* (2015)
- [18] W. Freitag, D. Stoye, Paints, Coatings and Solvents, *WILEY-VCH* (2008)
- [19] T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, European Coatings Handbook, *Vincentz* (2010)
- [20] C. Brecher, Integrative Production Technology for High-Wage Countries, *Springer* (2011)
- [21] S. Rossi, I rivestimenti. La pelle del Design, *Alinea* (2008)
- [22] R. Suzzani, Manuale di lavorazione della lamiera, *Tecniche nuove* (2009)
- [23]
<http://www.southbaytech.com/appnotes/54%20Lapping%20&%20Polishing%20Basics.pdf>
f

- [24] Erik Lokensgard, Industrial Plastics: Theory and Applications 5th edition, *Delmar Cengage Learning* (2010)
- [25] N. Liberto, User's Guide to Powder Coating 4th edition, *Society of Manufacturing Engineer* (2003)
- [26] A. Bailey, The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating, *Journal of Electrostatics* 10 (1998) 85
- [27] F. Rinaldi (2011), Sistema automatico di distribuzione ottimizzata di polvere per verniciatura. Tesi di Laurea, Politecnico di Milano
- [28] T. Brock, Electrodeposition Coatings – the perfect symbiosis of water/electro/paint chemistry, *CHEMIK* 69 (2015) 383
- [29] V. Tagliaferri (2009), Materiale Verniciatura, Università di Roma Tor Vergata
- [30] A. R. Marrion, The chemistry and Physics of coating, Second Edition, *The royal Society of Chemistry* (2004)
- [31] I. Pastorelli, Verniciatura e controllo qualità, *HOEPLY* (2004)
- [32] I manuali tecnici, impianti di verniciatura, disponibile su:
http://www.sayerlack.com/sites/default/files/attachment/impianti_di_verniciatura.pdf
- [33] Tecniche di verniciatura e prodotti vernicianti Appendice B, Istituto di ricerca provincia di Lecco
- [34] R. Brown, Handbook of Polymer Testing: Physical Methods, *Marcel Dekker* (1999)
- [35] J. V. Koleske, Paint and Coating Testing Manual, *ASTM International* (2012)
- [36] R. Bruce, An introduction to thermoset, disponibile su :
<http://www.primethermosets.com/introtothermosets.pdf>
- [37] A. Goldschmidt, H. J. Streitberger, BASF Handbook of Basics of Coating Technology, *BASF* (2003)

[39] W. Andrew, Design and Application of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite System 1st Edition, *Thomas & Shanks & Chandrasekharakurup* (2015)

3. I Prodotti vernicianti: le materie prime

La verniciatura è di gran lunga una delle modalità di più comune e semplice utilizzo per la protezione delle superfici. Il mondo delle vernici offre una molteplicità di prodotti, adatti alle più svariate applicazioni. I prodotti vernicianti vengono ottenuti a partire da materie prime che, miscelate tra loro, in proporzioni diverse, secondo accurate procedure, permettono di ottenere prodotti filmogeni dalle più innumerevoli proprietà.

Le percentuali dei costituenti della miscela influenzano infatti le caratteristiche del prodotto finale in termini di prestazioni, quali resistenza meccanica, resistenza chimica e aspetto estetico, nonché adesione al substrato e funzionalità specifiche (idrofobicità, texture, etc). La formulazione di un prodotto verniciante prevede una fase di ottimizzazione non solo in funzione delle caratteristiche che esso dovrà conferire al manufatto, ma anche in funzione dei processi di deposizione e cura richiesti per la preparazione del film.

I componenti fondamentali di un prodotto verniciante sono:

- resina base: è il componente fondamentale dalla cui costituzione chimica, viene anche definito legante; le proprietà di una vernice dipendono principalmente da essa. E' costituita da sostanze "filmogene" ossia da sostanze che hanno la capacità, attraverso processi d'indurimento e reticolazione di tipo fisico o chimico-fisico o esclusivamente chimico, di formare pellicole tenaci e aderenti al supporto;
- solvente: è il componente liquido che funge da "veicolo" per la resina, il suo utilizzo è strettamente legato al peso molecolare della resina utilizzata, e quindi alla sua viscosità. Alla presenza del solvente all'interno della formulazione liquida è dovuta l'emissione dei composti organici volatili; in tale ottica la ricerca sta cercando di trovare resine a base acquosa (Water borne) tali sostituire, in termini di prestazioni, le attuali soluzioni a base solvente, portando così ad un utilizzo più ecosostenibile di pitture e vernici;

- pigmenti e/o cariche: sono utilizzate per conferire colore, oppure per ottenere rivestimenti caratterizzati dalle particolari funzionalità, quali ad esempio aumento della resistenza al calore e all'usura o proprietà di fotocatalisi;
- prodotti additivi: possono essere eventualmente aggiunti alla formulazione per ovviare specifici problemi durante la fase di preparazione della miscela, deposizione o cura o per migliorare alcune proprietà dei rivestimenti.

In questo capitolo verrà eseguita una breve panoramica sui prodotti vernicianti e su tutte le materie prime (resine, solventi, pigmenti e additivi) necessari alla formulazione di una vernice. Rispetto alla natura dei leganti polimerici l'attenzione sarà rivolta alle resine utilizzate nella sezione sperimentale, in modo da chiarire la correlazione tra alcune delle proprietà finali dei rivestimenti e la natura chimica del legante polimerico. Verranno inoltre discusse le più importanti tipologie di additivo comunemente utilizzate nella formulazione di pitture e vernici, nonché il loro meccanismo di azione.

3.1 Materie prime di pitture e vernici: le resine [1-6]

Le resine sono principalmente costituite dai materiali polimerici, cioè da materie plastiche derivanti dall'unione, mediante legami chimici, di piccole unità chiamate monomeri. I materiali polimerici grazie alla loro natura macromolecolare, sono capaci di formare un film continuo sul substrato che lega insieme tutte le componenti solide del sistema (pigmenti e additivi); il film composto presenterà delle particolari proprietà chimiche, fisiche e meccaniche, che dipenderanno essenzialmente dalle caratteristiche del singolo polimero o dell'insieme dei polimeri di partenza. In questo ambito, di notevole interesse è la scelta del materiale polimerico da utilizzare per generare un film continuo e ben adeso al substrato, e che presenti allo stesso tempo le caratteristiche funzionali desiderate. Infatti il polimero utilizzato nella formulazione determina l'adesione del film al supporto, la sua durezza, flessibilità, lucidità e resistenza agli agenti fisici e chimici dopo l'asciugatura o la cura.

A seconda della struttura che posseggono i polimeri vengono divisi in: lineari, polimeri ramificati e polimeri reticolati (Figura 3.1).

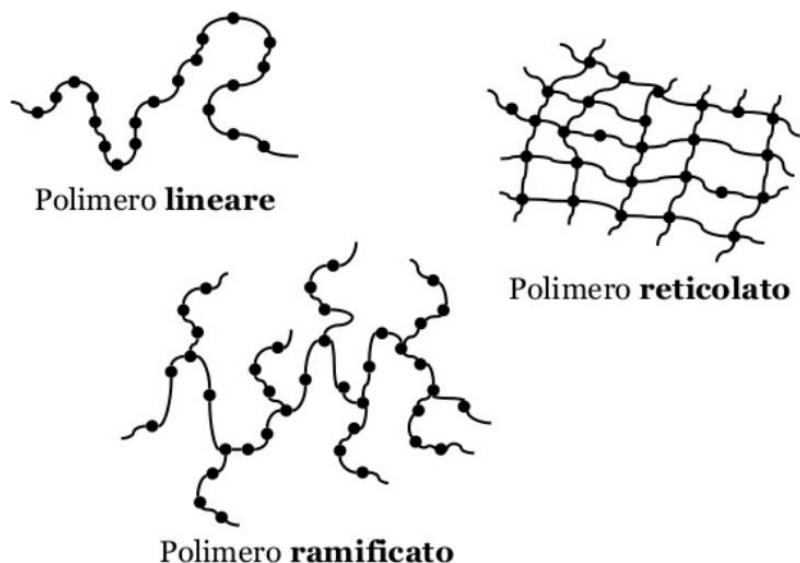


Figura 3.1: struttura dei polimeri (Immagine estratta da TRECCANI, LA CULTURA ITALIANA,

Dai gruppi funzionali ai polimeri, disponibile su:

http://www.treccani.it/scuola/lezioni/scienze_naturali/chimica_polimeri.html)

Nel caso in cui le unità monomeriche formano lunghe catene più o meno raggomitolate si parla di polimeri lineari; se oltre alla catena principale il polimero presenta ramificazioni laterali la struttura si dice ramificata. Nel caso di polimeri reticolati il network è formato da strutture ramificate che connettono più strutture

I polimeri vengono divisi in due classi:

- polimeri termoplastici;
- polimeri termoindurenti.

Vengono indicati con il nome di termoplastici quei polimeri che presentano al riscaldamento forti decrementi di viscosità, e conservano la proprietà di scorrere a temperature elevate per un tempo relativamente lungo. Cessata l'azione del calore, per raffreddamento al di sotto del punto di rammollimento, riacquistano lo stato rigido e conservano la forma impartita: la trasformazione è reversibile anche se c'è sempre una certa degradazione che limita il numero di cicli. I polimeri termoplastici sono caratterizzati da un elevato peso molecolare, che rimane costante prima e dopo l'applicazione del film.

Essi sono utilizzati in soluzioni a base solvente o sospensioni acquose, che in virtù dell'elevata viscosità della soluzione risultante richiedono concentrazioni di solvente che possono arrivare fino al 70 % della soluzione totale.

I polimeri termoindurenti sono i più utilizzati nella realizzazione dei rivestimenti protettivi. Vengono indicati con il nome di termoindurenti quei polimeri che, in opportune condizioni di temperatura e/o in presenza di particolari sostanze si trasformano in materiali rigidi, insolubili e infusibili.

Solitamente i polimeri termoindurenti sono caratterizzati da una catena principale di basso peso molecolare; grazie a questa loro caratteristica le vernici a base di polimeri termoindurenti mostrano una bassa viscosità, cosa che ne rende possibile l'utilizzo anche con piccole quantità di solvente, permettendo così di realizzare prodotti ad elevato contenuto solido (fino al 60 %) [5]. Durante la fase di reticolazione del rivestimento il solvente evapora, e questi polimeri si uniscono per formare un film continuo con elevate proprietà di resistenza meccanica e chimica. E' in questa fase che ha luogo lo sviluppo di reazioni chimiche che porta alla generazione di legami chimici in tutte e tre le direzioni dello spazio. Si forma così un complesso network tridimensionale, che può essere più o meno sviluppato a seconda del grado di cross linking, ma che comunque interessa tutte le direzioni dello spazio. Ed è da questa particolare e intricata struttura tridimensionale che derivano le eccellenti proprietà di resistenza chimico meccanica che contraddistinguono molti dei polimeri termoindurenti. Tuttavia il limite di questa complessa struttura spaziale di legami chimici risiede nella riprocessabilità del materiale. A differenza dei termoindurenti, i termoplastici possiedono legami chimici in massimo due direzioni dello spazio, mentre legami fisici in tutte e tre le direzioni. Essi quindi una volta solidi possono essere portati nuovamente a fusione, grazie propria alla presenza di uno o più gradi di libertà dovuti alla mancanza di legami chimici in una o più direzioni dello spazio.

I materiali polimerici sono di largo impiego nel settore dei rivestimenti protettivi, dove le numerose proprietà che li caratterizzano li rendono adatti a innumerevoli applicazioni industriali; inoltre la chimica delle macromolecole offre la possibilità di sintetizzare nuove strutture polimeriche adatte a qualsiasi tipo di tecnologia e uso.

Le caratteristiche più importanti di un polimero per un impiego nel campo delle vernici comprendono:

- temperature di transizione vetrosa (T_g). E' la temperatura connessa con la rottura dei legami fisici della parte amorfa. In termini fisici è quella temperatura alla quale il polimero passa da uno stato vetroso ad uno stato gommoso [6]. Essa rappresenta un parametro di fondamentale importanza per comprendere i comportamenti meccanici dei polimeri, poiché da essa dipendono quasi tutte le proprietà del film; durezza, adesione, resistenza all'urto, flessibilità, permeabilità ai gas, etc..
- caratteristiche di solubilità e di compatibilità. Con solubilità e compatibilità si intende l'attitudine di un polimero ad essere solubile all'interno di un solvente e compatibile con esso. La maggior parte delle miscele polimeriche in commercio è infatti costituita da emulsioni in cui alla fase solida è affiancata una fase liquida (solvente). Tali caratteristiche sono inoltre fondamentali quando si lavora con miscele polimeriche. In questo caso l'incompatibilità tra polimeri può avere effetti molto significativi sulle proprietà finali del materiale. La solubilità e la compatibilità tra polimero/polimero e polimero/solvente possono essere anche parziali, quindi relative ad uno specifico rapporto di miscelazione; la letteratura riporta le tabelle di miscibilità e compatibilità con i più svariati rapporti di diluizione;
- la presenza di gruppi polari e/o funzionali. La presenza di gruppi attivi, siano essi polari o funzionali permette di stabilire legami di interazione chimica tra rivestimento e vernice, ed è inoltre responsabile della reticolazione del polimero.

3.1.1 Le vernici liquide e in polvere [1, 3]

Sebbene le vernici liquide siano ancora le più diffuse, le vernici in polvere sono una particolare classe di vernici caratterizzata dalla peculiarità di essere utilizzabile sotto forma di polvere. Numerosi sono i vantaggi connessi con l'utilizzo di questa speciale classe

di vernici, in particolare essa è caratterizzata dal grande vantaggio economico e ecologico di eliminare totalmente la parte volatile delle vernici liquide, solventi e diluenti, che rappresentano la fonte primaria di inquinamento nei processi di verniciatura. In virtù dei benefici economici e ambientali derivanti dall'utilizzo delle vernici in polvere vi è una forte tendenza nella sostituzione dei tradizionali prodotti vernicianti liquidi. Il processo di verniciatura in polvere diversamente dai processi di rivestimento con vernici liquide si effettua a secco, utilizzando, nella maggior parte dei casi, come veicolo di trasporto della polvere esclusivamente aria. Anch'esse come le vernici liquide si dividono in vernici termoplastiche e termoindurenti, ma le termoindurenti rappresentano il 90% del mercato globale. Come quanto visto nel caso delle vernici liquide le formulazioni a base di vernice in polvere sono costituite dalla resina (legante) che rappresenta il 50-60 % del mix di polvere, dagli additivi (di solito in percentuale 1-2 %) e da una restante parte costituita da cariche e pigmenti.

3.1.2 Resine acriliche [7, 8]

Le resine acriliche comprendono una vasta gamma di polimeri e copolimeri che si ottengono mediante polimerizzazione per addizione di monomeri acrilici o metacrilici (ad es. esteri etilici e metilici dell'acido acrilico e dell'acido metacrilico). Attraverso la copolimerizzazione tra i vari monomeri è possibile ottenere una grande varietà di resine, customizzabili in base alle specifiche esigenze.

Spesso le resine acriliche contengono quantità variabili (fino a un massimo del 25 %) di co-monomeri contenenti gruppi funzionali reattivi, come carbossili o idrossili, che reagiscono con altri materiali monomerici o polimerici multifunzionali per formare un network tridimensionale [7]. La grande diffusione delle resine acriliche è dovuta alla grande versatilità in termini di utilizzo che esse offrono, ma anche alle ottime caratteristiche di resistenza agli agenti chimici, ai raggi UV e all'acqua [8]. In campo industrial le emulsioni acriliche hanno trovato innumerevoli utilizzi, alcuni dei principali

campi d'applicazione riguardano l'industria dei pigmenti e il settore automobilistico. Le emulsioni acriliche rappresentano la tipologia di leganti di vernicianti più utilizzata all'interno del settore automobilistico.

3.1.3 Resine poliuretatiche [8]

Appartengono a queste resine tutti quei polimeri che contengono il legame uretanico formato a seguito della reazione del gruppo funzionale isocianato con un alcol.

Nella produzione delle resine poliuretatiche possono essere utilizzati due tipi di isocianato: gli isocianati alifatici e aromatici. I poliuretani preparati da entrambi questi isocianati mostrano un'elevata resistenza chimica e fisica. Gli isocianati alifatici sono i più costosi, ma garantiscono un'elevata resistenza all'esposizione solare e allo scolorimento; rispetto alle resine epossidiche mostrano una resistenza chimica comparabile, ma di gran lunga una maggiore durabilità e stabilità al calore. Essi sono utilizzati per applicazioni da esterno, e in tutti quei casi in cui le prestazioni estetiche (ingiallimento, gloss, colore) sono caratteristiche primarie del manufatto. I poliuretani ottenuti a partire dagli isocianati aromatici sono prodotti più economici. Essi vengono utilizzati in quelle applicazioni in cui le perdite di prestazioni estetiche hanno un'importanza marginale rispetto alle proprietà funzionali. Soffrono infatti di invecchiamento e degradazione se sottoposti alle radiazioni solari o ultraviolette. La possibilità di selezionare l'isocianato e il poliolo (alcol) permette di ottenere resine poliuretatiche che possono essere customizzate per specifici usi, funzionalità e tecnologie. A tal proposito si pensi all'elevata resistenza a flessione dei sistemi poliuretanici espansi, oppure all'isolamento termico delle schiume rigide.

3.1.4 Resine epossidiche [8, 9]

Le resine epossidiche sono ottenute a seguito della radiazione tra il bisfenolo A con il gruppo epossidico. Il gruppo epossidico, altamente reattivo reagisce con carbossili, fenoli e ammine tramite l'apertura dell'anello epossidico, determinando il collegamento tra le singole catene polimeriche. Le resine epossidiche si distinguono in resine epossidiche a cura termiche e a reticolazione spontanea. Nel caso di reticolazione spontanea il meccanismo di reticolazione viene avviato mediante l'uso di catalizzatori, sostanze fortemente reattive, ammine e poliammidi, atte ad attivare i meccanismi di polimerizzazione, che vengono mescolati con la resina a monte del processo di applicazione. Questa classe di polimeri è molto usata nelle pitture industriali, e in particolare modo nei casi in cui sono richieste pitture altamente performanti in termini di resistenza chimica e adesione al substrato. Inoltre, il mercato delle vernici propone una grande varietà di resine epossidiche, con diverse temperature di rammollimento e pesi molecolari. Lo svantaggio principale connesso all'uso di tali prodotti riguarda la perdita delle caratteristiche estetiche, e in particolar modo l'ingiallimento, motivo per il quale non sono impiegate nelle applicazioni da esterno e per le applicazioni che dovrebbero preservare colore e brillantezza.

Un'importante caratteristica che contraddistingue le queste resine è la possibilità di applicazione nel caso di retrofit su substrati particolarmente sensibili alla temperatura, caratteristica dovuta all'elevata reattività dei gruppi isocianati, grazie ai quali queste resine sono capaci di reticolare a temperatura ambiente o poco al di sopra di essa.

3.1.5 Resine organo polisilossaniche: struttura e proprietà [10-17]

Nella famiglia dei leganti polimerici le resine organo-polisilossaniche rappresentano un mercato di notevole interesse. Per spiegare la ragione del loro sviluppo è necessario capire cosa si intende per resine organo-polisilossaniche e quali sono le loro importanti peculiarità. I materiali silossanici sono così chiamati perché basati su strutture di silicio,

cioè su uno scheletro inorganico principale costituito da unità ripetitive Si-O-Si; appartengono ai silossanici i silicati, le resine siliconiche e i silani.

La natura inorganica delle resine silossaniche conferisce a quest'ultime straordinarie proprietà di resistenza agli agenti chimici alla temperatura, alla radiazione luminosa e in generale al deterioramento ambientale. Tuttavia, in opposizione a queste eccezionali proprietà vi sono alcuni svantaggi e peculiarità che rendono questi materiali inorganici adatti solo a specifiche applicazioni. Le resine silossaniche peccano di elevata fragilità, per questo si prestano bene ad applicazioni che richiedono elevata durezza superficiale, mentre non si adattano a tutti quei campi applicativi che necessitano di rivestimenti flessibili e tenaci. Le resine organiche sono invece caratterizzate da elevata flessibilità e tenacità, ma soffrono di deterioramento precoce in tutte quelle situazioni in cui sono utilizzate per applicazioni da esterno. Esse infatti degradano per via termica o per fotoesposizione e sono più sensibili agli attacchi chimici. Questo si traduce in una perdita precoce delle proprietà del rivestimento, quali gloss, flessibilità, perdita di aderenza, resistenza alla corrosione, cosa che ne compromette in definitiva la durabilità e la sua vita utile. Un utilizzo combinato dei materiali organici e inorganici può quindi permettere di sfruttare le caratteristiche di entrambi, customizzando inoltre la resina secondo l'applicazione finale a cui è destinata. La customizzazione può essere fatta designando i precursori dei silani, agendo sui gruppi reattivi organici laterali, e modificando le condizioni di sintesi. Le resine silossaniche consentono di introdurre una vastissima gamma di gruppi reattivi sullo scheletro inorganico Si-O-Si permettendo così di ottenere una svariata quantità di prodotti finali. Le resine, costituite da uno o più gruppi organici legati all'atomo di silicio sono chiamate organo- polisilossaniche.

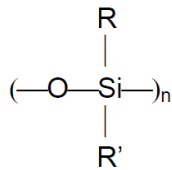


Figura 3.2: struttura di un polisilossano. I radicali R e R' possono essere entrambi alchilici (alchil-polisilossani), arilici (aril-polisilossani) oppure un alchile ed un fenile (alchil-aril-polisilossani)

Oltre alle prestazioni meccanico chimiche degli organi polisilossani c'è poi una ragione ambientale connessa al loro utilizzo. Grazie alla bassa viscosità delle resine polisilossaniche e del loro indurente (bassa energia di rotazione dei legami Si-O) queste resine non hanno bisogno di elevati rapporti di diluizione con solvente. Esse sono quindi caratterizzate da un elevato contenuto solido (maggiore del 90 %) e da una bassa emissione volatile (inferiore a 100 g/l) [10], proprietà che ne fanno un punto di forza nell'ottica delle attuali regolamentazioni in merito alle emissioni volatili ambientali.

E' proprio per via delle notevoli prestazioni degli organo-polisilossani e per la grande richiesta di mercato che moltissime aziende produttrici di polimeri hanno basato la loro politica industriale sullo sviluppo di materiali ibridi innovativi, capaci di dar luogo a rivestimenti con elevato valore aggiunto. Ad oggi è possibile trovare in commercio una vasta gamma di emulsioni e resine liquide, che trovano numerose applicazioni pratiche, ma sono destinate in particolare alla realizzazione di vernici protettive per costruzioni con maggiore resistenza agli agenti atmosferici, ai rivestimenti resistenti alle alte temperature e a rivestimenti ad alto potere anti-corrosivo [11].

Le migliori prestazioni di resistenza chimica e al calore dei materiali inorganici è attribuibile a fattori fisico chimici, quali:

- l'energia di dissociazione dei doppio legami Si-O, di circa 460 kJ/mol (Si) contro 345 KJ/mol del legami C-O [12], il che si traduce in una maggiore resistenza

all'invecchiamento ed alla degradazione termica da parte del legame Si-O;

- la presenza di due atomi di ossigeno per ogni atomo di silicio rende fisicamente impossibile la presenza di ulteriori fenomeni ossidativi sulla struttura principale delle molecole; nel caso dei materiali silossanici si ha un grado di ossidazione compreso tra il 50 e il 70 %. Al contrario le resine organiche formate da atomi di carbonio sono facilmente ossidabili dall'ossigeno atmosferico e dagli altri agenti ossidanti.

Resine Metil Siliconiche [18-24]

Si chiamano metil siliconiche tutte quelle resine ibride costituite dallo scheletro principale inorganico Si-O e da gruppi laterali organici metilici. Il gruppo metilico è responsabile inoltre delle proprietà di velocità di cura, flessibilità [17], mentre alla parte inorganica sono attribuibili l'elevata durezza ed inerzia termica.

Queste resine si contraddistinguono per l'elevata resistenza al calore e alle alte temperature, essendo infatti capaci di resistere all'esposizione prolungata a temperature comprese tra 180 e 200 °C [18]. L'introduzione di cariche lamellari all'interno della resina può contribuire ad aumentare ulteriormente la stabilità termica fino a temperature operative superiori ai 400 °C [19]. Il filler agisce come un rinforzo per lo scheletro residuo del silicio dopo la completa ossidazione dei gruppi organici che altrimenti mostrerebbero, soprattutto a spessori maggiori, crepe e fenomeni di incurvatura.

Le resine metil polisilossaniche che contengono esclusivamente gruppi metilici mostrano inoltre un carattere fortemente idrofobico che può diventare evidente dopo la rimozione del solvente e un parziale processo di cura, ragione per la quale ben si prestano all'applicazione negli isolanti elettrici. I prodotti commerciali a base di tali resine possiedono un contenuto solido che si aggira intorno al 50 wt% disperso principalmente in solventi organici: solventi aromatici e alifatici.

Resine Fenil Siliconiche [19, 21, 23]

Quando si parla di resine feniliche ci si riferisce a tutti quelle resine ibride che hanno un contenuto di gruppi fenili superiore al 20 % . Queste resine possono però essere caratterizzate oltre che dalla presenza dei gruppi fenili da altri gruppi reattivi organici, quali i metili. In questo caso i gruppi fenili conferiscono al sistema la resistenza al calore e all'ossidazione, mentre i gruppi metilici sono responsabili della stabilità UV e IR e dell'idrofobicità [21]. Rispetto alla famiglia delle resine metil siliconiche presentano il vantaggio di essere compatibili con i leganti organici, ragione che ne spiega l'utilizzo come plasticizzanti e nella sintesi delle resine siliconiche combinate. Oltre alla miscibilità con le resine organiche esse presentano una migliore miscibilità con i pigmenti rispetto alle resine metil polisilossaniche, nonché un gloss più elevato ed un'eccellente stabilità alla luce. La preparazione di resine fenil polisilossaniche è caratterizzata da una componente solida di 80 wt%, dispersa principalmente in solventi organici aromatici ed esteri.

Resine Eposs-Siliconiche [19, 25, 26]

Le resine eposs-silicone sono ottenute mediante la reazione tra una resina siliconica e una resina epossidica con un contenuto di parte silossanica variabile tra il 40 e il 60 %. La scelta della resina epossidica determina molte delle proprietà finali del materiale. Nella sintesi delle resine eposs siliconiche si può partire da una resina epossidica aromatica oppure a base alifatica. Nel primo caso il prodotto finale si contraddistingue per l'eccezionale proprietà di resistenza termica e chimica, mentre presenta il fenomeno dell'ingiallimento dopo l'esposizione prolungata agli agenti atmosferici. La presenza del gruppo epossidico all'interno del sistema è responsabile della buona adesione (soprattutto nel caso di substrati metallici) e flessibilità della resina, nonché dell'elevata compatibilità con pigmenti organici. L'utilizzo di ammine permette la reticolazione di queste resine anche a temperatura ambiente o a blande temperature [25].

3.2 Le materie prime: i solventi [27, 28]

I solventi sono una classe di materiali particolarmente usata nel settore delle vernici. Si tratta di prodotti formulati con lo scopo di essere miscelati a resine liquide con lo scopo di facilitare il processo di verniciatura e la realizzazione di rivestimenti molto sottili. Dal punto di vista chimico il solvente è una sostanza capace di scioglierne un'altra (o altre) per formare una soluzione omogenea. I solventi solitamente si presentano nello stato liquido, tuttavia esistono anche in forma gassosa o solida. L'acqua e vari composti organici possono essere classificati come agenti solvatanti. Nel settore delle vernici i solventi possono essere utilizzati singolarmente oppure si può utilizzare una soluzione costituita da due o più solventi.

Il gruppo di solventi liquidi non acquosi, più comunemente utilizzato, è quello dei solventi organici. Questi appartengono usualmente ai seguenti gruppi di sostanze chimiche: alifatici, aromatici, alcool, glicoli, chetoni e agli esteri. I solventi organici sono formati da idrocarburi e sostanze legate. La maggior parte dei solventi usati industrialmente è volatile, e quindi evapora spontaneamente dallo strato di rivestimento dopo il processo di deposizione. La sua velocità di evaporazione dipende da una caratteristica nota come grado di volatilità. In tabella 3.1 è riportato il grado di volatilità dei solventi di più comune utilizzo.

Solvente	Tasso di evaporazione
Metanolo	3.2
Acetone	7.8
metiletilchetone	4.6
L'acetato di etile	0.35
2-Butossietanolo	0.076
Acetato di butile	1.0
Toluene	2.3
Cicloesano	4.5

Tabella 3.1: tasso di evaporazione dei più comuni solventi

L'evaporazione del solvente dallo strato di rivestimento risulta particolarmente delicata. Un'asciugatura troppo veloce genera il collasso della resina su se stessa e la possibile formazione di crateri, al contrario nel caso in cui lo strato più esterno di resina risulta essiccato prima della completa evaporazione del solvente si possono generare all'interno dello spessore del rivestimento numerose porosità che possono compromettere le prestazioni del rivestimento finale. Solventi con differenti gradi di volatilità possono essere usati singolarmente oppure miscelati. Nel caso di miscele di più solventi va posta particolare attenzione alla miscibilità tra questi e a particolari problemi di incompatibilità. La letteratura riporta tabelle nelle quali sono mostrate le miscibilità tra i diversi solventi organici.

Considerando che le emissioni di composti organici volatili (VOC) è di: 420 g/l per vernici tradizionali, e 240 g/l per vernici con elevato residuo solido è chiaro che il mondo industriale mira a ridurre l'uso di sistemi a solvente sostituendoli con sistemi a base acquosa [28]. Alla base di tale scelta vi è innanzi tutto l'elevato costo dei solventi rispetto ad una materia facilmente reperibile e a basso costo come l'acqua, inoltre vi è da considerare una più facile manipolazione dei reagenti a base acquosa, e l'abbattimento di una serie di costi connessi con le emissioni e lo smaltimento dei residui del processo di verniciatura. Rispetto al problema delle emissioni dei composti organici volatili, la legislazione governativa in materia ambientale obbliga le aziende a dedicare particolare attenzione al monitoraggio e al controllo delle emissioni dei composti organici volatili.

3.3 Le materie prime: i pigmenti [28-29]

I pigmenti sono particolari sostanze organiche o inorganiche, colorate e non, di granulometria variabile, costituiti dalla caratteristica principale di essere insolubili nel mezzo in cui sono dispersi. Essi devono possedere inerzia chimica nei confronti delle sostanze con cui vengono a contatto allo scopo di evitare indesiderati fenomeni di

interazione. Uno dei sistemi comunemente adottati è quello di dividere i pigmenti in due gruppi che tengano conto della loro composizione chimica:

- 1) pigmenti inorganici;
- 2) pigmenti organici.

I primi (pigmenti inorganici) vengono utilizzati da innumerevoli anni, mentre i secondi, che derivano dai combustibili fossili sono considerati pigmenti relativamente nuovi.

Alcuni pigmenti hanno origine naturale e in questo caso sono ottenuti per trattamento di particolari minerali, ma nella generalità dei casi sono ottenuti sinteticamente. I metodi di sintesi sono i più svariati e utilizzano processi a umido e/o a secco e includono fasi intermedie come dissoluzioni, reazioni più o meno complesse, precipitazioni, filtrazioni, lavaggi, essiccamenti, calcinazioni etc. L'unica fase generalmente comune a tutti i pigmenti è quella finale che ha lo scopo di ridurre la dimensione reale delle particelle ovvero la frantumazione e la macinazione. I pigmenti, così come sono ottenuti nei diversi processi, non presentano ancora, nella maggior parte dei casi, le caratteristiche ottimali richieste nei vari campi di applicazione, per cui sono necessarie modificazioni superficiali attraverso il ricoprimento con particolari sostanze inorganiche e/o organiche allo scopo di impartire compatibilità con il mezzo di incorporazione. Essi vengono utilizzati per i seguenti scopi:

- conferire colore e rendere opaco il film in modo da non rendere visibile il substrato;
- aumentare il valore di durezza del rivestimento;
- contribuire a migliorare la resistenza all'abrasione;
- aumentare la resistenza alla corrosione;
- aumentare la resistenza alla radiazione solare.

Vi è da considerare che le proprietà che il filler può impartire al sistema composito dipendono strettamente dalle sue caratteristiche, quali concentrazione, forma, dimensione, distribuzione dei pigmenti, tipo di legante che esso forma con il polimero legante. La proporzione pigmento/legante è un fattore critico nella formulazione delle

vernici. Viene definita PVC (Pigment Volume Concentration) la concentrazione volumetrica dei pigmenti, espressa dalla relazione:

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_r} \quad (3.1)$$

Dove V_p volume pigmenti e cariche e V_r il volume resina. Esiste un valore di PVC detto CPVC in corrispondenza del quale si ha una brusca variazione delle proprietà quali brillantezza, resistenza a corrosione etc [28]. La figura 3.4 riporta la variazione di tali proprietà al variare del valore di PVC.

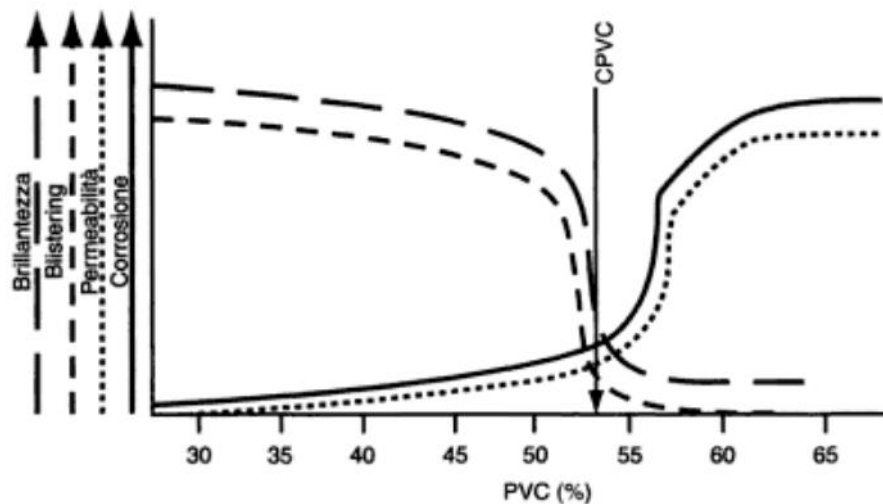


Figura 3.3: andamento delle proprietà di un rivestimento in funzione della concentrazione volumetrica dei pigmenti (Immagine estratta da Manuale di trattamenti e finiture, di L. Paracchini, 2003 Tecniche nuove)

3.4 Le materie prime: gli additivi [29, 31]

Gli additivi sono dei prodotti a base di composti organici o inorganici che vengono aggiunti durante il processo di preparazione delle vernici. Essi possono essere caratterizzati da una composizione molto semplice (siliconi ossime), oppure da una composizione complessa fatta di differenti componenti; è possibile affermare che la loro composizione finale dipende dal tipo di funzione che sono chiamati a svolgere, dalla

tipologia di materiale su cui devono agire (termoplastico o termoindurente) e infine dallo step operativo della loro introduzione in mescola. Si tratta di sostanze, che seppur aggiunte in bassissime quantità, sono capaci di modificare sostanzialmente le proprietà finali della formulazione, durante la sua preparazione, il trasporto, l'immagazzinamento o la fase di applicazione. Tali prodotti hanno infatti lo scopo di conferire ben specifiche proprietà alla vernice, composta principalmente da legante, pigmenti e solvente. L'efficacia degli additivi varia in funzione della concentrazione utilizzata e del tipo di sistema in cui sono aggiunti; solitamente si utilizzano in concentrazioni molto basse, e mai superiori al 3-4 %. La loro efficacia è legata allo stabilirsi di interazioni con i vari ingredienti della formulazione alla quale sono aggiunti, nonché al loro corretto utilizzo in termini di quantità e modalità di addizione. Esiste una vasta gamma di additivi, classificata a seconda della specifica funzione che esso deve svolgere; vi sono ad esempio additivi livellanti, antischiuma, disareanti, bagnanti e innumerevoli altri. Di seguito sono riportate le classi di maggior interesse, con particolare attenzione a quelle utilizzate nella parte sperimentale di questo lavoro di ricerca.

3.4.1 Additivi disperdenti [32, 33]

Gli additivi disperdenti sono formulati con lo scopo di favorire l'omogeneizzazione la flottazione, l'impacchettamento e la sedimentazione di una fase solida (pigmento) all'interno di un liquido (inchiostri o vernici). Lo scopo finale dell'addizione di additivi disperdenti consiste nel distribuire le particelle di pigmento nel mezzo liquido, in modo che il prodotto finale sia caratterizzato da una fine, omogenea e stabile dispersione di particelle solide. Nel processo di dispersione le forze di adesione tra le particelle devono essere vinte, in modo che le singole particelle siano perfettamente disperse all'interno della soluzione liquida. La tendenza dei pigmenti ad agglomerarsi l'uno all'altro deriva dall'affinità fisico chimica di sostanze di uguale natura; tuttavia, fenomeni di agglomerazione, impacchettamento e sedimentazione possono alterare l'estetica, nonché le proprietà morfologiche e funzionali del manufatto finale. Al contrario un ottimo grado

di dispersione dei pigmenti all'interno del legante può migliorare la pigmentazione del colore, la trasparenza, la lucentezza e la finitura e allo stesso tempo influire sulle caratteristiche meccaniche e funzionali. Affinché l'additivo abbia le proprietà desiderate è necessario che esso entri in intimo contatto con le particelle da disperdere, in modo da avvolgerne tutta la superficie come una sorta di guscio, permettendo alla fase liquida di assicurare una completa bagnabilità del filler. Si passa quindi da un'interfaccia solido/aria ad un'interfacci solido/liquida. Gli additivi disperdenti hanno inoltre il compito, una volta garantita la dispersione, di assicurare la stabilità della soluzione sul lungo medio periodo evitando la sedimentazione delle singole particelle. Molti degli additivi bagnanti e disperdenti disponibili in commercio sono progettati in modo che le molecole di additivo abbiano gruppi funzionali altamente reattivi, in modo che per mezzo di legami ionici, interazioni dipolo-dipolo o ponti idrogeno possano facilmente reagire con la superficie del pigmento. A livello fisico la dispersione è espressa come energia per unità di massa e viene espressa dalla seguente equazione:

$$D = K/E_{Min} \quad (3.2)$$

dove D è il grado massimo di dispersione ottenibile, E_{Min} è la minima quantità di energia sufficiente a rompere le interazioni tra le particelle, ed infine K è un fattore correttivo variabile tra 0 e 1 che tiene conto dell'effettiva efficienza di dispersione nei processi reali.

La stabilizzazione di una soluzione può essere assicurata mediante stabilizzazione elettrostatica, stabilizzazione sterica, oppure stabilizzazione elettrosterica. Nel primo caso i meccanismi di repulsione sono dovuti alle cariche elettrostatiche che circondano le particelle. Ogni particella si trova immersa in una soluzione di ioni di carica opposta che così vengono attratti dal pigmento. Quando due pigmenti ricoperti da uno strato di cariche tendono ad avvicinarsi uno all'altro le forze repulsive elettrostatiche tra cariche di stesso segno fungono da barriera evitando l'interazione tra le particelle.

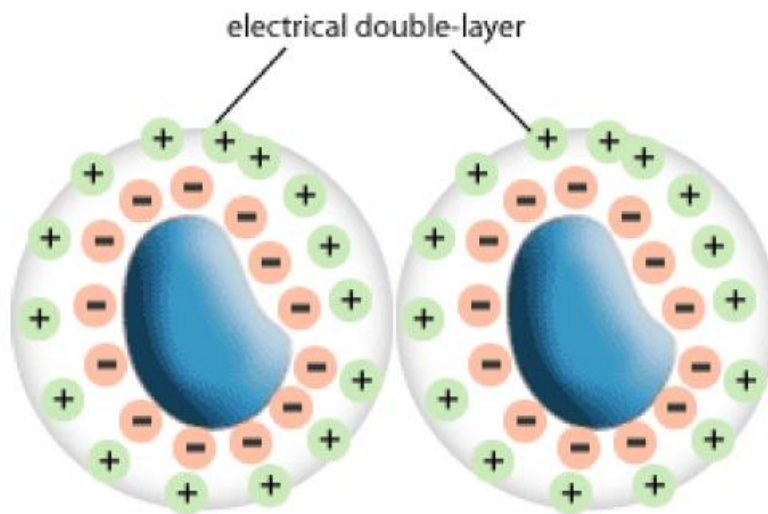


Figura 3.4: meccanismo di stabilizzazione elettrostatica (Immagine estratta da How to disperse and stabilize pigments, disponibile su: <http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/>)

Nel caso di dispersione sterica la stabilità della dispersione è legata alle interazioni fisiche delle catene polimeriche di stabilizzante che circondano le particelle. I disperdenti che circondano il pigmento sono costituiti da ingombranti segmenti polimerici che sporgono nel solvente garantendo la compatibilizzazione della particella con il mezzo circostante. Quando i segmenti si avvicinano troppo interagiscono fisicamente tra loro, facendo perdere alle particelle un grado di libertà, che si esprime in termini termodinamici con una diminuzione di entropia; per compensare questa diminuzione di entropia del sistema le particelle solide sono portate ad allontanarsi l'una dall'altra.

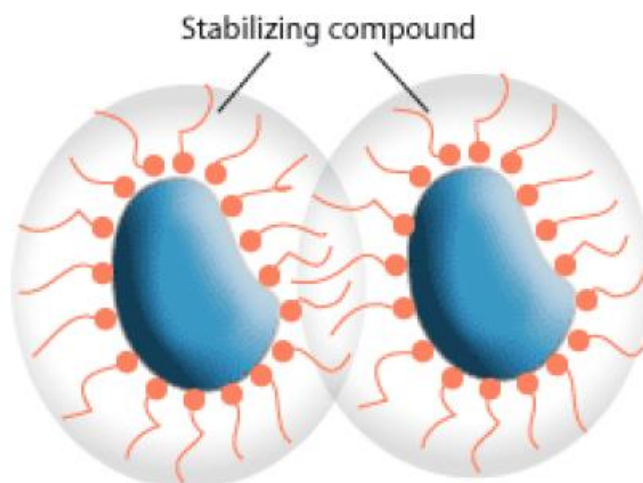


Figura 3.5: meccanismo di stabilizzazione sterica (Immagine estratta da How to disperse and stabilize pigments, disponibile su: <http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/>)

Il caso di dispersione elettrosterica sfrutta invece l'azione combinata della stabilizzazione elettrostatica e sterica.

3.4.2 Additivi scivolanti e livellanti [34-36]

Il termine livellante indica l'abilità intrinseca di una vernice di livellare la superficie della vernice liquida dopo l'applicazione. Additivi livellanti e scivolanti sono formulati con lo scopo di aumentare la scivolosità della superficie, migliorare la distensione e il livellamento del coating evitando così la formazione di difetti superficiali connessi con il cattivo livellamento della fase liquida, quali crateri, buccia d'arancia e accumuli di materiale. Generalmente i problemi di cattivo livellamento della superficie del rivestimento sono connessi con le proprietà intrinseche del film, quali reologia, tensione superficiale, spessore, oppure con i parametri del processo di applicazione o con le condizioni di cura. Per capire il principio di funzionamento di tali additivi si pensi alle interfacce liquido/solido (rivestimento/substrato) e liquido /gassoso (rivestimento/aria)

che caratterizzano uno strato di rivestimento dopo il processo di applicazione; il funzionamento di tali additivi è basato sul processo di neutralizzazione delle imperfezioni che si formano lungo l'interfaccia liquido/solido e quella liquido/aria. Nella relazione 3.3 è illustrata la relazione del tempo di livellamento (per i fluidi newtoniani) in funzione dello spessore e della tensione superficiale del film e della sua viscosità.

$$t = G \frac{\eta}{\gamma d^3} \quad (3.3)$$

Dove: t =tempo di livellamento; G è una costante che dipende dal sistema; η è la viscosità del liquido; γ è la tensione superficiale del liquido e d è lo spessore del film.

Le variazioni della tensione superficiale all'interno della fase liquida innescano lo scorrimento del materiale liquido dalle zone a bassa tensione a quelle ad alta tensione, generando accumuli di materiale nel rivestimento.

Esistono due grandi famiglie di materiali impiegati come agenti livellanti: i siliconi e poliacrilati. I primi agiscono sulla variazione della tensione superficiale del liquido, minimizzando le variazioni di tensione superficiale che si instaurano all'interno del rivestimento e conseguenzialmente l'innescano dei moti di scorrimento. I poliacrilati sono invece formulati in modo da rappresentare un vero e proprio ostacolo fisico allo scorrimento del materiale; in virtù della loro bassa compatibilità con le vernici essi si accumulano all'interfaccia durante la fase di asciugatura prevenendo lo scorrimento del materiale.

3.4.3 Additivi bagnanti [33]

Uno dei difetti più comuni nell'applicazione di pitture e vernici riguarda la bagnabilità del substrato. La mancanza di bagnabilità si manifesta con difetti estetici quali i crateri. La principale causa di tale problema è da ricercarsi nella variazione della tensione superficiale tra la superficie solida da rivestire e quella della vernice liquida. Il metodo più semplice, e più usato per migliorare la bagnatura di un substrato è l'utilizzo di additivi

bagnanti aggiunti alla fase liquida della miscela. La logica di tali prodotti è basata sulla modifica dell'energia superficiale del prodotto verniciante, che dotato di un'energia superficiale più prossima a quella della superficie da verniciare mostra una maggiore tendenza a ricoprirlo. Il parametro che descrive la bagnabilità di una superficie è l'angolo di contatto statico Θ_s , ovvero l'angolo che forma tra una goccia di liquido e la superficie sulla quale essa è depositata. Il valore dell'angolo di contatto statico viene definito in funzione delle tensioni superficiali delle interfacce liquido/solido γ_{LS} , solido/gas γ_{SV} e liquido/gas γ_{LV} , mediante l'equazione di Young-Dupré (3.4)

$$\cos \Theta_s = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \quad (3.4)$$

Quando il valore dell'angolo di contatto statico Θ_s è minore di 90° la superficie si dice idrofila, al contrario per valori di Θ_s compresi tra 90 e 150° si parla di superfici idrofobe e per angoli di contatto statico maggiori di 150° super idrofoba. Tanto più il valore dell'angolo di contatto è piccolo tanto più la soluzione liquida è capace di ricoprire la superficie solida. Gli additivi bagnanti sono formulati in modo da ridurre l'energia superficiale della vernice nella quale essi sono miscelati. La loro struttura anfifila permette alle molecole di additivo di assumere una configurazione preferenziale; esse si dispongono orientando la frazione non polare fuori dal sistema liquido, mentre quella polare al suo interno (Figura 3.6).

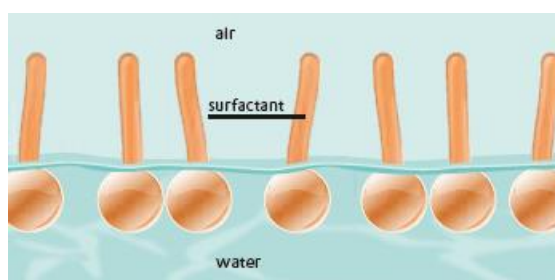


Figura 3.6: orientazione degli additivi bagnanti all'interfaccia (Immagine estratta da *Wetting and Dispersing Additives TEGO® Dispers*, disponibile su : <http://www.haipeichem.com/uploadfile/2013/1109/20131109032404849.pdf>)

L'arrangiamento spaziale delle molecole di additivo abbassa l'energia superficiale del liquido, che può quindi bagnare la superficie del substrato anch'essa a bassa energia superficiale.

3.5 Riferimenti bibliografici

[1] Osservatorio per il settore chimico, L'industria italiana della vernici, (2000), disponibile su:
http://www.federchimica.it/docs/default-source/saperne-settori-chimici/Osservatorio_per_il_settore_chimico_L%E2%80%99industria_italiana_delle_vernici.pdf

[2] Rapporto FederChimica-Confindustria, L'industria chimica in cifre 2014, (2015), disponibile su: <http://www.federchimica.it/Libraries>

[3] G. Siracusa, Materiali Filmogeni (2007), disponibile su:
http://www.dmfc.unict.it/siracusa/web1/materiale_didattico/m1.pdf

[4] Dai gruppi funzionali ai polimeri, disponibile a :
http://www.treccani.it/scuola/lezioni/scienze_naturali/chimica_polimeri.html

[5] Impatto ambientale derivante dal comparto delle verniciature nella provincia di Reggio Emilia (1998), disponibile su :
http://www.arpae.it/cms3/documenti/_cerca_doc/stato_ambiente/reggio_emilia/verniciature99.pdf

[6] A. Carole, Polymers: Structure and Properties, *Technomic Publishing Co. Inc* (1989)

[7] H. Warson, Surface Coatings: Raw Materials and Their Usage, Vol 1, Surface Coatings Association of Australia. *Chapman & Hall* (2003)

[8] J. V. Koleske, Paint and Coating Testing Manual, 14th Edition, *ASTM* (1995)

- [9] K. D. Weiss, Paint and Coatings: a mature industry in transition, *Progress in Polymer Science* 22 (1997) 203
- [10] I. Díaz, B. Chico, D. de la Fuente, J. Simancas, J.M. Vega, M. Morcillo, Corrosion resistance of new epoxy–siloxane hybrid coatings. A laboratory study, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 278
- [11] F. Brusciotti, D. V.b Snihirova, H. Xue, M. F. Montemor, S. V. Lamaka, Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy, *Corrosion science* 67 (2013) 82-90
- [12] E. Yilgör, I. Yilgör, Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 39 (2014) 1165
- [13] J.M. Keijman, Properties and use of inorganic polysiloxane hybrid coatings for the protective coatings industry, in: 2as Jornadas da Revista Corrosao e Proteccao de Materiais, Lisbon, November, 2000
- [14] T. Easton, R. De Jaeger, M. Gleria, Silicones in Industrial Applications, *Inorganic Polymers*, disponibile su: www.novapublishers.com
- [15] N.R. Mowrer, Polysiloxanes, *Performance Coatings and Finishes Ameron International* (2003)
- [16] G. Schottner, Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials, *Chemistry of Materials*, 13 (2001), 3422
- [17] W. Freitag, D. Stoye, Paints, Coatings and Solvents, *WILEY-VCH* (2008)
- [18] W. Heilen, Silicone resins and their combinations, *Vincentz Network GmbH & Co KG*, (2005)
- [19] A. Colas, Silicones: Preparation, Properties and Performance, disponibile su : www.dowcorning.com

- [20] E. G. Rochow, *An Introduction Chemistry Of The Silicones*, *John Wiley And Sons Inc.* (2013)
- [21] R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski, *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*, *Kluwer Academic Publishers* (2000)
- [23] Tego Journal, hand book , Evonik Essen, disponibile su: www.evonik.com
- [24] Silicone in industrial application, Dow Corning, disponibile su :
<https://www.dowcorning.com/content/publishedlit/silicones-in-industrial-applications.pdf>
- [25] J. J. Chruściel, E. Leśniak, Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates, *Progress in Polymer Science*, 41 (2015) 67
- [26] M. Qian, A. McIntosh Soutar, X. Tan, X. T. Zeng, S. L. Wijesinghe, Two-part epoxy-siloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5237
- [27] C. Reichardt, Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chemical Reviews* 94 (1994) 2319
- [28] Appunti del corso "Le Vernici"; disponibile su:
<http://chimicaindustriale.campusnet.unito.it/didattica/att/f8a6.5252.file.pdf>
- [29] P. Paracchini, *Manuale di trattamenti e finiture*, *Tecniche Nuove*, (2003)
- [30] M. Guiso, *Chimica dei pigmenti* , disponibile su:
www.unife.it/scienze/beni.culturali/insegnamenti/chimica.../i-pigmenti-3/at.../file
- [31] J. M. Oyarzún, *Pigment Processing: Physico-chemical Principles*, *Vincentz Network GmbH & Co K* (2000)
- [32] Wetting and Dispersing Additives TEGO® Dispers, disponibile su :
<http://www.haipeichem.com/uploadfile/2013/1109/20131109032404849.pdf>

[33] How to disperse and stabilize pigments, disponibile su:

<http://www.inkline.gr/inkjet/newtech/tech/dispersion/>

[34] J. Bieleman, Additives for Coatings, *WILEY-VCH* (2008)

[35] W. Freitag, D. Stoye, Paints, Coatings and Solvents, *WILEY-VCH* (2008)

[36] AFACONA technical team, Dispersing Technology (2005), disponibile su:

<http://www.afcona.com.my>

4. Le proprietà dei polimeri

Nel seguente capitolo verrà analizzata la struttura dei materiali polimerici, cercando di far luce sui meccanismi di formazione delle catene polimeriche. Inoltre verranno prese in considerazione alcune delle loro caratteristiche meccaniche più rilevanti. Infine, saranno discussi gli aspetti relativi alle relazioni esistenti tra loro la struttura e la risposta meccanica macroscopica, cercando di spiegare in che maniera la struttura microscopica dei polimeri ne influenza le proprietà macroscopiche, particolare attenzione sarà infine rivolta allo studio della risposta in deformazione dei materiali polimerici sotto l'azione di carichi esterni.

4.1 Caratteristiche meccaniche e strutturali dei polimeri [1-6]

I materiali polimerici sono costituiti da un insieme di molecole di grandi dimensioni (ovvero, con grandi pesi molecolari), generalmente dette macromolecole. Ogni macromolecola che costituisce il materiale polimerico ha in genere una dimensione differente e, dunque, un peso molecolare differente. Pertanto, i materiali polimerici sono costituiti da un insieme di macromolecole a peso molecolare differente. Per ogni materiale polimerico sarà, dunque, possibile un peso molecolare medio, che è di notevolissima rilevanza pratica. Infatti, molte proprietà macroscopiche dei polimeri, quali, ad esempio, le proprietà meccaniche e la viscosità, dipendono strettamente dal valore del peso molecolare medio (Figura 4.1). Inoltre, sono proprio tali proprietà che dettano l'intervallo pratico di applicabilità dei materiali polimerici: pesi molecolari medi sufficientemente elevati (10^4 - 10^7 g/mol) garantiscono adeguate proprietà macroscopiche e livelli di viscosità tali da permetterne una buona lavorabilità.

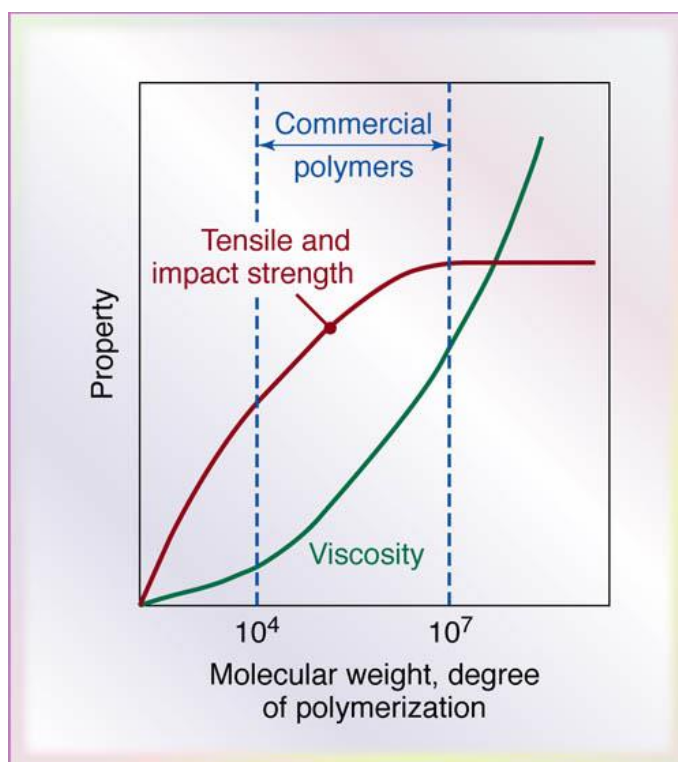


Figura 4.1: andamento della resistenza meccanica, resistenza all'impatto e della viscosità dei materiali polimerici in funzione del suo peso molecolare. Intervallo di pesi molecolari che generano polimeri con applicazioni commercial (Immagine estratta da Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

I materiali polimerici sono generalmente prodotti per sintesi a partire da unità semplici, che prendo il nome di monomeri. Tali monomeri, combinandosi tra loro attraverso una molteplicità di reazioni chimiche, formano molecole più complesse e di maggiori dimensioni, dette macromolecole. La figura 4.2 mostra, ad esempio, alcune unità monomeriche che vengono utilizzate per la preparazione di macromolecole che costituiscono alcuni tra i più comuni materiali polimerici. Si consideri, ad esempio, la prima riga e la prima colonna in figura 4.2, ed, in particolare, l'unità monomerica, ovvero l'etilene. L'etilene è un gas in condizioni ambientali. Esso, se fatto reagire in condizioni opportune di pressione e temperatura ed in presenza di un catalizzatore, può generare

macromolecole a peso molecolare progressivamente più elevato, la cui unità ripetitiva è mostrata nella prima riga seconda colonna della figura 4.2. Pertanto, ogni polimero è costituito da un insieme di macromolecole a peso molecolare differente che si ottiene facendo reagire un monomero in determinate condizioni (Figura 4.3). Ogni macromolecola, una volta sintetizzata, esprime una sua unità ripetitiva, ovvero uguale a se stessa per tutta la lunghezza della macromolecola stessa (a volte detta, catena).

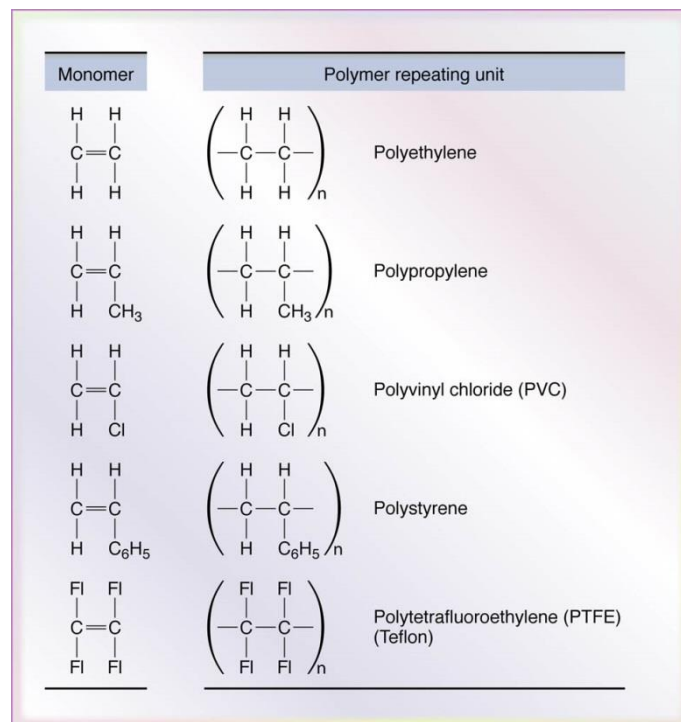


Figura 4.2: alcuni semplici esempi di unità monomeriche ed unità ripetitive di macromolecole che compongono alcuni materiali polimerici (Immagine estratta da Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

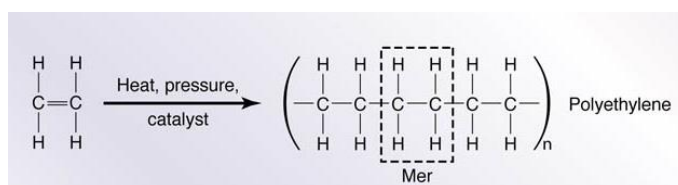


Figura 4.3: sintesi del polietilene (Immagine estratta da *Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition*, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

Esistono anche macromolecole che sono sintetizzate partendo da due monomeri differenti. E' per esempio il caso riportato in figura 4.4 e relativo alla sintesi della poliammide, polimero comunemente noto perché è alla base del materiale commerciale venduto con il nome di Nylon.

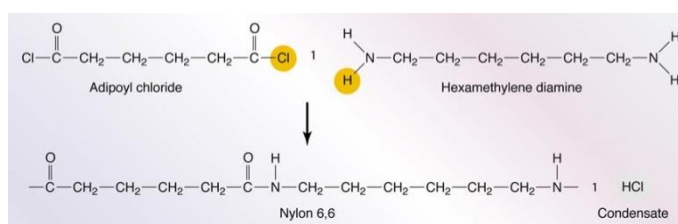


Figura 4.4: sintesi della poliammide (Immagine estratta da *Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition*, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

E' possibile notare in figura 4.4 sia i due monomeri necessari per la sintesi della catena di poliammide, nonché l'unità ripetitiva che si genera durante il processo di accrescimento della catena.

Esiste, comunque, un'ampia gamma di materiali polimerici, caratterizzati da unità ripetitive di differente natura chimica, che generano materiali con caratteristiche fisiche, chimiche e proprietà macroscopiche profondamente differenti. Tali materiali sono ottenuti partendo da unità monomeriche con caratteristiche differenti, le quali sono

normalmente classificate in virtù della presenza di cosiddetti gruppi funzionali in esse. I gruppi funzionali sono di estrema importanza, in quanto sono i centri attivi delle unità monomeriche durante la sintesi delle macromolecole, ovvero sono la parte dell'unità monomerica che partecipa attivamente alle reazioni cosiddette di polimerizzazione (ovvero, di formazione ed accrescimento delle macromolecole.)



<i>Famiglia</i>	<i>Unità caratteristica</i>	<i>Composto rappresentativo</i>
Alcoli	$R-OH$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array}$ Alcol metilico
Eteri	$R-O-R'$	$\begin{array}{c} H & & H \\ & & \\ H-C-O-C-H \\ & & \\ H & & H \end{array}$ Etere dimetilico
Acidi	$R-C(=O)OH$	$\begin{array}{c} H & & OH \\ & & \\ H-C-C=O \\ & & \\ H & & O \end{array}$ Acido acetico
Aldeidi	$R-C(=O)H$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C=O \\ \\ H \end{array}$ Formaldeide
Idrocarburi aromatici		 Fenolo

Figura 4.5: unità caratteristica e gruppo funzionale (Immagine estratta da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, EdiSES)

Polimero	Unità ripetitiva
Polimetilmetacrilato (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
Fenolo-formaldeide (bakelite)	
Poliesametilene adipammide (nylon 6,6)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Polietilentereftalato (PET, un poliestere)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Policarbonato (PC)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

Figura 4.6: unità ripetitiva di alcune macromolecole di materiali polimerici di impiego comune (Immagine estratta da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, EdiSES)

Nome unità ripetitiva	Struttura unità ripetitiva	Nome unità ripetitiva	Struttura unità ripetitiva
Acilonitrile	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	Isoprene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Stirene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Isobutilene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Butadiene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	Dimetilsilossano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Cloroprene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$		

Figura 4.7: altre unità ripetitive di alcune macromolecole di materiali polimerici di impiego comune (Immagine estratta da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, EdiSES)

Figura 4.5 riporta una serie di gruppi funzionali normalmente coinvolti nei processi di polimerizzazione che, dunque, portano alla formazione di macromolecole con differenti caratteristiche. Le figure 4.6 e 4.7 riportano, invece, una serie di unità ripetitive presenti nelle catene di materiali polimerici di ampia diffusione commerciale.

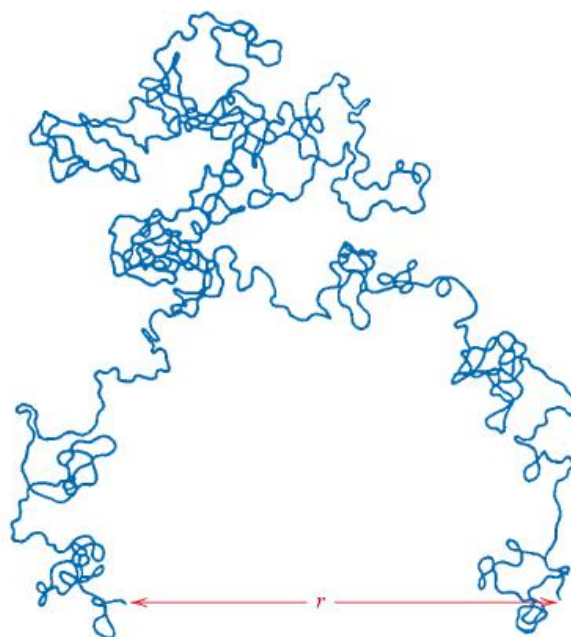


Figura 4.8: singola catena polimerica e sua disposizione spaziale a seguito delle rotazioni delle specie chimiche intorno ai legami di tipo covalente (Immagine estratta da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, EdiSES)

La struttura spaziale delle macromolecole, anche dette catene o catene polimeriche, può anche essere molto complessa. La figura 4.8 riporta una tipica configurazione spaziale di una singola catena. È possibile notare la forte distorsione spaziale della catena, risultato delle numerose e casuali rotazioni dei legami che si stabiliscono all'interno della stessa. La figura 4.9 chiarisce le possibili rotazioni del legame carbonio – carbonio -C-C-, mostrando come le mutue posizioni dell'atomo di carbonio possano generare segmenti di catena lineari o ritorti. L'atomo di carbonio (figura 4.9 a) può ruotare secondo la circonferenza tratteggiata e mantenere un angolo di legame 109° con l'altro atomo di carbonio, angolo caratteristico dell'atomo di carbonio in configurazione sp^3 . Tali possibili rotazioni

dell'atomo di carbonio coinvolto in legame covalente, ma più in generale degli atomi, induce le tipiche strutture distorte delle catene polimeriche. Pertanto, essendo tali rotazioni del tutto casuali, saranno del tutto casuale le posizioni degli atomi assunti lungo le catene polimeriche e del tutto casuali risulteranno le configurazioni nello spazio delle catene stesse, così come mostrato in figura 4.8.

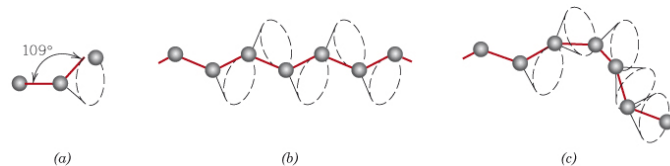


Figura 4.9: alcuni esempi di rotazione del legame carbonio-carbonio -C-C- (Immagine estratta da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, Edises)

Come precedentemente detto, i materiali polimerici sono costituiti da un insieme di macromolecole, ovvero di catene polimeriche. Essendo queste distorte, potranno aggrovigliarsi tra di loro nel materiale polimerico, formando un insieme di catene con configurazione spaziale che è normalmente dettata dalle caratteristiche della singola catene e dalle interazioni catene - catene e, certamente, da fattori esterni legati al processo di sintesi ed al processo di lavorazione di tali materiali.

La figura 4.10, ad esempio, mostra le possibili configurazioni spaziali conseguibili all'interno di materiali polimerici. Si ipotizzi di avere un generico materiale polimerico costituito da catene lineari, la cui configurazione spaziale sia qualsivoglia distorta, così come riportato in figura 4.8. Tali catene si assembleranno nello spazio secondo configurazioni svariate che possono però essere riassumibili come ordinate o casuali. Lo stesso materiale polimerico è normalmente formato da porzioni in cui le catene si dispongono in modo abbastanza ordinato e da catene che si dispongono in modo del tutto casuale.

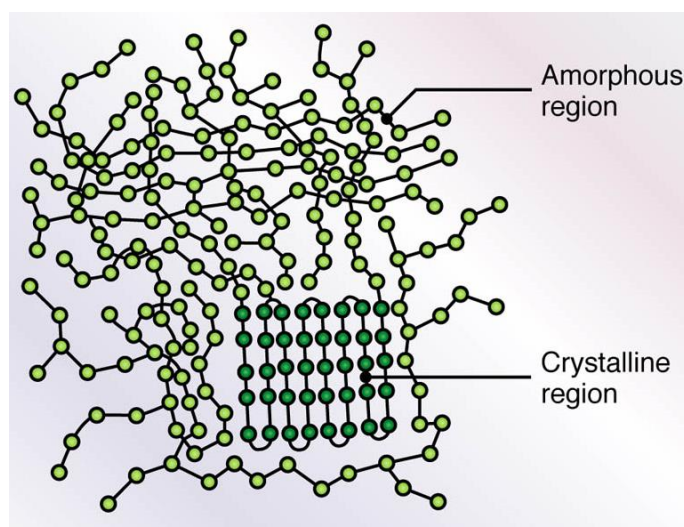


Figura 4. 10: assemblaggio delle catene polimeriche (caso lineare) in un generico materiale polimerico: definizione delle regioni a carattere amorfo e delle regioni a carattere cristallino (Immagine estratta da Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

Le porzioni di materiale polimerico caratterizzate da un assemblaggio (ovvero, arrangiamento spaziale) delle catene polimeriche piuttosto ordinato (zona verde scuro in figura 4.10) prende il nome di regione a comportamento cristallino, ricordando tale zona la disposizione ordinata degli atomi di un metallo nella sua microstruttura all'interno di un singolo grano cristallino. La regione di materiale polimerico caratterizzata da un assemblaggio (ovvero, arrangiamento spaziale) delle catene polimeriche casuale (zona verde chiaro in figura 4.10) prende il nome di regione a carattere amorfo. È importante sottolineare che le proprietà macroscopiche del materiale polimerico è fortemente funzione dell'assemblaggio nello spazio delle singole catene. Infatti, le proprietà macroscopiche sono certamente influenzate dalla interazioni catena – catena e tali interazioni sono regolate, in quota parte, dalla disposizione spaziale della catena, oltreché dalla natura delle specie chimiche in esse presenti. È altresì importante comprendere che, mentre all'interno della singola catena sono i legami covalenti (legami chimici primari ad elevata stabilità ed energia di legame) a guidare la strutturazione della stessa nello spazio,

all'interno del materiale polimerico, la disposizione delle catene è certamente regolata anche dalle interazioni cosiddette secondarie che si stabiliscono tra le specie chimiche presenti sulle catene, detti legami fisici. Inoltre, tali legami fisici sono fondamentali per comprendere le proprietà macroscopiche dei materiali polimerici stessi. Tali interazioni secondarie sono dunque quei legami fisici che si formano tra specie chimiche in virtù di interazioni di tipo elettrico (ovvero, ponti idrogeno, interazioni dipolo – dipolo, legami di Van der Waals), molte delle quali funzione della differente elettronegatività presente tra i vari atomi che costituiscono la catena polimerica. Tali legami fisici (ovvero, tali interazioni secondarie) sono pertanto funzione delle specie chimiche che sono presenti nelle catene polimeriche. I legami fisici sono più deboli dei legami chimici e, dunque, sono caratterizzati da un'energia di legame che può essere tra dieci e cento volte inferiore all'energia di un legame covalente. Sono, dunque, legami labili che sono certamente influenzati da fattori geometrici, come la distanza. Ebbene, i legami fisici che si formano tra le catene disordinate della regione amorfa del generico materiale polimerico sono piuttosto disorganizzati e, quindi, globalmente deboli.

Tali legami sono anche piuttosto termolabili. Ipotizziamo di avere a disposizione un materiale polimerico completamente amorfo. Un modesto aumento di temperatura su tale materiale può determinare la rottura di tali legami. Come conseguenza, un materiale polimerico completamente amorfo che, a temperatura ambiente, si comporta come un solido, al di sopra della temperatura precedentemente menzionata rammollisce. Detta temperatura prende il nome di temperatura di transizione vetrosa.

La regione cristallina è caratterizzata da molecole disposte più ordinatamente. Per tale ragione, i legami fisici sono più coordinati e, complessivamente, più difficili da rompere. Ipotizziamo, dunque, di avere a disposizione un materiale completamente cristallino (in vero, una situazione atipica, in quanto la probabilità di avere una disposizione di catene polimeriche tutte perfettamente ordinate è virtualmente pari a zero) e sottoponiamolo a riscaldamento. Ebbene, anche in tal caso, si otterrebbe la rottura dei legami fisici, ma tale rottura richiederebbe a parità di specie chimiche coinvolte apporti energetici più elevati di quelli necessari per rompere i corrispondenti legami fisici di un materiale completamente

amorfo. Anche in questo caso, il materiale, a comportamento solido a temperatura ambiente, tenderebbe a rammollire, una volta rotti i legami fisici. Detta temperatura prende il nome di temperatura di fusione o, più correttamente, temperatura picco di fusione, in quanto i polimeri non presentano un'unica temperatura di fusione, ma un intervallo di fusione (in relazione al peso molecolare differente delle varie catene che costituiscono il materiale polimerico).

Normalmente, i materiali polimerici a catena lineare sono costituiti da regioni amorfe e regioni cristalline. Pertanto, per un materiale, si possono identificare sia una temperatura di transizione vetrosa che una temperatura (ovvero un intervallo di temperature) di fusione. La presenza di un intervallo di temperatura di fusione è da ascrivere alla peculiarità delle catene polimeriche arrangiate nella regione cristallina. Esse hanno peso molecolare e lunghezza differente. Per cui, tali regioni cristalline saranno di lunghezza differente e, quindi, caratterizzate da legami fisici la cui intensità complessiva (ovvero energia complessiva necessaria per romperli) è collegabile alla lunghezza di catena. Alcuni domini cristallini, dunque, tenderanno a fondere a temperature più basse (quelli caratterizzati da molecole a catena più corta) ed altri a temperature più alte (quelli caratterizzati da molecole a catena più lunga). Questo fenomeno genera dunque l'intervallo di temperature di fusione in contrapposizione con la singola temperatura di fusione. Tale fenomeno, ovviamente, non è rilevante per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa. Come detto, essa è associata alle deboli interazioni secondarie che si stabiliscono tra catene, invero a lunghezza differente, che sono però disposte nello spazio casualmente. Pertanto, in questo caso, l'influenza della lunghezza di catena sulla gamma di temperature di transizione vetrosa dello specifico materiale polimerico è senz'altro più modesta. Infatti, è possibile misurare un piccolo intervallo di temperature di transizione vetrosa e, per convenzione, è possibile definire una specifica temperatura di transizione vetrosa in opposizione all'intervallo di temperature di fusione tipico dei materiali polimerici a catena lineare.

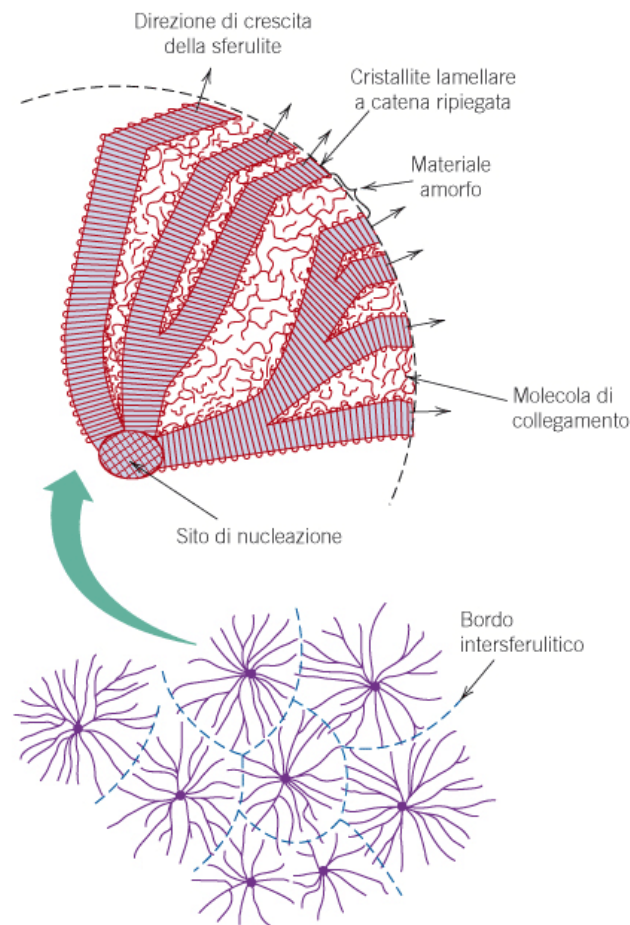


Figura 4.11: materiale polimerico costituito da domini amorfi e domini cristallini: presenza di interfasi e vista prospettica delle sferuliti (Immagine estratta da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, EdiSES)

È comunque molto importante comprendere che materiali polimerici caratterizzati da fasi amorse e fasi cristalline posseggono una morfologia interna in cui tali fasi sono intimamente miscelate tra di loro e non strettamente separate come si potrebbe pensare dall'analisi di figura 4.10. Ovvero, i vari domini cristallini, organizzati secondo strutture spaziali dette sferuliti, sono normalmente collegati tra di loro da interfasi a prevalente carattere amorfo, così come mostrato in figura 4.11. E' inoltre importante sottolineare che un materiale perfettamente amorfo non paleserebbe temperatura di fusione ma solo temperatura di transizione vetrosa e, viceversa, un materiale idealmente cristallino.

Inoltre, i materiali amorfi sono normalmente associati a materiali con buon livello di trasparenza. Ciò è vero anche per i materiali polimerici. Tuttavia, i materiali polimerici cristallini sono normalmente opalescenti. In ogni caso, il livello di trasparenza dei materiali polimerici cristallini dipende sia dal grado di cristallinità (normalmente se aumenta, diminuisce la trasparenza del materiale) sia dalla tipologia della struttura cristallina (in genere, sferuliti di dimensioni molto piccole assicurano un'ottima trasparenza anche a fronte di gradi di cristallinità piuttosto elevati). Infine, la risposta macroscopica (per esempio, le prestazioni meccaniche dei materiali polimerici) sono collegabili fortemente alla struttura a prevalente carattere amorfo o cristallino dei materiali polimerici. Questo sarà, comunque, dettagliato successivamente.

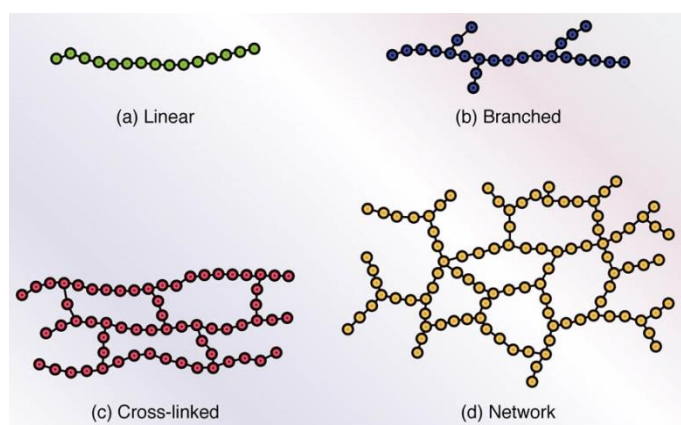


Figura 4.12: schema delle più comuni strutture spaziali (Immagine estratta da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, EdiSES)

Le considerazioni finora fatte sono, comunque, relative a materiali polimerici caratterizzati prevalentemente da polimeri lineari. Invero, i materiali polimerici possono essere costituiti anche da catene ramificate. Inoltre, esistono alcuni materiali polimerici in cui le catene, lineari o ramificate, sono collegate tra di loro attraverso legami covalenti trasversali alla direzione principale delle catene (polimeri a legame incrociato, cross-linked). Esistono anche materiali polimerici in cui è persa la tipica struttura lineare delle catene e le specie chimiche coinvolte sono assemblate nello spazio con legami covalenti

in tutte e tre le direzioni dello spazio (polimeri reticolati, network). Le proprietà macroscopiche dei materiali polimerici sono fortemente condizionati da tali aspetti. Per esempio, gli intervalli di fusione sono normalmente visibili solo per materiali polimerici che si basano su catene lineari o ramificate. I materiali polimerici a legame incrociato e i materiali polimerici reticolati non posseggono tali temperature, in quanto i legami primari in tutte le direzioni dello spazio non permettono la fusione del materiale. La degradazione termica è invece possibile per tutti i materiali polimerici, consistendo la stessa nella rottura ad alta temperatura (normalmente per cracking o per ossidazione) dei legami covalenti. Come detto poc'anzi, anche la risposta macroscopica (per esempio, le prestazioni meccaniche dei materiali polimerici) sono collegabili fortemente alla struttura dei materiali polimerici nello spazio (lineare, ramificata, a reticolo incrociato, reticolata). Anche tale aspetto sarà, comunque, dettagliato successivamente.

I materiali polimerici che si basano su catene ramificate sono semplicemente ottenuti attraverso processi simili a quelli che formano le catene lineari. Un esempio è la polimerizzazione radicalica. La polimerizzazione radicalica impiega un iniziatore di catena per generare una reazione di polimerizzazione a catena con formazione di una macromolecola lineare o ramificata.

Esempio 1 di formazione di una molecola lineare:

Primo Step:

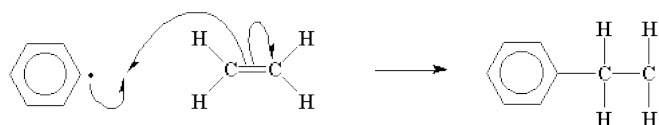


Figura 4.103: primo step del meccanismo di formazione di una molecola lineare

(Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su:

<http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Steps successivi:

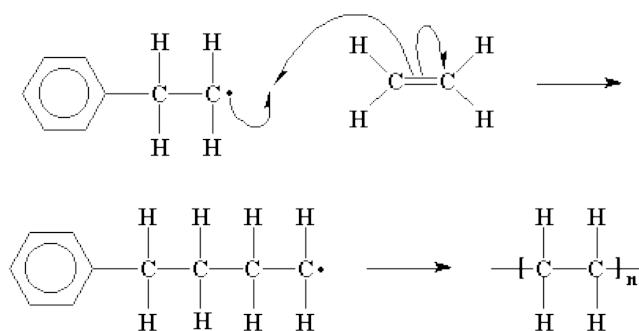


Figura 4.14: secondo e terzo step del meccanismo di formazione di una molecola lineare
 (Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su:
<http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Modalità di formazione alternativa:

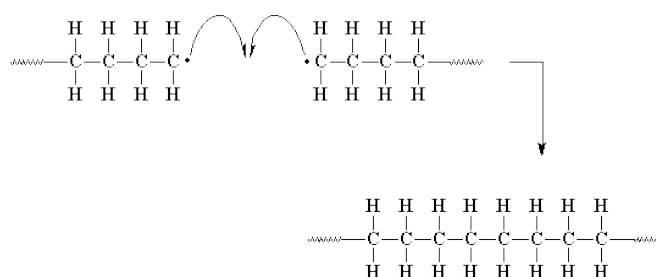


Figura 4.15: modalità di formazione alternative di una molecola lineare (Immagine
 estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su:
<http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Come si nota, la polimerizzazione radicalica può portare all'accrescimento di catena attraverso più percorsi reattivi, che sono comunque controllabili attraverso il settaggio di opportune condizioni di processo e l'uso di catalizzatori.

Esempio 2 di formazione di una molecola lineare:

Primo Step:

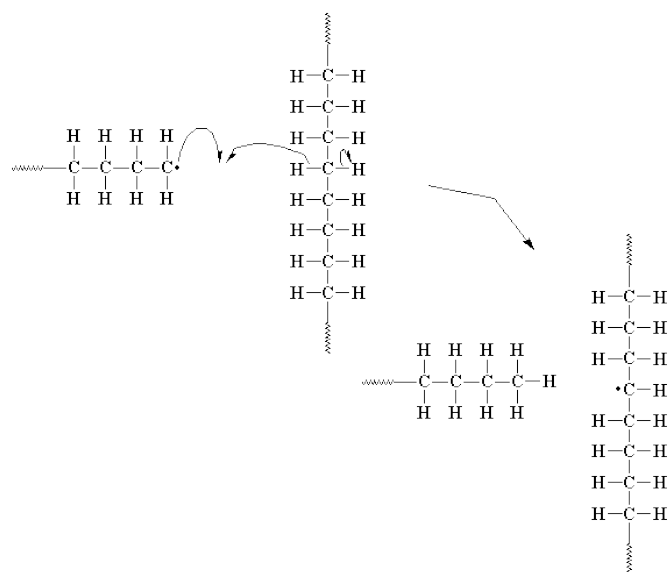


Figura 4.16: esempio 2, primo step del meccanismo di formazione di una molecola lineare

(Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su:

<http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Steps successivi:

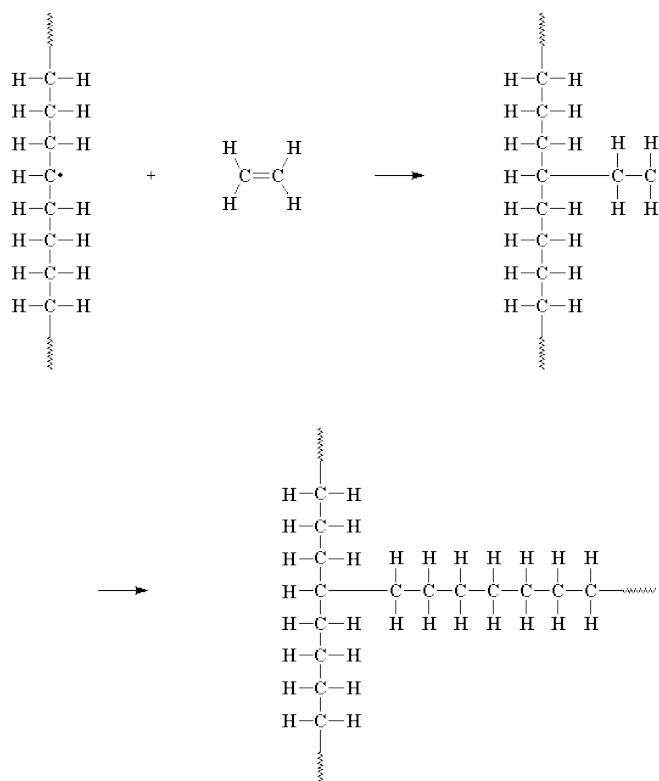


Figura 4.17: esempio 2, secondo step del meccanismo di formazione di una molecola lineare (Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su: <http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

E' possibile notare come la stessa reazione di polimerizzazione radicalica possa portare alla formazione di segmenti di catena laterali sulla catena principale. Anche tali processi sono, in generale, controllabili, attraverso il settaggio dei parametri del processo di polimerizzazione e l'uso di opportuni catalizzatori.

Le possibilità di controllo dei processi reattivi sono estremamente utili se l'obiettivo è di ottenere una catena polimerica con disposizioni peculiari di monomeri (ovvero unità ripetitive) in precisi punti della catena. Si guardi, ad esempio, la figura 4.17. Si nota che è possibile ottenere copolimeri a blocchi, controllando opportunamente il processo di polimerizzazione, ovvero il processo di accrescimento della catena.

Da un punto di vista pratico, la differenza principale tra una catena ramificata ed una catena lineare è la capacità di compattarsi in strutture più o meno organizzate all'interno di un materiale polimerico. Pertanto, materiali polimerici ad alta densità sono basati su catene lineari (si veda, ad esempio, il cosiddetto HDPE, polietilene ad alta densità). Viceversa, i materiali polimerici a bassa densità sono basati su catene ramificate (si veda, ad esempio, il cosiddetto LDPE, polietilene a bassa densità).

I materiali a legame incrociato sono ottenuti attraverso opportune reazioni chimiche che fanno uso di sostanze, comunemente dette indurenti. È, ad esempio, il caso delle resine epossidiche o delle resine poliuretatiche indurite con diammine. Si sottolinea che, anche i materiali polimerici a legame incrociato ed i materiali polimerici reticolati non sono interamente organizzati nella medesima struttura. In realtà, solo una percentuale compresa tra il 10 ed il 50 % si organizza secondo tali strutture spaziali. Tale percentuale è, dunque, detta grado di reticolazione.

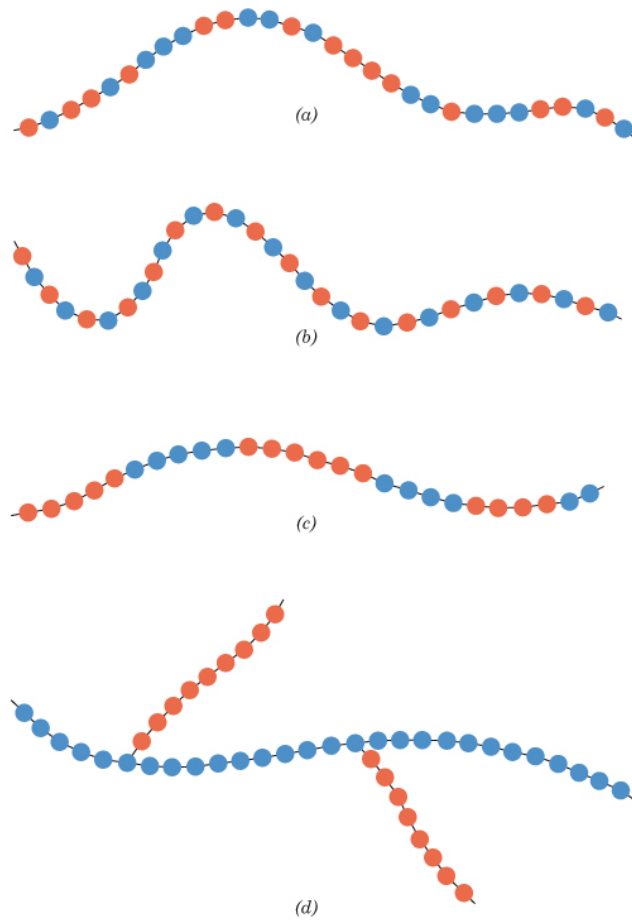


Figura 4.18: rappresentazione schematiche di copolimeri random (a), alternati (b), a blocchi (c) e ad innesto (d). Le due differenti unità ripetitive sono rappresentate da cerchi blu e rossi (Immagine estratta da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, EdiSES)

Esempio di polimero epossidico a legame incrociato:

Prima delle formazione del network

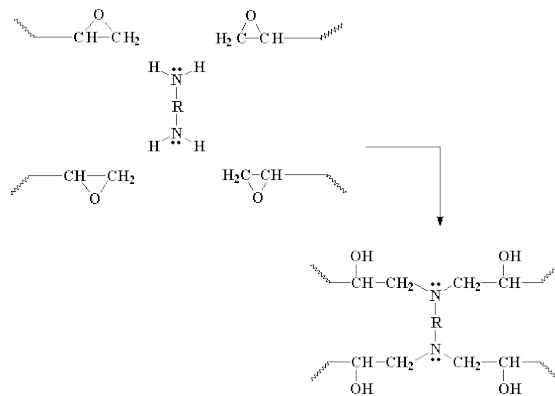


Figura 4.19: esempio di polimero epossidico prima della formazione del legame incrociato
 (Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su:
<http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Dopo la formazione del network:

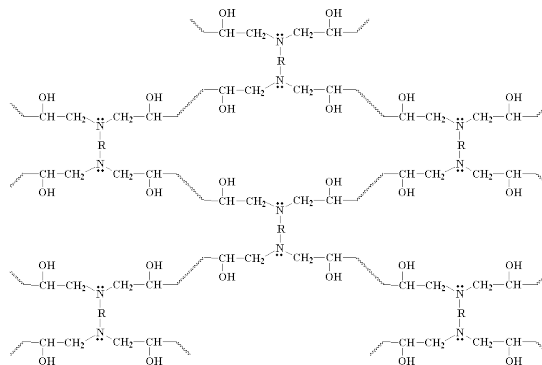


Figura 4.20: esempio di polimero epossidico dopo la formazione del legame incrociato
 (Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su:
<http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Anche i materiali vulcanizzati appartengono alla classe dei materiali polimerici a reticolo incrociato. È il caso del polibutadiene-stirene-butadiene (gomme SBS) impiegate per la fabbricazione dei pneumatici. Tale materiale presenta sia temperatura di transizione

vetrosa che temperatura di fusione (Figura 4.21) ed è detto elastomero (comportamento gommoso), possedendo un segmento di catena stirenico molto rigido (in virtù della presenza dell'anello aromatico che irrigidisce il materiale per il grosso ingombro sterico) ed un segmento di catena butadienico (molto flessibile per la presenza dell'insaturazione, ovvero del doppio legame).

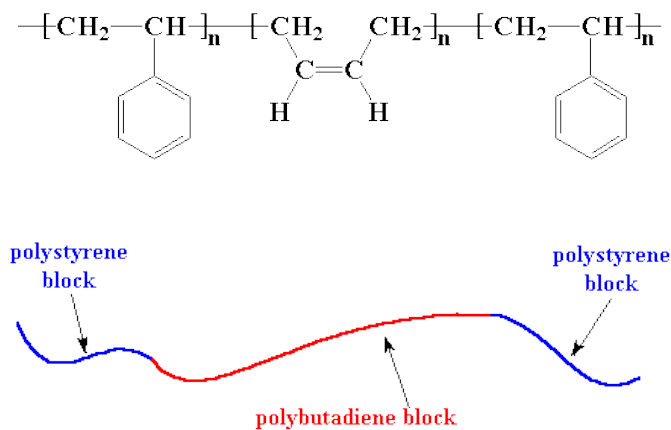


Figura 4.21: polimero a blocchi stirenico-butadienico-stirenico (Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su: <http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

La gomma SBS è, dunque, un polimero a catena lineare di tipo elastomerico. Dopo il processo di vulcanizzazione, diventa un polimero a reticolo incrociato mediante la formazione di legami covalenti (i cosiddetti ponti zolfo). Il materiale non è più a catena lineare e forma legami incrociati, pur mantenendo le caratteristiche di discreta flessibilità tipiche delle gomme.

Processo di vulcanizzazione:

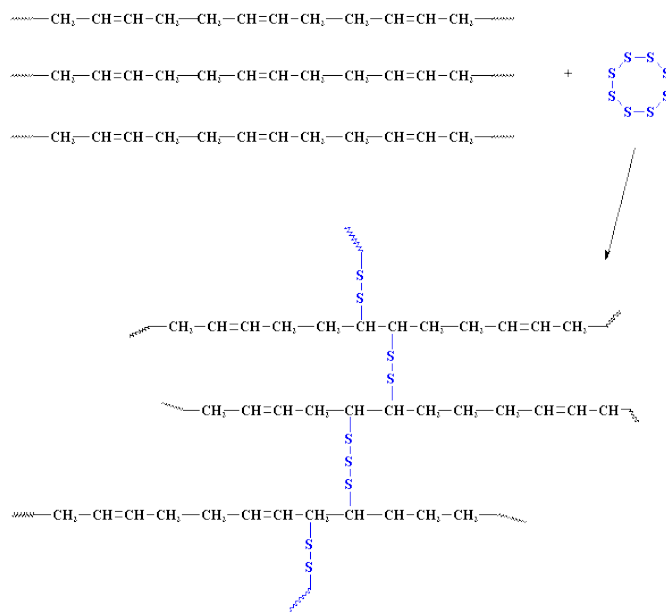


Figura 4.22: processo di vulcanizzazione

Un ultimo esempio di materiale che può presentare sia arrangiamenti lineari della catena polimerica nello spazio che reticolati è il policarbonato. Il gruppo funzionale del policarbonato è:

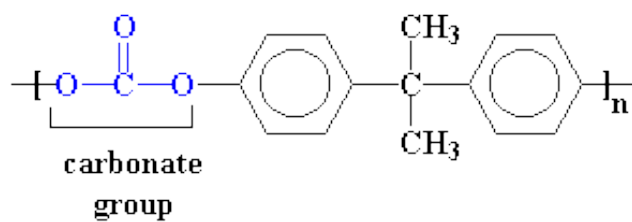


Figura 4.23: gruppo funzionale del policarbonato (Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su: <http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Il policarbonato a catena lineare è prodotto mediante sintesi di sue unità monomeriche dette bisfenolo A e fosgene. Di seguito, è riportata la reazione di formazione della tipica catena del policarbonato lineare:

Primo Step:

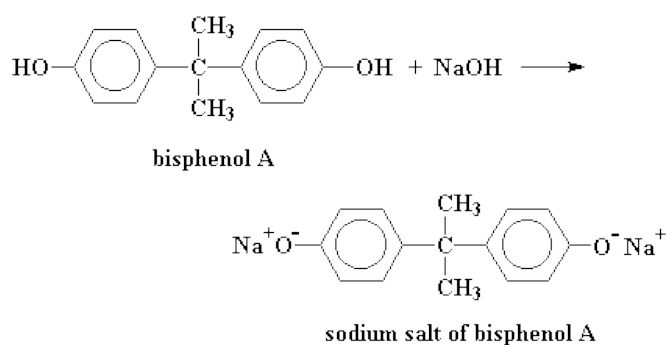


Figura 4.24: formazione del policarbonato lineare, primo step (Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su: <http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Steps successivi:

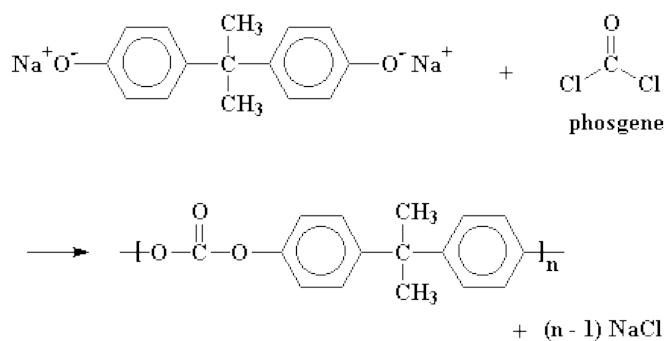


Figura 4.25: formazione del policarbonato lineare, secondo step (Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su: <http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Il policarbonato a struttura ramificata è invece ottenuto per polimerizzazione radicalica con opportuni iniziatori di catena (anche con formazione di catene laterali) a partire da un monomero detto diallil glicol carbonato e riportato in basso:

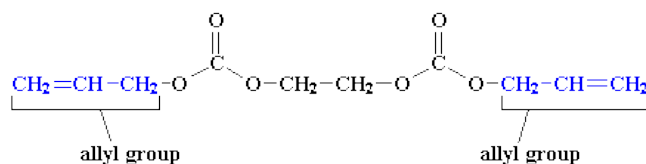


Figura 11.26: policarbonato a struttura ramificata (Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su: <http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Il processo di reticolazione per polimerizzazione radicalica porta alla seguente struttura polimerica:

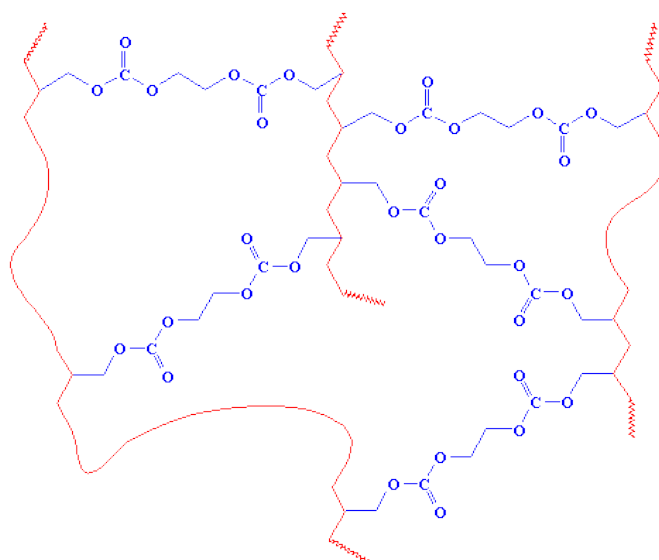


Figura 4.27: rappresentazione della struttura polimerica ramificata del policarbonato (Immagine estratta dalla Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su: <http://pslc.ws/macrog/level2.htm>)

Pertanto, mentre il primo polycarbonato è suscettibile di possedere un intervallo di fusione, il secondo polycarbonato non mostra intervalli di fusione, possedendo legami covalenti reticolati.

La struttura dei materiali polimerici è anche di fondamentale importanza, come sottolineato, per le proprietà macroscopiche dei polimeri. Ed è infatti possibile un'ulteriore classificazione dei polimeri in funzione della loro struttura spaziale in polimeri termoplastici e polimeri termoindurenti. I polimeri termoplastici sono caratterizzati dal presentare una transizione da solido a fluido all'aumentare della temperatura. Essi normalmente esibiscono almeno una temperatura di transizione vetrosa ed un intervallo di temperatura di fusione (una soltanto se sono costituiti da catene polimerizzate a partire da un'unica unità monomerica). I polimeri termoindurenti sono caratterizzati dall'assenza di transizioni solido-fluido all'aumentare della temperatura. Essi normalmente non esibiscono intervalli di fusione. Entrambi i materiali termoplastici e termoindurenti sono suscettibili a degradazione termica quando sono portati a temperature sufficientemente elevate da determinare la rottura dei legami covalenti.

Per quanto precedentemente detto sulla struttura dei materiali polimerici, si può, con un certo grado di approssimazione, concludere che i materiali polimerici a catena lineare e ramificata sono normalmente appartenenti alla classe dei polimeri termoplastici. Essi infatti non presentano strutture "bloccate" in tutte le direzioni per effetto della presenza di legami covalenti (le catene sono tra loro slegate e le loro interazioni sono regolate dai più deboli legami fisici che sono termolabili). I materiali a reticolo incrociato o reticolati sono, invece, normalmente appartenenti alla classe dei polimeri termoindurenti. Essi infatti presentano strutture "bloccate" in tutte le direzioni per effetto della presenza dei vigorosi legami covalenti (le catene sono tutte legate tra di loro).

Un'implicazione pratica del differente comportamento termico dei materiali polimerici termoplastici e termoindurenti è la loro processabilità. I materiali polimerici termoplastici possono essere fusi e rifusi più e più volte. Sebbene, generalmente, la fusione abbassa la qualità dei materiali polimerici (riducendo per parziale degradazione il peso molecolare

medio e, quindi, le proprietà macroscopiche), i termoplastici restano comunque materiali riprocessabili. Viceversa, i materiali polimerici termoindurenti non possono essere riprocessati dopo la reticolazione. Essi possono essere sagomati solo quando sono allo stadio di monomeri. Dopo la reticolazione, il materiale non può essere più riprocessato, in quanto non si può più portare allo stato fluido.

Un'ultima nota sui materiali polimerici riguarda il loro impiego pratico, ovvero industriale. I materiali polimerici sono alla base dei materiali plastici, dopo essere stati opportunamente modificati mediante l'impiego di opportuni materiali ammendanti (detti additivi) che ne condizionano fortemente le proprietà e l'aspetto estetico. La figura 4.26 riporta un breve schema della tecnica che viene adottato per ottenere un materiale plastico, prescindendo dalle tecnologie di lavorazione che possono essere le più disparate in funzione delle caratteristiche della materia prima di partenza e della sua reattività.

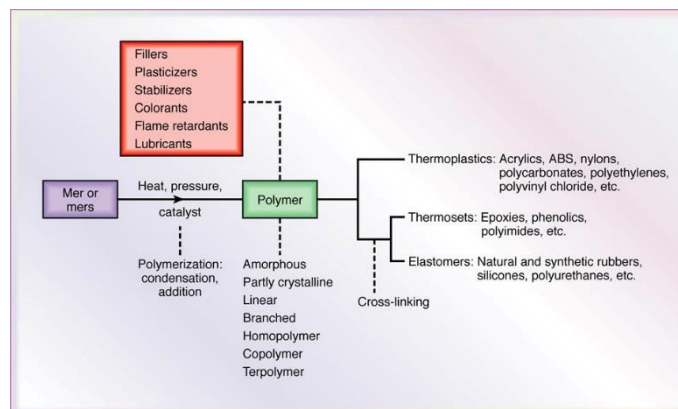


Figura 4.28: processo di additivazione dei materiali polimerici per la fabbricazione di materiali plastici idonei all'impiego industriale (Immagine estratta da Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

Le sostanze (additivi) che, dunque, concorrono alla formulazione dei materiali polimerici sono così di seguito riepilogabili:

1. cariche minerali quali il carbonato di calcio, silice, talco ed, in generale, un'ampia gamma di cariche minerali, le quali, in virtù del loro basso costo ed alta stabilità termica e chimica sono largamente impiegati per la produzione di materiali plastici ingegnerizzati;
2. plastificanti quali i materiali a base di ftalati, i citrati, gli oli di soia, gli oli di soia epossidati, i sorbitoli, i gliceroli e molte altre molecole ramificate le quali, agendo da distanziali, tra le catene principali dei materiali polimerici ne aumentano la flessibilità;
3. stabilizzanti quali, ad esempio, sostanze per migliorare la resistenza dei materiali polimerici all'invecchiamento nel tempo ed all'azione negativa degli agenti atmosferici (umidità, calore e, soprattutto, radiazioni UV);
4. coloranti sia di tipo organico e nella forma di inchiostri liquidi che inorganico e nella forma di pigmenti solidi o dispersi in polimero o in sospensione nella forma di paste colore, i quali servono per conferire aspetti estetici gradevoli ai polimeri;
5. ritardanti di fiammi per prevenire il rischio di infiammabilità di materiali che, nella maggior parte dei casi, sono comunque derivati dalla chimica dei combustibili fossili e dai derivati;
6. lubrificanti per permettere un incremento della lavorabilità dei materiali polimerici durante i processi che ne permettono la formatura;
7. altri additivi che sono largamente impiegati tutte le volte che è necessario conferire particolari proprietà funzionali ai materiali plastici.

4.2 Alcune proprietà macroscopiche dei materiali polimerici [1-6]

In figura 1 sono rappresentate le tre famiglie di risposte in deformazione di materiali polimerici. Come si nota dall'immagine i materiali polimerici possono avere comportamento fragile, duttile e gommosi quando sono sottoposti a sollecitazioni mono-assiali.

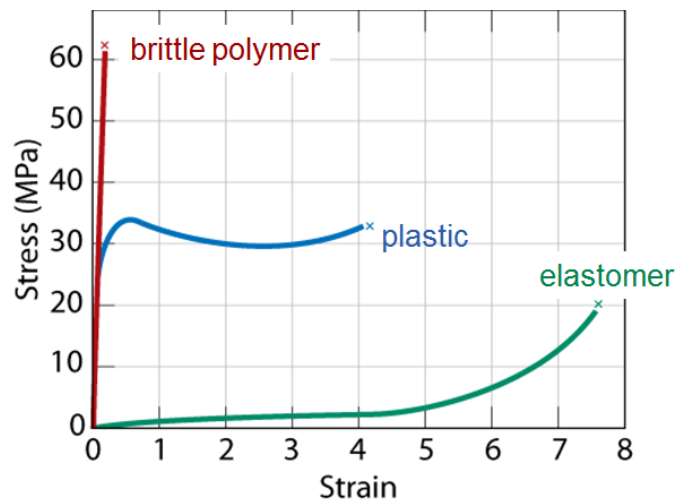


Figura 4.29: curva stress-strain per materiali polimerici con comportamento fragile, duttile e gommoso (Immagine modificata da Callister, Rethwisch, *Scienza ed Ingegneria dei Materiali*, 2008, EdiSES)

Ad esempio, come riportato in figura 4.29, alcuni materiali come le resine melamminiche e fenoliche, entrambe termoindurenti, che esibiscono un comportamento rigido fragile, mentre l'acrilo-butadiene-stirene e la poliammide, entrambi termoplastici un comportamento duttile e tenace ed, infine, un comportamento gommoso e flessibile viene mostrato da molte poliolefine e il politetrafluoroetilene, ancora termoplastici.

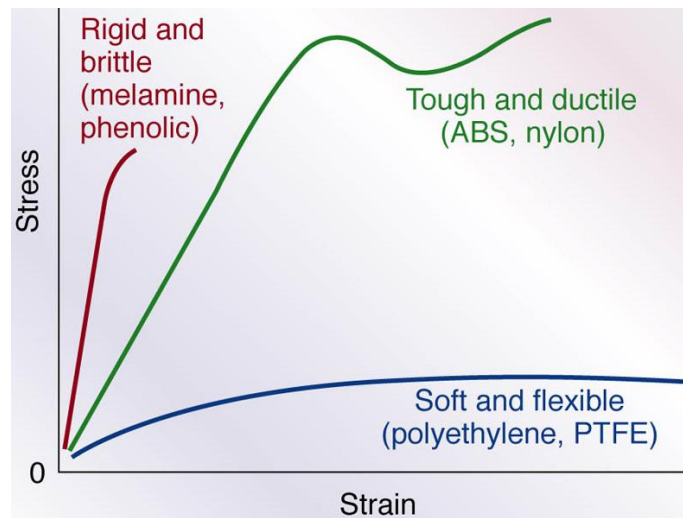


Figura 4.30: esempi pratici di curve stress – strain (Immagine estratta da Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

Tuttavia, l'influenza della temperatura e della velocità di applicazione del carico è estremamente influente sulla risposta a deformazione dei materiali polimerici. Dunque, un materiale che a temperatura inferiore alla temperatura di transizione vetrosa è a comportamento rigido e fragile, a temperature più alte, normalmente, transisce, esibendo comportamenti progressivamente più duttili e flessibili. In maniera analoga, l'effetto della velocità di deformazione è estremamente significativo. Basse velocità di deformazione determinano risposte dei materiali polimerici più duttili (ovvero, come se si stesse aumentando la temperatura). Viceversa, alte velocità di deformazione corrispondono a risposte dei materiali polimerici più rigido – fragili.

Le figure 4.30 e 4.31 chiariscono la sensibilità dei materiali termoplastici e termoindurenti alla temperatura in merito alla risposta a deformazione. In particolar modo, riportano l'andamento del modulo elastico di tali materiali all'aumentare della temperatura e del parametro grado di cristallinità per i materiali termoplastici e grado di reticolazione per i materiali termoindurenti.

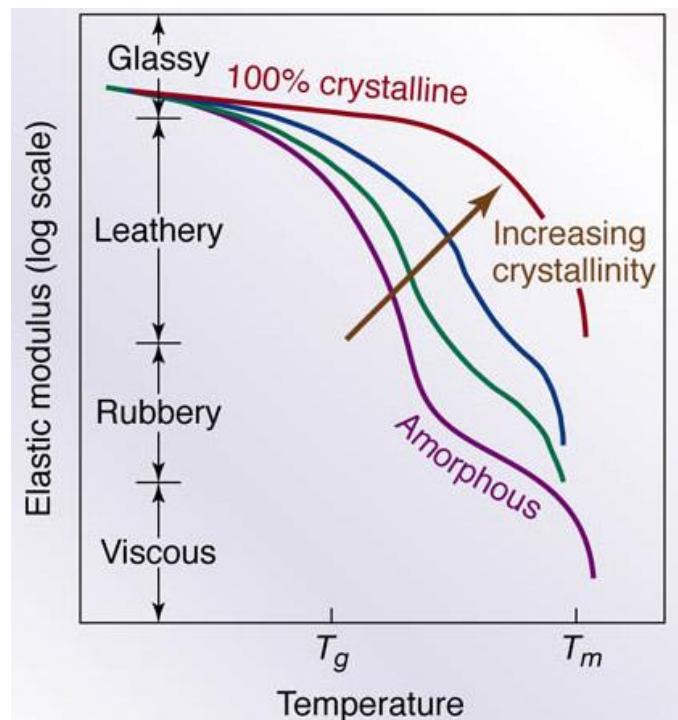


Figura 4.31: effetto della temperatura sul modulo elastico dei polimeri termoplastici amorfi o cristallini (Immagine estratta da Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

È, dunque, palese che i materiali polimerici presentano un comportamento a deformazione che è strettamente funzione delle condizioni al contorno. Un materiale polimerico palesa normalmente quattro differenti comportamenti in funzione delle condizioni di temperatura (e velocità di deformazione) (Figura 4.31): (i) comportamento vetroso; (ii) comportamento flessibile; (iii) comportamento gommoso; (iv) comportamento viscoso. Si può, dunque, parlare di un materiale che può simultaneamente esibire un normale comportamento elastico – plastico (normalmente, al di sotto della temperatura di transizione vetrosa) per transire ad un comportamento viscoso man mano che la temperatura aumenta. In definitiva, si parla di materiali polimerici come materiali a comportamento visco-elastico visco-plastico, racchiudendo in ciò il concetto che tali materiali esibiscono risposte in deformazione differenti in funzione

delle condizioni di sollecitazione e delle condizioni al contorno (nello specifico, della temperatura).

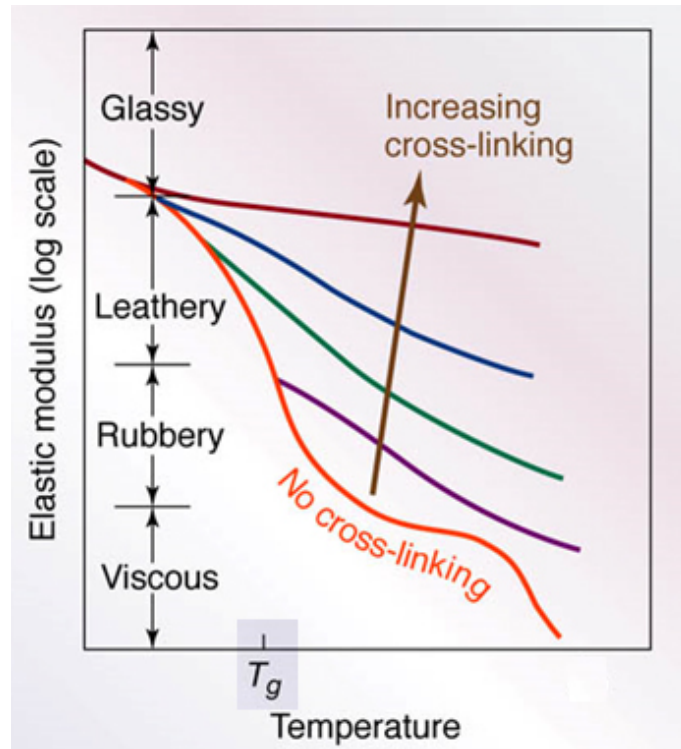


Figura 4.32: effetto della temperatura sul modulo elastico di materiali polimerici termoindurenti (Immagine estratta da Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

La forte sensibilità dei materiali polimerici alla temperatura è stata già discussa nella sezione relativa alla descrizione generale di tale classe di materiali. Si è detto che nei materiali polimerici termoplastici ed, in special modo, in quelli a catena lineare, la temperatura condiziona la robustezza dei legami fisici che regolano le interazioni tra catena e catena. In vero, un aumento di temperatura può corrispondere ad una progressiva perdita di efficienza (abbassamento dell'energia di legame) dei legami fisici fino a poterne causare la rottura (la qual cosa avviene alla temperatura di transizione

vetrosa per la frazione amorfa del polimero e alla temperatura di fusione per la frazione cristallina). Pertanto, la risposta in deformazione di un siffatto materiale non può essere indipendente dalla temperatura. In maniera analoga, anche i materiali termoindurenti sono fortemente condizionati dalla temperatura (Figura 4.32). Sebbene i termoindurenti siano contraddistinti da legami primari che uniscono catena e catena, è da sottolineare che la frazione reticolata di un materiale termoindurente non supera il 50 %. Pertanto, i materiali termoindurenti devono essere immaginati come isole di materiale reticolato all'interno di domini in cui vi sono catene meno organizzate. Tali domini sono suscettibili all'aumento di temperatura, in quanto le interazioni tra le catene appartenenti ad essi sono regolati fondamentalmente da legami fisici. Un aumento di temperatura indebolisce la resistenza di tali domini disorganizzati e, dunque, anche i materiali termoindurenti esibiscono risposte in deformazione progressivamente più a carattere viscoso all'aumentare della temperatura. Intanto, anche i materiali termoindurenti possono esibire una temperatura di transizione vetrosa e questa sarà tanto più evidente quanto più basso è il grado di reticolazione.

Si può evidenziare che i materiali termoplastici presentano un modulo elastico progressivamente decrescente con la temperatura. L'effetto della temperatura è più forte quando il materiale termoplastico è perfettamente amorfo. La diminuzione del modulo elastico con l'aumento della temperatura diventa sempre meno consistente, allorché aumenta il grado di cristallinità. Ciò si spiega con la maggior organizzazione dei domini cristallini che esibiscono legami fisici orientati e, dunque, più stabili termicamente. I materiali termoindurenti posseggono un modulo elastico che decresce all'aumentare della temperatura. Tale effetto è più marcato per materiali termoindurenti che sono caratterizzati da bassi gradi di reticolazione, laddove la presenza di domini con catene disorganizzate è prevalente. Tali domini disorganizzati sono regolati da deboli legami fisici e come tali suscettibili all'aumento di temperatura. Un materiale termoindurente con maggior grado di reticolazione possiede molti più legami chimici primari che sono decisamente stabili termicamente e, dunque, più insensibili all'aumento di temperatura. Di conseguenza, all'aumentare del grado di reticolazione nei materiali termoindurenti,

l'effetto dell'aumento della temperatura sulla diminuzione del modulo elastico è meno evidente, fino ad essere quasi assente per polimeri con altissimo grado di reticolazione.

4.2.1 Comportamento statico dei polimeri [2-7]

La Figura 4.33 riporta l'andamento della curva tensione – deformazione per un materiale polimerico termoplastico parzialmente cristallino ed un materiale termoindurente (sia il caso a legame incrociato che il caso reticolato).

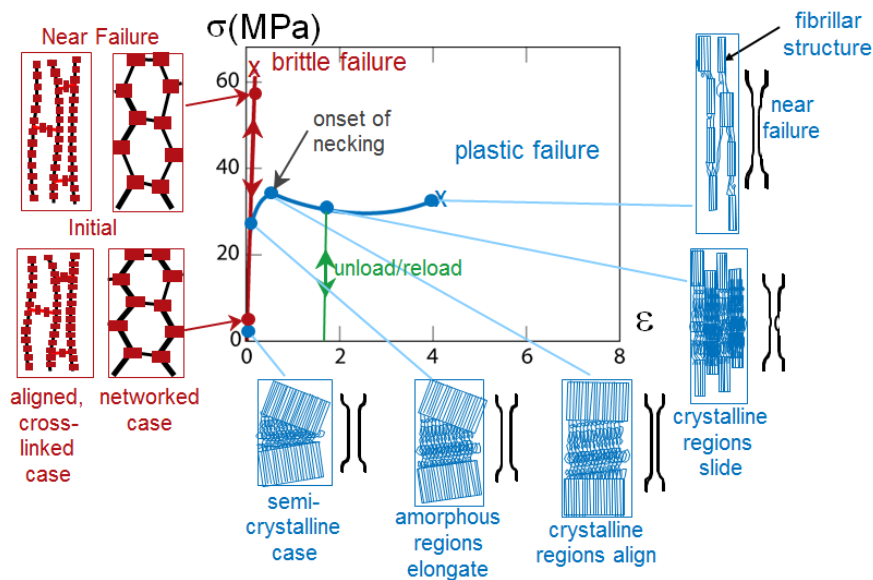


Figura 4.33: relazione tra la struttura dei materiali polimerici e la curva tensione-deformazione: caso dei materiali termoplastici e termoindurenti (Immagine modificata da Callister, Rethwisch, *Scienza ed Ingegneria dei Materiali*, 2008, EdiSES)

Il materiale polimerico termoplastico si comporta in maniera essenzialmente duttile con una curva sforzo – deformazione che prevede un tratto lineare (tratto a comportamento elastico) seguito da un tratto in cui lo sforzo si mantiene sostanzialmente costante o varia poco all'aumentare della deformazione. Nel primo tratto, lineare, della

curva tensione - deformazione, la struttura del materiale termoplastico sottoposto a tensione mono-assiale comincia a deformare come risultato dell'allineamento delle catene di materiale polimerico della frazione amorfa che tendono a stirarsi nella direzione di applicazione del carico. I legami carbonio – carbonio delle singole catene tendono in pratica ad allinearsi progressivamente con la direzione e verso dell'applicazione del carico esterno. Anche le catene appartenenti alla frazione elastica tendono leggermente ad espandersi nella direzione di applicazione della sollecitazione esterna, senza però orientarsi. Alla fine del tratto lineare, la porzione amorfa del materiale polimerico presenta catene polimeriche che sono praticamente ben allineate con la direzione di applicazione della sollecitazione esterna. Viceversa, la parte cristallina, sebbene leggermente espansa, non è ancora orientata dall'applicazione della sollecitazione esterna. E' importante sottolineare che, nel tratto lineare della curva tensione – deformazione, delle due aliquote della deformazione, quella attribuibile alla frazione amorfa (allineamento delle catene) e quella attribuibile alla frazione cristallina (leggera espansione), sola l'ultima è carattere elastico (ovvero, reversibile nel caso in cui il carico cessasse immediatamente di agire sul materiale). La deformazione della frazione amorfa dovuta all'allineamento delle catene è irreversibile, con le catene che non tendono più a riconfigurarsi in una struttura ritorta spontaneamente (regressione energeticamente sfavorita). La leggera espansione della frazione cristallina è invece perfettamente recuperabile, in quanto tali domini ritornano semplicemente nella configurazione di partenza qualora il carico cessasse di agire immediatamente (regressione energeticamente favorita in quanto la morfologia delle catene della frazione cristallina è sostanzialmente la stessa prima e dopo l'espansione dovuta all'applicazione della sollecitazione esterna di tipo mono-assiale).

Per valori della deformazione ancora più elevati (appena dopo la fine del tratto a comportamento parzialmente elastico e lineare del polimero semicristallino), la curva tensione – deformazione presenta un piccolo picco (ovvero, l'innesco del fenomeno della strizione). Tale picco corrisponde all'allineamento dei domini a carattere cristallino del materiale termoplastico con la direzione e verso della sollecitazione esterna (ovvero, si

realizza l'orientamento delle frazioni cristalline con i vari domini che ruotano nella direzione di applicazione della sollecitazione esterna).



Figura 4.34: strizione in un materiale polimerico termoplastico semi-cristallino (Immagine estratta da *The Structure and Properties of Polymers*, disponibile su: <http://www.slideshare.net/umairbukhari3/the-structure-and-properties-of-polymers>)

Aumentando ancora la deformazione, si innesca, dunque, il fenomeno della strizione nel materiale polimerico che procede all'aumentare della deformazione con la zona strizionata che si allunga progressivamente lungo la direzione di applicazione della sollecitazione esterna.

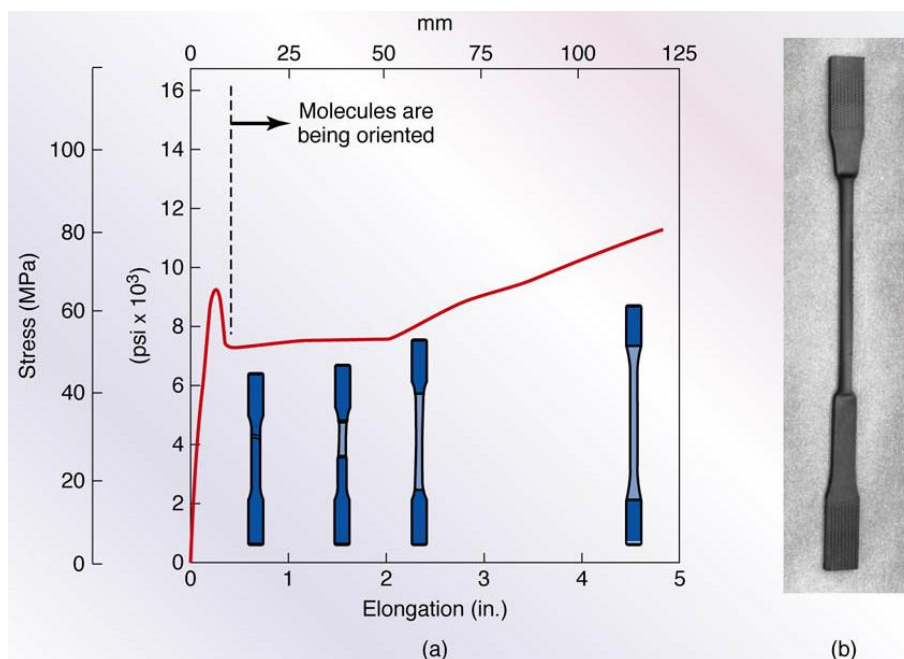


Figura 4.35: curva tensione – deformazione di un materiale termoplastico: relazione tra lo sforzo e la strizione (Immagine estratta da Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

In pratica, quando la strizione si innesca e favorisce l'orientamento dei domini cristallini del materiale polimerico termoplastico nella direzione di applicazione della sollecitazione esterna, il polimero tende a rispondere meglio alla sollecitazione stessa. Infatti, i domini cristallini sono tutti orientati coerentemente e rispondono all'unisono alla sollecitazione esterna. Si può pensare ad una analogia con un materiale metallico laminato, in cui la microstruttura presenta grani tutti orientati nella direzione di laminazione. Come noto, proprio lungo quella direzione il materiale metallico offrirà la migliore risposta meccanica a sollecitazioni esterne. Lo stiramento del materiale polimerico termoplastico è largamente impiegato nella pratica industriale per conferire proprietà migliori ai materiali plastici, orientando i domini a carattere prevalentemente cristallino del polimero. Tale pratica è, ad esempio, tipica dei processi di calandratura di foglie (lastre sottili) in materiale termoplastico (per esempio, nelle poliolefine, ma anche nelle poliesteri termoplastiche come il polietilentereftalato), che vengono stirate (i.e., stretching) assialmente o assialmente e trasversalmente, per ottenere migliori proprietà meccaniche in una (polimero orientato) o in due direzioni (polimero bi-orientato).

Aumentando ancora il livello di deformazione nel materiale polimerico, si genera una corrispondente elongazione nelle catene polimeriche della frazione amorfa e cristallina del materiale polimerico termoplastico, frazioni che rimangono perfettamente allineate alla direzione e verso della sollecitazione esterna. Tuttavia, per valori della deformazione piuttosto elevati, i vari domini cristallini cominciano a deformarsi incoerentemente tra di loro ed a sfibrarsi. All'ulteriore aumento della deformazione, lo sfibramento dei domini amorfi e cristallini continua fino a determinare il collasso del materiale. Figura 4.36 ed 4.37 mostrano chiaramente il progressivo cambiamento della disposizione delle catene in

un materiale polimerico termoplastico semicristallino sottoposto all'applicazione di una sollecitazione esterna mono-assiale.

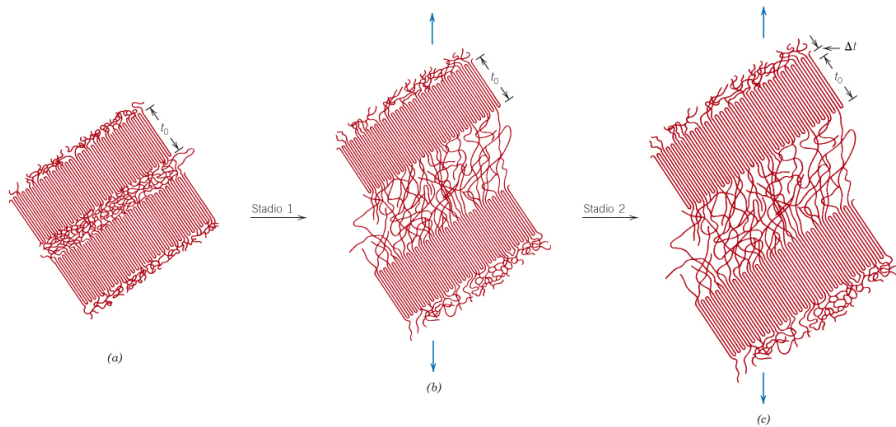


Figura 4.36: unità caratteristica e gruppo funzionale (Immagine estratta da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, EdiSES)

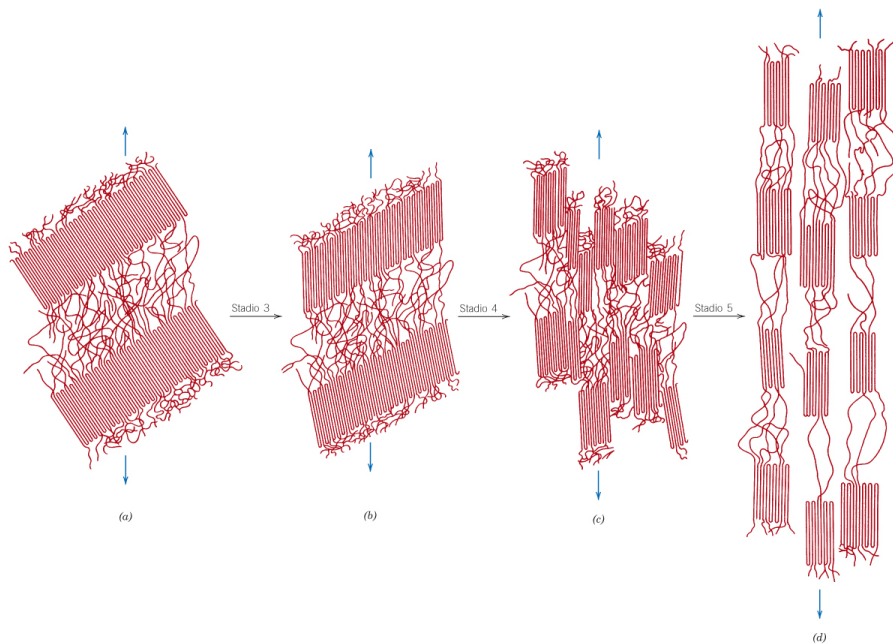


Figura 4.37: unità caratteristica e gruppo funzionale (Immagine estratta da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, EdiSES)

Il comportamento durante la sollecitazione mono-assiale di un materiale polimerico termoindurente è più semplice. Il materiale presenta legami covalenti anche tra catena e catena che determinano il loro rigido collegamento. Pertanto, il materiale sottoposto a sollecitazione esterna molto elevata non può che deformare leggermente nella direzione di applicazione del carico che esibisce un comportamento rigido perfettamente elastico. Per sollecitazioni sufficientemente elevate, i legami primari collasseranno, determinando dunque la rottura del materiale.

Una nota a parte la meritano i materiali a comportamento elastomerico, già menzionati nella sezione relativa all'inquadramento dei materiali polimerici. Tali elastomeri possono esibire comportamento termoplastico o termoindurente. Anche in caso di comportamento termoindurente, tipico degli elastomeri vulcanizzati, l'andamento della curva sforzo – deformazione è quello riportato in figura 4.38.

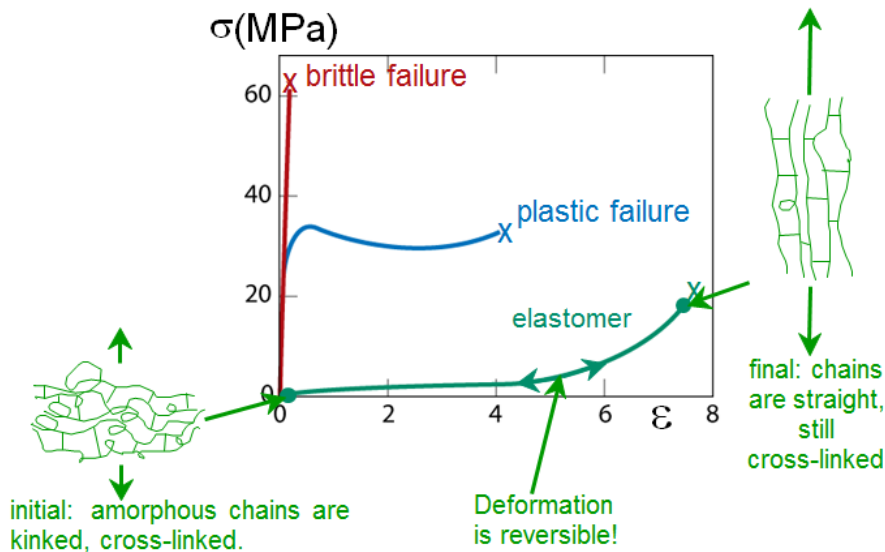


Figura 4.38: relazione tra la struttura dei materiali polimerici e la curva tensione-deformazione: caso dei materiali elastomeri termoindurenti (Immagine modificata da Callister, Rethwisch, Scienza ed Ingegneria dei Materiali, 2008, EdiSES)

Gli elastomeri termoindurenti posseggono un ampio dominio amorfo che, quando è sottoposto ad una sollecitazione esterna di tipo mono-assiale, tende a stirarsi nella direzione di applicazione del carico, orientandosi parallelamente ad esso. Pertanto, sono sufficienti piccoli sforzi per vincere la resistenza offerta dai deboli legami fisici tra catena e catena della frazione amorfa e permettere l'allineamento della stessa nella direzione di applicazione del carico, con conseguenti valori della deformazione corrispondente estremamente elevati. La rottura del materiale può insorgere a deformazioni elevatissime, allorquando le frazioni amorphe sono già allineate con la direzione di applicazione del carico. In tale circostanza, un ulteriore aumento della sollecitazione esterna dovrebbe essere assorbito dai legami primari esistenti tra catena e catena che, ovviamente, a sollecitazione piuttosto elevate finiscono per collassare, provocando la rottura macroscopica del materiale polimerico elastomero.

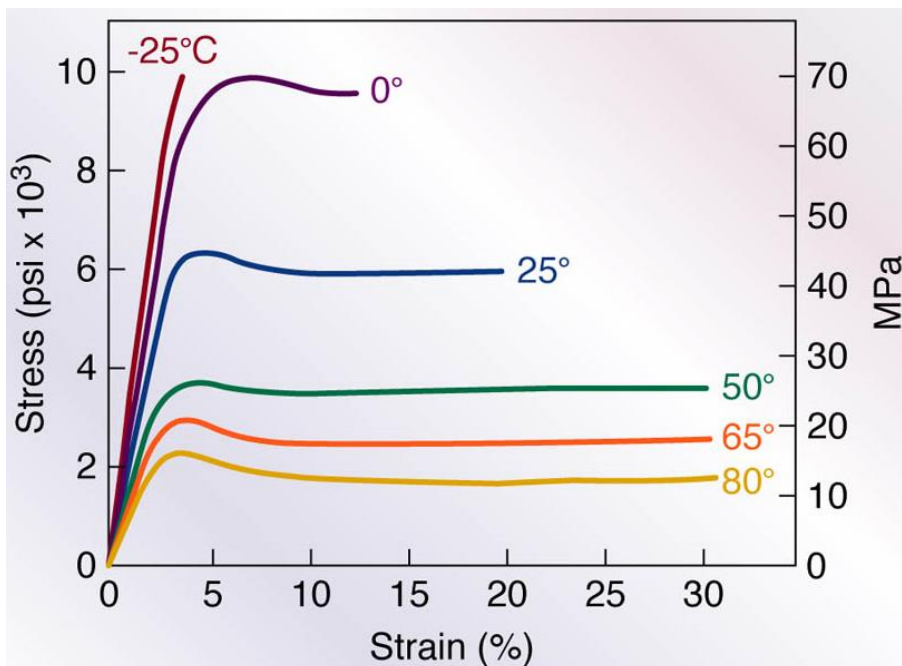


Figura 4.39: effetto della temperatura sul modulo elastico e sulla deformabilità di materiali polimerici termoplastici (Immagine estratta da Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

La figura 4.39 riporta un diagramma in cui l'effetto della temperatura è discusso in funzione delle proprietà dei materiali polimerici sottoposti ad una sollecitazione mono-assiale. Come anticipato, l'effetto della temperatura è estremamente importante, in quanto condiziona le interazioni tra catene, in genere indebolendole. Pertanto, un aumento della temperatura provoca uno shift verso il basso e verso destra delle curva tensione – deformazione con il valore del modulo elastico che diminuisce sensibilmente insieme al valore della tensione di innesco del fenomeno della strizione. In contrasto, il valore dell'elongazione cresce sensibilmente con l'aumentare della temperatura che rende i polimeri molto più duttili e flessibili.

4.2.2 Comportamento dinamico dei polimeri [2-13]

L'ultima parte di tale sezione è dedicata alla descrizione del comportamento dinamico dei materiali polimerici. Tale comportamento è di notevole rilevanza proprio per la forte sensibilità dei materiali polimerici alla velocità di applicazione del carico e, nel merito, alla velocità di deformazione. Allo stesso tempo, la variazione combinata di velocità di deformazione e temperatura influenza in maniera ancora più significativa la risposta a deformazione di un materiale polimerico.

Le due prove che sono impiegate per cominciare ad illustrare il comportamento dinamico dei materiali polimerici sono le prove di creep e stress relaxation. La prima prova prevede l'applicazione di una tensione costante sul materiale polimerico nel tempo, misurando la variazione nella deformazione corrispondente. La tensione è scelta da indurre normalmente una deformazione iniziale nel polimero sufficientemente piccola da non determinare strizione. La seconda prova, viceversa, prevede l'applicazione di una deformazione costante nel tempo sul materiale e si misura la variazione nel tempo della tensione necessaria per mantenere detta deformazione.

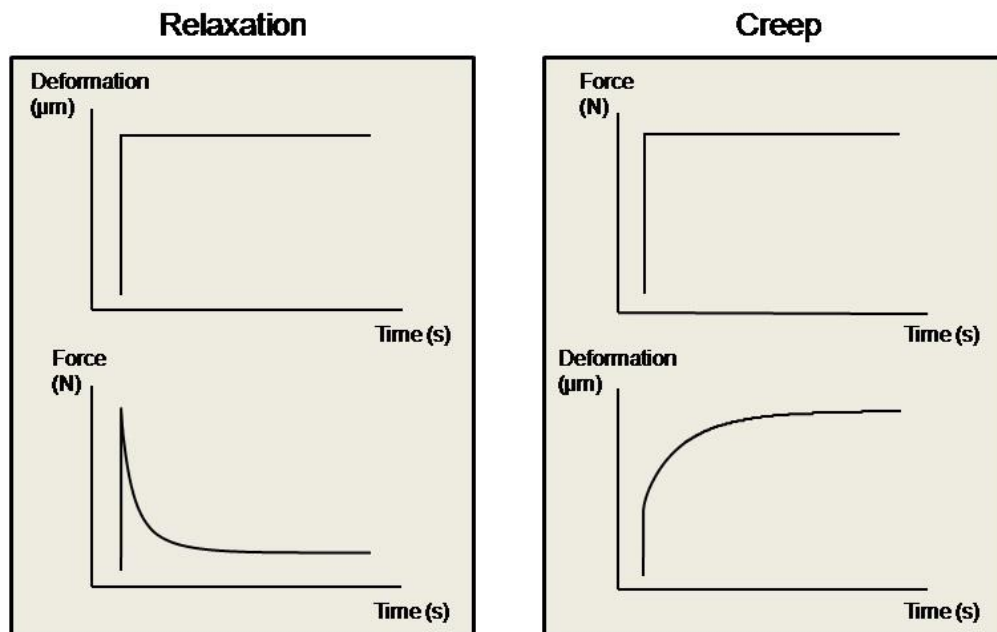


Figura 4.40: prova di creep e di stress relaxation (Immagine tratta da *Biomechanics and Modeling of Skeletal Soft Tissues*, R.K. Skeletan, S. Saarakkala, disponibile su: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/22189.pdf>)

La prova di creep mostra un progressivo aumento della deformazione nel tempo di un polimero sottoposto a tensione costante. Ciò è da attribuire al progressivo allungamento ed orientamento della frazione amorfa nella direzione di applicazione della sollecitazione esterna. Col progredire della prova, l'applicazione della tensione costante ha effetto anche sui domini a prevalente carattere cristallino e, sul lungo periodo, può provocare il collasso del materiale. In tal senso, il creep viene definito primario, secondario e terziario in merito all'effetto che induce nel materiale polimerico. Nella fase primaria, il materiale polimerico esibisce un incremento della deformazione piuttosto rapido nel tempo allorquando esso è sottoposto all'azione di un ben determinato valore di tensione. Tale deformazione è in un materiale semi-cristallino certamente riconducibile all'orientamento ed allungamento delle catene della frazione amorfa nella direzione di applicazione della tensione. Nella fase secondaria, l'aumento della deformazione nel

materiale è molto lenta. Tale aumento della deformazione in un materiale termoplastico semi-cristallino è in parte riconducibile alla continua estensione dei domini amorfi ed, in parte, a primi effetti di orientamento ed espansione dei domini a prevalente carattere cristallino. Infine, la fase terziaria è caratterizzata da un nuovo repentino aumento della deformazione nel tempo che porta al collasso del materiale. È, dunque, chiaro che tale fase in un materiale termoplastico semi-cristallino è riconducibile al progressivo sfibramento delle catene polimerico ed alla loro successiva rottura.

Nella prova di stress relaxation, si osserva invece un progressivo calo della tensione nel tempo, necessario per mantenere un determinato valore di deformazione nel materiale polimerico. In sostanza, il materiale polimerico si adatta progressivamente al nuovo stato di deformazione imposto e richiede sempre meno sforzo per mantenersi in quello stato.

Sia la prova di creep che la prova di stress relaxation dimostrano la capacità dei materiali polimerici e, nella fattispecie, dei materiali polimerici termoplastici semi-cristallini a riconfigurare la struttura del materiale stesso in funzione delle caratteristiche della sollecitazione esterna. In pratica, se è dato sufficiente tempo, le catene del materiale polimerico tendono a riconfigurarsi secondo l'input della sollecitazione esterna, diventando progressivamente coerenti con essa. Si pensi alla prova di creep, dove una tensione costante, anche piuttosto modesta da non generare strizione nel materiale, provoca il collasso del materiale stesso dopo un arco di tempo sufficiente. In pratica, le catene si deformano coerentemente con questa piccola sollecitazione esterna, conformandosi ad essa. Tali catene possono arrivare a deformarsi così tanto nel tempo da poter collassare. In maniera del tutto analoga, nella prova di stress relaxation, per imporre un determinato valore di deformazione nel materiale polimerico è inizialmente necessario un valore di tensione. Tale valore diminuisce progressivamente in virtù della capacità del polimero di riconfigurarsi coerentemente con la deformazione imposta, riducendo l'esigenza di applicare un elevato sforzo esterno. In pratica, anche nella prova di stress relaxation, le catene di cui è costituito il polimero si orientano coerentemente con la deformazione imposta, riducendo progressivamente l'entità della tensione nel

tempo da imprimere al materiale polimerico per conservare lo stato di deformazione imposto.

È altresì di interesse, valutare l'effetto combinato del tempo e della temperatura sulla risposta a deformazione dei materiali polimerici. Le figure 4.41 e 4.42 mostrano, ad esempio, l'effetto della temperatura su una prova di creep condotta su un materiale polimerico.

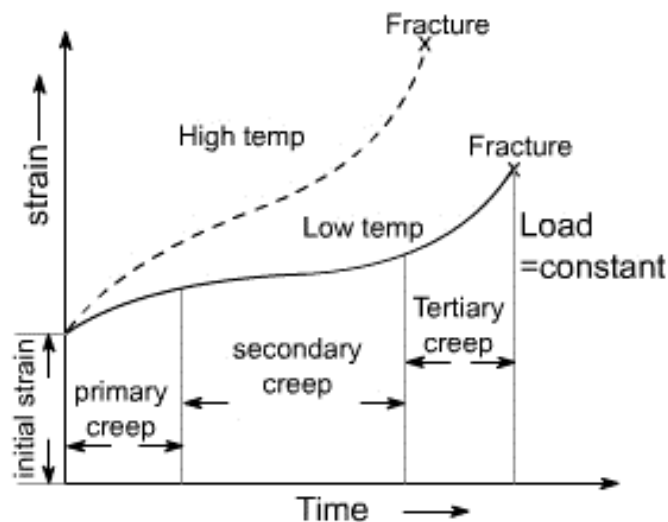


Figura 4.41: effetto della temperatura sulla prova di creep (Immagine estratta da Long term performance of polymers, disponibile su:

<http://www.me.umn.edu/labs/composites/Projects/Polymer%20Heat%20Exchanger/Creep%20description.pdf>)

L'aumento della temperatura (così, come in maniera analoga un aumento della tensione iniziale) provoca una accelerazione della deformazione del materiale polimerico durante la prova di creep. Come più volte sottolineato, ciò è da addebitarsi, nei materiali polimerici termoplastici semi-cristallini, alla termolabilità dei legami fisici esistenti tra catena e catena

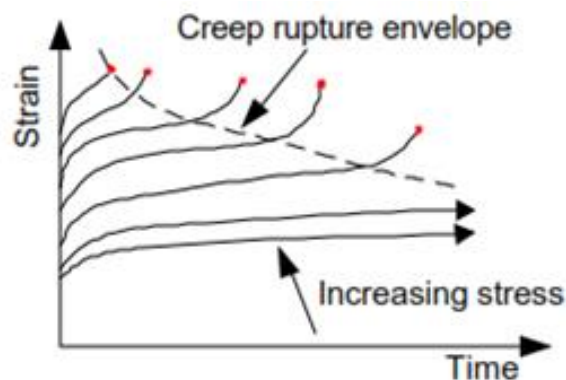


Figura 4.42: inviluppo delle curva di creep ottenute all'aumentare della tensione iniziale oppure all'aumentare della temperatura (Immagine estratta da Long term performance of polymers, disponibile su: <http://www.me.umn.edu/labs/composites/Projects/Polymer%20Heat%20Exchanger/Creep%20description.pdf>)

L'aumento della temperatura rende tali legami più laschi e, pertanto, il materiale è più suscettibile a deformazione. Nel caso specifico, i fenomeni di creep si manifestano molto più rapidamente ad elevata temperatura, laddove la capacità mutua di scorrere delle catene del materiale polimerico è fortemente aumentata in virtù dell'indebolimento delle interazioni fisiche tra catena e catena. È possibile anche costruire il cosiddetto inviluppo delle curve di creep, ottenuto ricongiungendo attraverso la curva dei best fit i punti di rottura a creep del corrispondente materiale polimerico, ottenuti, ad esempio, aumentando il valore iniziale della tensione applicata o, equivalentemente, a parità di tensione, aumentando il valore della temperatura a cui è condotta la prova.

La prova di creep permette di definire un parametro di valutazione dei materiali polimerici estremamente importante, ovvero il parametro C definito come il rapporto tra la deformazione del materiale polimerico al variare del tempo durante una prova di creep e la tensione inizialmente applicata durante la prova di creep stessa:

$$C(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad (1)$$

Il parametro C è, dunque, un rapporto tra una deformazione ed una tensione, esattamente l'inverso di un modulo elastico. Tuttavia, a differenza del modulo elastico, il parametro C non è costante, ma è intrinsecamente variabile proprio per come è definito. Se, inoltre, si prova a ragionare sui valori che può assumere tale parametro al variare della temperatura di prova (si veda la figura 4.42), ci si rende conto che esso è fortemente suscettibile dell'influenza della temperatura stessa. Tale parametro è però potenzialmente estremamente utile, perché permette di definire i cosiddetti fattori di shift dei materiali polimerici. Si supponga, ad esempio, di conoscere il valore del parametro C ad un determinato tempo di prova e per una determinata temperatura. Ebbene, il fattore di shift permette di risalire immediatamente al valore del parametro C ad un'altra temperatura. Il fattore di shift dei materiali polimerici è definito come:

$$\log a = \frac{-C_1(T-T_0)}{-C_1+(T-T_0)} \quad (2)$$

C_1 e C_2 sono costanti empiriche (i cui valori, normalmente positivi, sono disponibili in letteratura), T_0 è la temperatura di riferimento a cui il parametro C per un determinato valore del tempo di prova, T è la nuova temperatura a cui si vuole calcolare il fattore C .

L'andamento del fattore di shift a è rappresentato in figura 4.43.

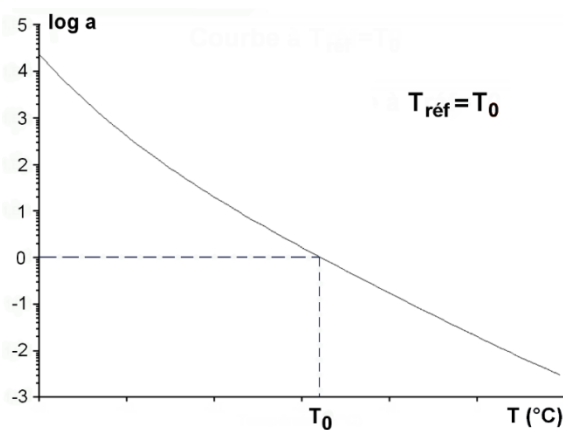


Figura 4.43: andamento del fattore di shift con la temperatura (Immagine estratta da https://en.wikipedia.org/wiki/Time%20%93temperature_superposition)

Se si considerano valori di temperatura T minori della temperatura di riferimento T_0 , il valore del $\log(a)$ aumenta ed è maggiore di zero (pertanto $a > 1$). Viceversa per valori di T maggiori della temperatura di riferimento T_0 , il valore del $\log(a)$ diminuisce ed è minore di zero (pertanto, $0 < a < 1$). È possibile definire un tempo ridotto come il rapporto tra il generico tempo di prova t ed il parametro di shift a :

$$t^* = t/a \quad \text{Eq. (2)}$$

Ebbene, se si considerano valori di temperatura T minori della temperatura di riferimento T_0 , il fattore di shift a è maggiore di 1 ed il valore del tempo ridotto t^* è minore del valore del tempo di prova t . Se, invece, si considerano valori di T maggiori della temperatura di riferimento T_0 , il valore del fattore di shift a è compreso tra 0 ed 1 ed il valore del tempo ridotto t^* è maggiore del valore del tempo di prova t . In sostanza, si stabilisce una relazione tra la nuova temperatura ed il tempo ridotto.

Come è noto, un aumento di temperatura comporta valori di deformazione a creep per il materiale testato più elevati a parità di altre condizioni. Pertanto, un aumento di temperatura è normalmente associabile ad un aumento del fattore di creep C . Si può concludere che il fattore di creep C cresce al crescere del tempo ridotto t^* (anch'esso crescente con la temperatura) e che il fattore di creep C decresce al decrescere del tempo ridotto t^* . L'andamento del fattore di creep C con la temperatura T , ovvero con il tempo ridotto t^* , è riportato nella figura 4.44.

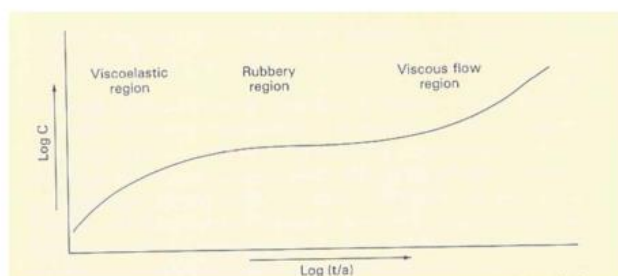


Figura 4.44: andamento del fattore di creep C con il tempo ridotto t^* , ovvero con la temperatura (Immagine estratta da *Determinazione delle proprietà di interesse tecnologico dei polimeri*, disponibile su: <http://chifis.unipv.it/mustarelli/dpp.pdf>)

In maniera del tutto analoga si può ragionare con la prova di stress relaxation. Intanto, la figura 4.45 riporta l'effetto della temperatura. La prova di stress relaxation permette di definire il cosiddetto modulo di rilassamento, come il rapporto della tensione variabile nel tempo misurata durante la prova e la deformazione iniziale applicata:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (3)$$

Un aumento della temperatura di prova, determina un'accelerazione della diminuzione della tensione necessaria ad assicurare il valore iniziale di deformazione imposto. Conseguentemente, il valore del modulo di rilassamento si abbassa allorché si aumenta la temperatura di prova.

La figura 4.46 mostra, dunque, l'andamento del modulo di rilassamento nel tempo per un materiale polimerico calcolato alla temperatura di riferimento T_0 ed ad una temperatura generica T maggiore della temperatura di riferimento T_0 .

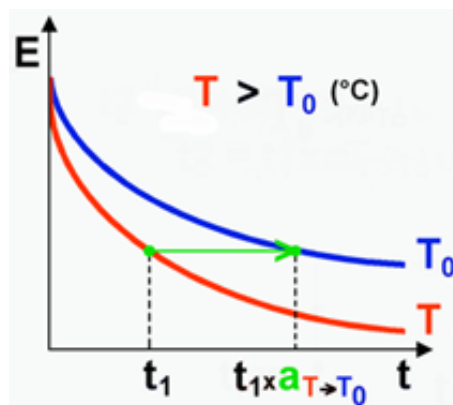


Figura 4.45: andamento del modulo di rilassamento E al variare della temperatura di prova (Immagine estratta da https://en.wikipedia.org/wiki/Time%20%93temperature_superposition)

Anche per la prova di stress relaxation può essere preso in considerazione il fattore di shift. L'approccio che deve essere utilizzato non cambia.

Pertanto, se si considerano valori di temperatura T minori della temperatura di riferimento T_0 , il fattore di shift a è maggiore di 1 ed il valore del tempo ridotto t^* è minore del valore del tempo di prova t . Se, invece, si considerano valori di T maggiori della temperatura di riferimento T_0 , il valore del fattore di shift a è compreso tra 0 ed 1 ed il valore del tempo ridotto t^* è maggiore del valore del tempo di prova t . In sostanza, si stabilisce una relazione tra la nuova temperatura ed il tempo ridotto.

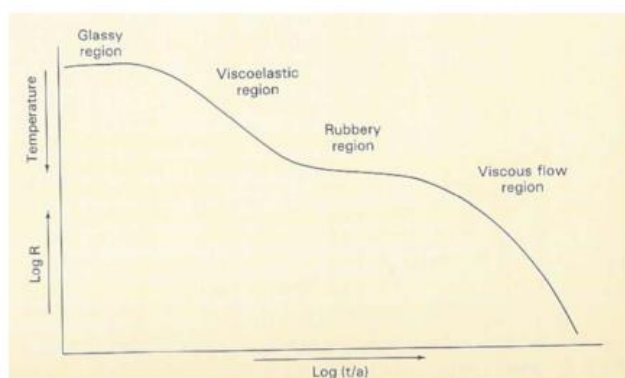


Figura 4.46: andamento del modulo di rilassamento E_r con il tempo ridotto t^ , ovvero con la temperatura (Immagine estratta da Determinazione delle proprietà di interesse tecnologico dei polimeri, disponibile su: <http://chifis.unipv.it/mustarelli/dpp.pdf>)*

Come è noto, un aumento di temperatura comporta valori di modulo di rilassamento E_r per il materiale testato più basso a parità di altre condizioni. Pertanto, un aumento di temperatura è normalmente associabile ad una diminuzione del modulo di rilassamento E_r . Si può concludere che il modulo di rilassamento E_r decresce al crescere del tempo ridotto t^* (crescente con la temperatura) e che il modulo di rilassamento E_r cresce al decrescere del tempo ridotto t^* . L'andamento del modulo di rilassamento E_r con la temperatura T , ovvero con il tempo ridotto t^* , è riportato nella figura 4.46. Per analogia con la figura 4.45, si potrebbe tracciare un concetto di tempo ridotto anche per il modulo elastico di materiali termoplastici e termoindurenti, giungendo ad andamenti del tutto simili a quelli ottenuti per il modulo di rilassamento all'aumentare della temperatura

ovvero, in maniera del tutto equivalente, al diminuire della velocità di deformazione del materiale.

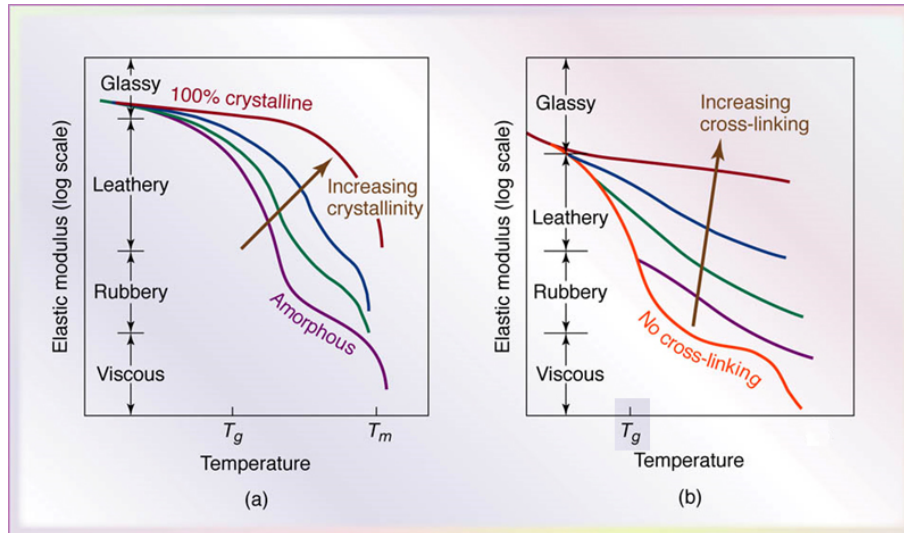


Figura 4.47: effetto della temperatura sul modulo elastico di materiali polimerici termoplastici e termoindurenti (Immagine estratta da Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, by Serope Kalpakjian and Steven R. Schmid, 2006 Pearson Education, Inc.)

Pertanto, una variazione di temperatura, ovvero, in maniera del tutto analoga, una variazione della velocità di deformazione possono indurre nei materiali polimerici transizioni da comportamento vetroso a comportamento flessibile, gommoso e, addirittura, viscoso. Ancora, il grado di cristallinità in un termoplastico e di reticolazione in un termoindurente, rendono il materiale polimerico meno sensibile alle variazioni di temperatura (maggiore organizzazione delle catene e legami fisici/chimici meglio strutturati) e, dunque, alle transizioni di comportamento termico (ovvero, di comportamento a valori variabili di velocità di deformazione).

L'influenza della velocità di deformazione sul comportamento a deformazione dei materiali polimerici è comunque studiabile attraverso le cosiddette prove in frequenza (ovvero, prove cicliche in cui l'ampiezza e il verso della tensione applicata cambia

ciclicamente e con una determinata frequenza durante la prova). La figura 4.48 riporta l'andamento tipico di una relazione tensione ciclica – deformazione ciclica di un materiale polimerico.

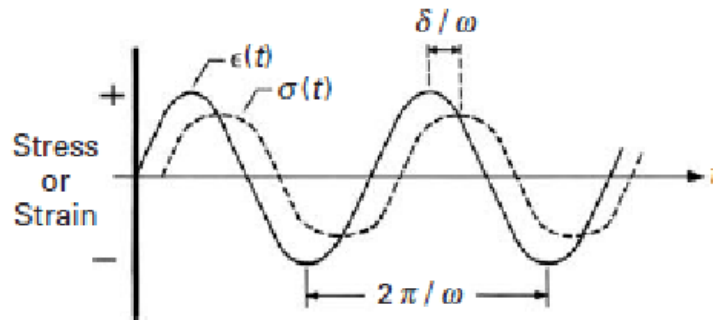


Figura 4.48: andamento della relazione tensione deformazione in prove cicliche (Immagine estratta da *Microstructural characterization & viscoelastic properties of AlZnMg & AlCuMg alloys*, J. I. Rojas Gregorio, disponibile su https://www.researchgate.net/figure/268809433_fig3_Fig-3-Viscoelastic-response-of-a-material-with-phase-lag-between-stress-and-strain-41)

L'andamento della tensione può essere descritto da questa funzione sinusoidale:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

L'andamento della deformazione può essere descritto da questa funzione sinusoidale:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (5)$$

I materiali polimerici sollecitati con una determinata tensione sinusoidale rispondono deformandosi secondo un andamento sinusoidale, che è, però, shiftato nel tempo rispetto alla tensione sinusoidale. Tale shift, anche detto ritardo o ritardo della risposta, viene di norma indicato con δ ed è espressione dell'aliquota a comportamento viscoso del

materiale polimerico. Definire la differenza tra comportamento elastico e comportamento viscoso è estremamente semplice.

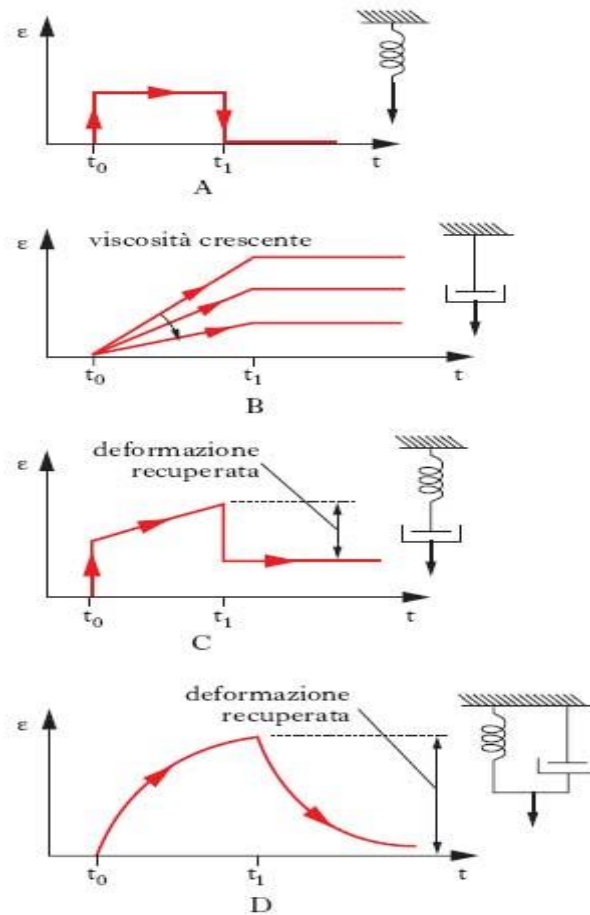


Figura 4.49: modelli di comportamento elastico, viscoso e viscoelastico di materiali polimerici; a) comportamento perfettamente elastico; b) comportamento perfettamente viscoso; c) d) modelli a comportamento visco elastico (Immagine estratta da Enciclopedia Treccani, Viscoelasticità, disponibile su:

<http://www.treccani.it/enciclopedia/viscoelasticita/>)

Un materiale si dice a comportamento perfettamente elastico se la sua deformazione si palesa istantaneamente all'applicazione del carico e viene completamente ed istantaneamente recuperata quando il carico cessa di agire (ad esempio, il

comportamento tipico di una molla in materiale metallico armonico). Un materiale si dice a comportamento perfettamente viscoso se impiega un certo intervallo di tempo per deformarsi allorché è sottoposto ad un determinato valore della sollecitazione esterna. Inoltre, il materiale perfettamente viscoso non recupera la deformazione allorché il carico cessa di agire. Infine, la pendenza con la quale la deformazione di un materiale viscoso si sviluppa nel tempo a parità di sollecitazione esterna è una misura della viscosità del materiale stesso. Pertanto, un materiale molto viscoso deforma molto meno di un materiale poco viscoso a parità di sollecitazione applicata.

È, dunque, evidente il significato del ritardo δ precedentemente definito in merito alla prova ciclica riportata in figura 4.48. È evidente che un materiale perfettamente elastico esibisce un ritardo nullo tra la tensione e la deformazione in una prova ciclica ed, invece, un materiale a comportamento perfettamente viscoso esibisce un ritardo di 90° . Sono, poi, immaginabili situazioni intermedie di materiali a comportamento viscoelastico con $0^\circ < \delta < 90^\circ$ e ben descrivibili dai modelli teorici di comportamento riportati in figura 4.49. La prova ciclica ci permette di definire altri fattori di notevole rilevanza pratica nello studio della risposta in deformazione dei materiali polimerici quali il modulo primario (ovvero, lo storage modulus), il modulo secondario (ovvero, il loss modulus), il modulo complesso, combinazione del modulo primario e secondario, ed il fattore di perdita (rapporto tra modulo secondario e primario):

Modulo primario:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (6)$$

Modulo secondario:

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (7)$$

Modulo complesso:

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'' \quad (8)$$

Fattore di perdita:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (9)$$

Il modulo primario è associato al comportamento dell'aliquota di materiale a risposta elastica. Il modulo secondario è associato al comportamento dell'aliquota di materiale a risposta viscosa. Il fattore di perdita per cui mi stima il rapporto tra le due aliquote. Il modulo primario e secondario sono anche la parte reale ed immaginaria di un cosiddetto modulo complesso, espressione della risposta complessiva del materiale alla sollecitazione esterna ciclica. All'aumentare del fattore di perdita, aumenta il ritardo nella risposta in deformazione del materiale polimerico durante l'applicazione di una tensione ciclica.

È, inoltre, importante sottolineare che per la maggior parte dei fusi polimerici, i moduli primari e secondari dipendono solo dalla frequenza di oscillazione e non, in maniera significativa, dall'ampiezza. Inoltre, per tali materiali, a basse frequenze il modulo secondario è prevalente (materiale a carattere viscoso). All'aumentare della frequenza, il modulo primario e secondario tendono ad eguagliarsi (materiale a carattere misto, ovvero viscoelastico).

In maniera del tutto analoga, le proprietà dinamo-meccaniche dei materiali polimerici si possono esprimere attraverso il concetto di viscosità e viscosità complessa, parametri strettamente associati ai moduli caratteristici precedentemente descritti. Valgono dunque le seguenti formule:

Viscosità primaria:

$$\eta' = \frac{E''}{\omega} \quad (10)$$

Viscosità secondaria:

$$\eta'' = \frac{E''}{\omega} \quad (11)$$

Viscosità complessa:

$$\eta^* = \frac{E^*}{i\omega} = \eta' - i\eta'' \quad (12)$$

Valgono inoltre le seguenti relazioni:

$$|E^*| = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (13)$$

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} = \frac{1}{\omega} \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (14)$$

Pertanto, i modelli riportati in figura 4.49 sono largamente impiegati per la descrizione dei materiali polimerici ed, in particolar, dei fusi polimerici, in congiunzione con le espressioni di viscosità precedentemente citate.

Un'ultima nota riguarda l'applicazione del metodo del fattore di shift al modulo primario. La procedura è esattamente analoga a quella mostrata per il caso del modulo del fattore di rilassamento. Come precedentemente accennato, è possibile attraverso la definizione di un tempo ridotto, costruire l'andamento del modulo di rilassamento di un materiale polimerico al variare della temperatura di prova, noto che sia il suo valore in corrispondenza di una temperatura di riferimento. In vero, tale procedura è particolarmente valida quando siamo intorno alla temperatura di transizione vetrosa, per, poi, dover essere generalizzata ad intervalli di temperatura più ampi. La figura 4.5 mostra un esempio di costruzione di una siffatta curva attraverso le logiche di shift, precedentemente illustrate.

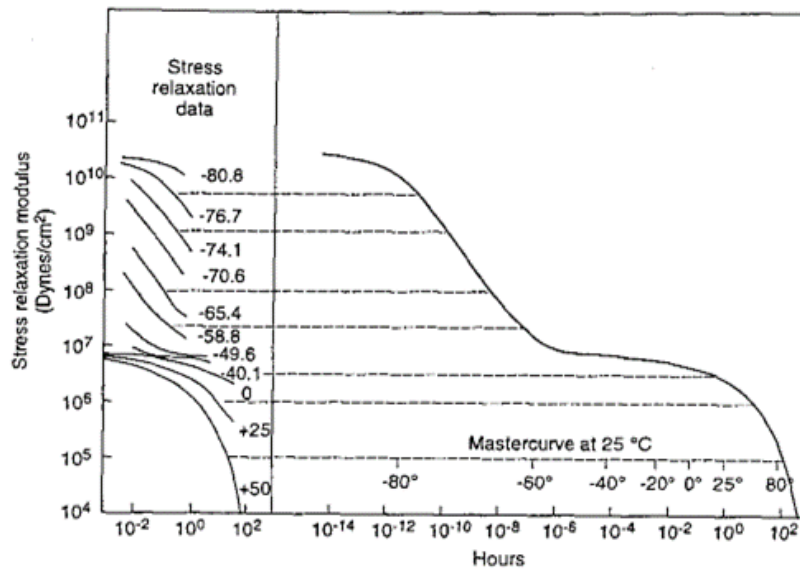


Figura 4.50: costruzione di una mastercurve per il modulo di rilassamento di un materiale polimerico (Immagine estratta da *Introduction to Polymers*, disponibile su:

<http://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/science/chemistry/introduction-polymers/content-section-5.3.1>)

Nel plot di sinistra in figura 4.51 sono illustrate le curve estratte da prove di stress relaxation condotte a temperatura differente su un materiale polimerico. Le curve riportano l'andamento del modulo di rilassamento nel tempo, il quale è, come ovvio, mediamente più basso all'aumentare della temperatura. Attraverso la definizione dei fattori di shift, è possibile shiftare i segmenti di curva relativi all'andamento del modulo di rilassamento nel plot di destra costruendo la cosiddetta mastercurve. Si può partire da una temperatura di riferimento pari alla temperatura ambiente di 25 °C per costruire la mastercurve a detta temperatura. In quel caso, la curva del modulo di rilassamento a 25 °C viene semplicemente shiftata dal plot di sinistra al plot di destra e sull'asse delle ordinate e delle ascisse dei due plot compariranno esattamente gli stessi valori. Successivamente, attraverso i fattori di shift è possibile shiftare gli altri segmenti di curva (ovvero, quelli relativi agli andamenti dei moduli di rilassamento alle differenti

temperature) dal plot di sinistra al plot di destra, andando a costruire così la mastercurve, ovvero la curva che li raccordi tutti senza discontinuità.

Come detto, l'effetto di un aumento di temperatura sulla risposta in deformazione di un polimero è uguale all'effetto di una diminuzione della velocità di deformazione di detto materiale o, se si vuole, all'aumento dell'intervallo di tempo in cui tale materiale è sottoposto alla sollecitazione esterna. I fattori di shift dovranno dunque essere tali da far agganciare i segmenti di curva a temperatura maggiore della temperatura di riferimento alla destra del segmento di riferimento a 25 °C. I segmenti di curva a temperatura minore della temperatura di riferimento si dovranno ancorare alla sinistra del segmento di riferimento a 25 °C. Infatti, i segmenti a temperatura maggiore per essere ricondotti al caso della temperatura di riferimento (25 °C) devono essere riscaldati nel tempo, calcolando come l'effetto di riduzione di temperatura possa essere compensato da un effetto di aumento del tempo in cui la sollecitazione è pensata essere applicata sul materiale. Per esempio, il segmento a 50 °C per essere shiftato sulla mastercurve, mantenendo costante il valore del modulo, deve necessariamente contemplare questo aumento del tempo di sollecitazione del materiale per compensare l'effetto di scaling della temperatura dai 50 °C ai 25 °C della mastercurve. Tale segmento sarà dunque shiftato verso tempi di sollecitazione più elevati (come detto, a destra del segmento di riferimento), proprio per compensare lo scaling da 50 °C a 25 °C della temperatura. In sostanza, il materiale in esame possiede un determinato andamento del modulo di rilassamento a 50 °C riportato nel plot di sinistra. A 25 °C, tale ipotetico materiale dovrebbe essere più rigido rispetto a quando è stato testato a 50 °C. Pertanto, per compensazione, esso avrà lo stesso modulo solo se sarà sottoposto a sollecitazioni esterne più lunghe. La stima del nuovo intervallo di tempo necessario per ottenere andamenti congruenti del modulo è proprio permesso attraverso il calcolo del fattore di shift. Si procederà, in maniera del tutto analoga, anche per i segmenti di curva del modulo di rilassamento ottenuti a temperatura più bassa della temperatura di riferimento. Questa volta, per compensare lo scaling sulla temperatura, si compenserà immaginando che i tempi di sollecitazione siano inferiori. Per esempio, il segmento a 0 °C sarà

caratterizzato da un modulo di rilassamento più alto a 25 °C e, quindi, sarebbe meno rigido. Pertanto, per compensazione, esso avrà lo stesso modulo solo se sarà sottoposto a sollecitazioni esterne più corte. In definitiva, il segmento a 0 °C si collocherà a sinistra del segmento a 25 °C nel plot di destra e così via, fino ad ottenere la mastercurve completa.

Tale strumento di costruzione della mastercurve si rivela estremamente potente in quanto è possibile ricostruire la risposta a deformazione di un materiale polimerico a differenti temperature/tempi di sollecitazione. In sostanza, la mastercurve rappresenta una carta di identità del materiale polimerico.

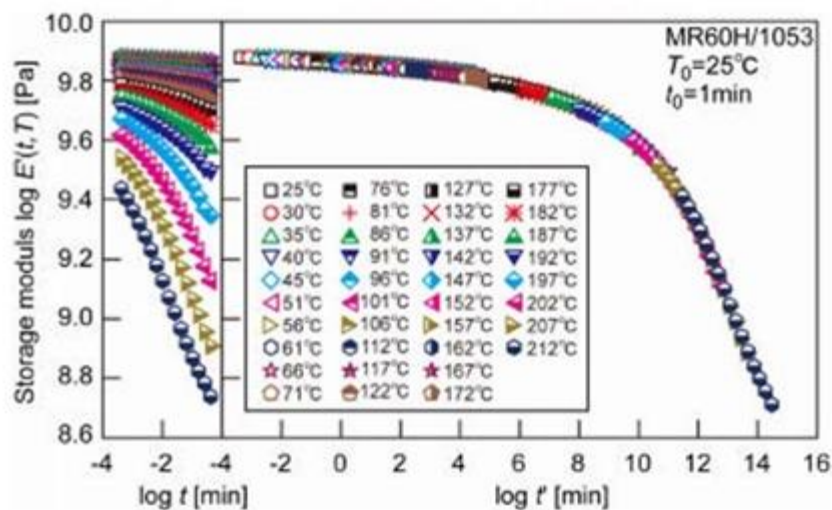


Figura 4.51: costruzione di una mastercurve per il modulo primario (ovvero, lo storage modulus) di un materiale polimerico (Immagine estratta da Long-term Life Prediction of CFRP Structures Based on MMF/ATM Method, disponibile su: <http://what-when-how.com/mechanics-of-time-dependent-materials-and-processes-in-conventional-and-multifunctional-materials/long-term-life-prediction-of-cfrp-structures-based-on-mmfatm-method/>)

In maniera corrispondente, la stessa procedura di costruzione della curva sviluppata per il modulo di rilassamento può essere impiegata per la costruzione della mastercurve del modulo primario di un materiale polimerico sottoposto a sollecitazione ciclica.

Sarà sufficiente calcolarsi per un'ampia gamma di temperature l'andamento del modulo primario (ovvero, l'andamento dello storage modulus) in funzione della frequenza di sollecitazione applicata al materiale polimerico. Esistono strumenti idonei ad eseguire questa tipologia di prove che prendono il nome di Analizzatori Dinamo Meccanici, ovvero DMA. Una volta ottenuti i segmenti di curva rappresentativi dell'andamento del modulo primario alle varie temperature e per un determinato intervallo di frequenze (in vero, piuttosto limitato), è possibile costruire la mastercurve di detto modulo del materiale polimerico così come mostrato in precedenza per il modulo di rilassamento. Al solito, sarà necessario partire dalla temperatura di riferimento e, poi, calcolarsi i fattori di shift necessari per le altre temperature (ovvero, quelle diverse dalla temperatura di riferimento). Si otterrà, dunque, una mastercurve rappresentativa del comportamento del materiale polimerico nella gamma di temperature analizzate sperimentalmente e su frequenze di sollecitazione largamente estrapolate rispetto a quelle realmente testate dallo strumento, con notevole vantaggio sperimentale. In pratica, si ottiene una carta completa di identità del materiale polimerico in oggetto su un intervallo di frequenze di sollecitazione molto più ampio di quello testato sperimentalmente e, soprattutto, in determinati casi, inesplorabile per i limiti tecnologici dei macchinari disponibili in laboratorio.

4.4 Riferimenti bibliografici

[1] Macro-Galleria dei Polimeri, disponibile su : <http://pslc.ws/macrog/level2.htm>

[2] Scienza ed Ingegneria dei Materiali D. Callister, G. Rethwisch, *EdiSES* (2008)

[3] S. Kalpakjian, S. R. Schmid, *Manufacturing, Engineering & Technology, Fifth Edition, Pearson Education, Inc.* (2006)

[4] R. Brown, *Handbook of Polymer Testing: Physical Methods, Marcel Dekker* (1999)

- [5] A. R. Marrion, The chemistry and Physics of coating, Second Edition, *The royal Society of Chemistry* (2004)
- [6] A. Carole, Polymers: Structure and Properties, *Technomic Publishing Co. Inc* (1989)
- [7] The Structure and Properties of Polymers, disponibile su:
<http://www.slideshare.net/umairbukhari3/the-structure-and-properties-of-polymers>
- [8] R.K. Kornhonen, S. Saarakkala, Biomechanics and Modeling of Skeletal Soft Tissues, disponibile su: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/22189.pdf>
- [9] Long term performance of polymers, disponibile su:
<http://www.me.umn.edu/labs/composites/Projects/Polymer%20Heat%20Exchanger/Crep%20description.pdf>
- [10] https://en.wikipedia.org/wiki/Time%E2%80%93temperature_superposition
- [11] Determinazione delle proprietà di interesse tecnologico dei polimeri, disponibile su:
<http://chifis.unipv.it/mustarelli/dpp.pdf>
- [12] J. I. Rojas Gregorio, Microstructural characterization & viscoelastic properties of AlZnMg & AlCuMg alloys, disponibile su:
https://www.researchgate.net/figure/268809433_fig3_Fig-3-Viscoelastic-response-of-a-material-with-phase-lag-between-stress-and-strain-41
- [13] Enciclopedia Treccani, Viscoelasticità, disponibile su:
<http://www.treccani.it/enciclopedia/viscoelasticita/>
- [14] Introduction to Polymers, disponibile su: <http://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/science/chemistry/introduction-polymers/content-section-5.3.1>
- [15] Long-term Life Prediction of CFRP Structures Based on MMF/ATM Method, disponibile su: <http://what-when-how.com/mechanics-of-time-dependent-materials-and-processes-in-conventional-and-multifunctional-materials/long-term-life-prediction-of-cfrp-structures-based-on-mmfatm-method/>

5. Prove di caratterizzazione dei rivestimenti

In questo capitolo verranno illustrati tutti gli strumenti sperimentali utilizzati nella caratterizzazione dei rivestimenti funzionali. Lo scopo della trattazione è fornire al lettore una migliore comprensione del funzionamento degli strumenti di caratterizzazione, in modo da portare ad una più facile comprensione dei risultati sperimentali. La comprensione del comportamento dei materiali ha riguardato lo studio delle proprietà del rivestimento a 360 gradi, partendo dalla valutazione dell'aspetto estetico, passando attraverso l'indagine della resistenza meccanica e chimica fino alla misura di funzionalità specifiche. L'analisi ha inoltre coinvolto la caratterizzazione termica e l'analisi spettroscopica dei materiali.

Lo studio delle proprietà finali dei rivestimenti è stato una parte cruciale del lavoro di ricerca. Il seguente lavoro di tesi ha riguardato lo studio delle proprietà estetiche/morfologiche. Nelle proprietà morfologiche si riflette la bontà della progettazione del rivestimento, del processo di deposizione e di cura.

Sono state analizzate le caratteristiche meccaniche e micro meccaniche. Lo studio della resistenza a fenomeni di graffio, abrasione e usura permette di fare una stima della vita del rivestimento, di comprendere la risposta del materiale in termini di fenomenologia del danno e carico critico.

Infine lo studio ha investito la misura delle performance di ben specifiche proprietà del rivestimento, quali ad esempio resistenza all'imbrattamento, allo sporcamento e resistenza chimica verso uno determinato agente aggressivo.

Essendo le proprietà macroscopiche di un materiale strettamente correlate con la struttura chimica sono state infine eseguite misure di caratterizzazione termica e spettroscopica.

5.1 Analisi estetico-morfologica

5.1.1 Analisi profilometrica

Lo studio dell'analisi morfologica delle superfici è stato effettuato mediante l'utilizzo di profilometro (TalySurf CLI 2000 Taylor Hobson, Leicester, UK) (Figura 5.1).



Figura 5.1: profilometro TalySurf CLI 2000 Taylor Hobson

Questo strumento, conosciuto anche come rugosimetro, permette di misurare il profilo di una superficie, e di ricavare quindi una mappa tridimensionale della superficie analizzata. Lo strumento è caratterizzato da un'accuratezza dimensionale che permette di rilevare profili con risoluzione inferiore ad un millesimo di micron. La macchina è dotata di una tavola motorizzata in grado di muoversi lungo le due dimensioni del piano di appoggio del campione. La testa motorizzata, dotata dell'elemento sensibile, può accostarsi o allontanarsi dal piano di appoggio. La testa sensibile è dotata di un tastatore idi tipo induttivo, fissato all'unità di traslazione superiore, che interpreta le variazioni di altezza, misurate lungo l'asse di acquisizione, come variazioni di tensione. Lo strumento è capace di lavorare in differenti range di misura, a seconda dell'accuratezza e dell'entità dell'altezza media della geometria che deve acquisire. Lo strumento è movimentato da un Software (TalyMap Release 3.1) che gestisce la movimentazione della tavola porta pezzo, comunica con l'unità di acquisizione (il tastatore) e converte i dati in formato digitale, in

modo tale che possano essere utilizzati dall'utente. Attraverso il software è inoltre possibile programmare più prove in sequenza su più campioni e con parametri di acquisizione differenti. Oltre all'analisi delle mappe 3D e dei parametri di rugosità lo strumento viene utilizzato per l'acquisizione delle tracce residue delle prove di usura e la valutazione del tasso di materiale asportato.

5.1.2 Microscopio a scansione elettronica [1-3]

La microscopia Elettronica a Scansione (SEM) è una tecnica di analisi rapida non distruttiva e poco costosa; che permette di avere informazioni in merito alla struttura morfologica e chimica di un materiale. Nei casi di studio l'analisi al SEM è stata condotta al fine di valutare l'estetica delle superfici dei rivestimenti, la distribuzione dei filler nel caso di materiali compositi, oppure i meccanismi di rottura e usura avvenuti durante i test micro meccanici. La combinazione di alti ingrandimenti, alta risoluzione, larga ampiezza del fuoco e facile preparazione e osservazione del campione rende il SEM uno degli strumenti più affidabili e più semplici da utilizzare per lo studio e la diagnostica dei materiali. Nel caso in esame è stato utilizzato Il microscopio a scansione elettronica (FEG-SEM Leo, Supra 35, Carl Zeiss SMT, Inc. Thornwood, New York) riportato in figura 5.2.



Figura 5.2: microscopio a scansione elettronica Leo Supra 35 VP Field Emission SEM

Il macchinario è costituito da una sorgente (un filamento di tungsteno o di esaboruro di lantanio) che emette elettroni per effetto termoionico. Il fascio così generato viene convogliato e focalizzato attraverso un sistema di lenti magnetiche, costituite da un nucleo cilindrico di ferro contenente un avvolgimento di spire in ferro. Il fascio di elettroni che attraversa la lente genera un campo elettromagnetico parallelo all'asse della lente, in questo modo la carica elettrica dell'elettrone viene deviata per effetto del campo elettromagnetico. Infine il fascio di elettroni incide sul campione; l'interazione fascio campione genera una serie di segnali che vengono acquisiti da opportuni detectors e successivamente elaborati, fino a formare un'immagine a livelli di grigio

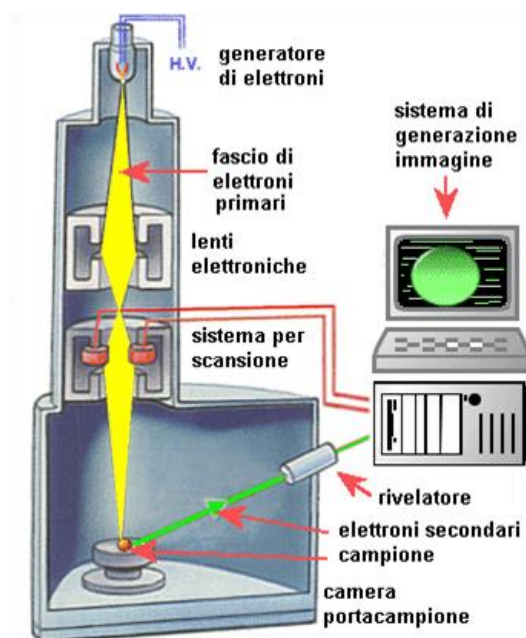


Figura 5.3: schema di funzionamento di un microscopio elettronico a scansione (Immagine estratta da Semplicemente Scienza, disponibile su: <https://semplicementescienza.wordpress.com/tag/foto/>)

5.2 Test di usura

Il tribometro è uno strumento utilizzato per l'esecuzione dei test tribologici, vale a dire per la esecuzione delle prove di resistenza ad usura. In figura 5.4 viene riportato il

macchinario utilizzato per le prove tribologiche discusse nella sezione risultati sperimentali (Tribometer, C.S.M. Instruments, Peseaux, Switzerland). Questo tipo di test utilizza una sfera, disponibile in materiali di diversa durezza, come corpo contundente, mentre il campione è caricato su una tavola mobile porta pezzo. La sfera è a sua volta montata su un piolo, attraverso il quale è possibile applicare pesi di diversi Newton, eseguendo così il test con differenti valori di carico normale. I test tribologici possono essere eseguiti in condizioni di umidità relativa e temperatura standard, oppure in condizioni ambientali e di carico differenti per simulare casistiche reali o valutare l'influenza della temperatura e dell'umidità sul comportamento meccanico del materiale. E' inoltre possibile modificare la velocità, la frequenza, la pressione da contatto in modo da simulare le reali condizioni di esercizio del materiale.

Con questo strumento è possibile eseguire prove in modalità lineare (reciprocating) (Figura 5.5) o in modalità rotativa (pin on disk) (Figura 5.6)

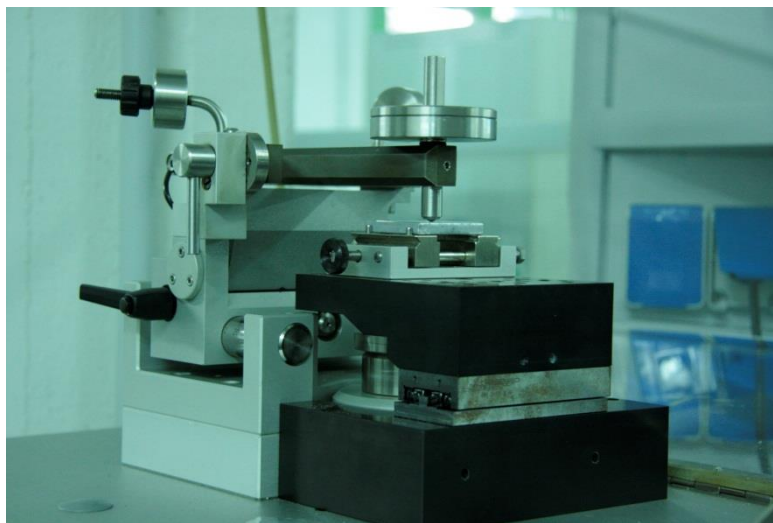


Figura 5.4: tribometro, Tribometer, C.S.M. Instruments

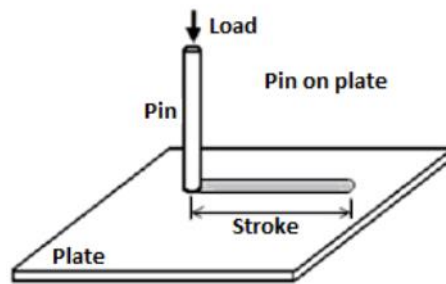


Figura 5.5: modalità lineare di funzionamento

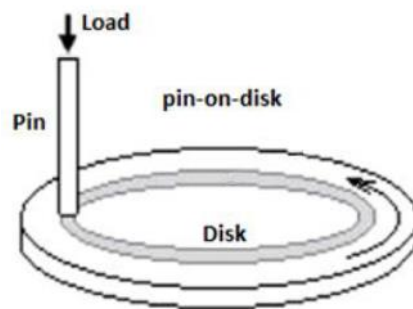


Figura 5.6: modalità rotativa di funzionamento

La macchina consente di monitorare:

- forza tangenziale per tutta la durata della prova;
- coefficiente d'attrito medio nel tempo.

Una caratteristica importante di tutti i CSM Tribometri è che l'esperimento finisce automaticamente quando il coefficiente di attrito raggiunge un predefinito valore di soglia, oppure quando è raggiunto uno specifico numero di cicli o di metri

5.3 Scratch test

Lo studio delle proprietà micro meccaniche dei rivestimenti sono state condotte mediante prove di scratch a carico progressivo e costante, utilizzando il Micro Combi Tester del CSM (Micro-Combi, CSM Instruments, Peseaux, Switzerland) (Figura.5.7).

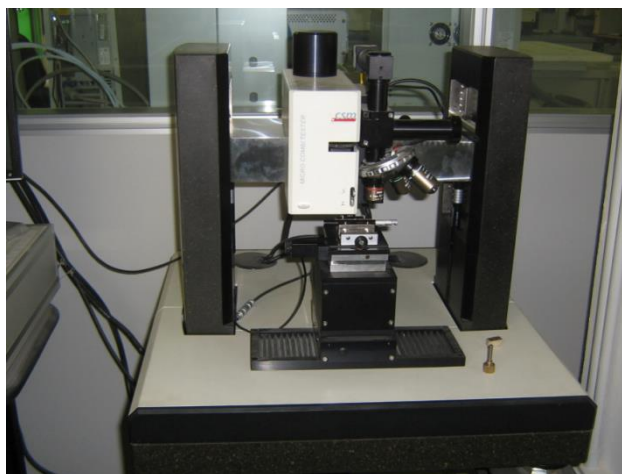


Figura 5.7: Micro Combi Scratch Tester

Attraverso l'esecuzione di prove di scratch è possibile comprendere alcune delle caratteristiche del materiale che costituisce un rivestimento, quali l'adesione al substrato, la durezza, il valore del carico critico e il comportamento viscoelastico. Lo strumento è costituito da una punta indentatrice, in diamante e di geometria conica, e da una tavola porta pezzo, che rappresenta l'unità mobile dello strumento. Lo strumento permette di montare punte con raggio di 100, 200 e 800 μm , a seconda del tipo di materiale che si vuole studiare.

Le prove sono gestite attraverso un software, che permette di programmare più test in sequenza. Ogni singolo test è composto da tre fasi operative. Nella prima scansione a carico pressoché nullo (30 mN), detta pre-scan, la punta esegue una scansione del profilo che sarà sottoposto al graffio. Lo scopo è valutare il profilo iniziale per ottenere al termine della prova la variazione di profilo data dall'applicazione del carico. La seconda scansione del test, detta invece scan, è quella in cui si ha l'applicazione del carico di lavoro. In questo step la punta indentatrice eseguirà una nuova scansione del profilo applicando

allo stesso tempo il carico scelto e registrando forze normali $F(z)$ e tangenziali $F(x)$. L'ultima scansione (post scan) prevede un ulteriore passaggio della punta indentatrice sul profilo graffiato senza l'applicazione del carico (30 mN). In questo modo il software è capace di fornire in uscita il valore del profilo finale della superficie graffiata dopo il recupero elastico del materiale. La figura 5.8 illustra la punta indentatrice conica ed il suo schema di movimentazione durante l'esecuzione di una traccia.

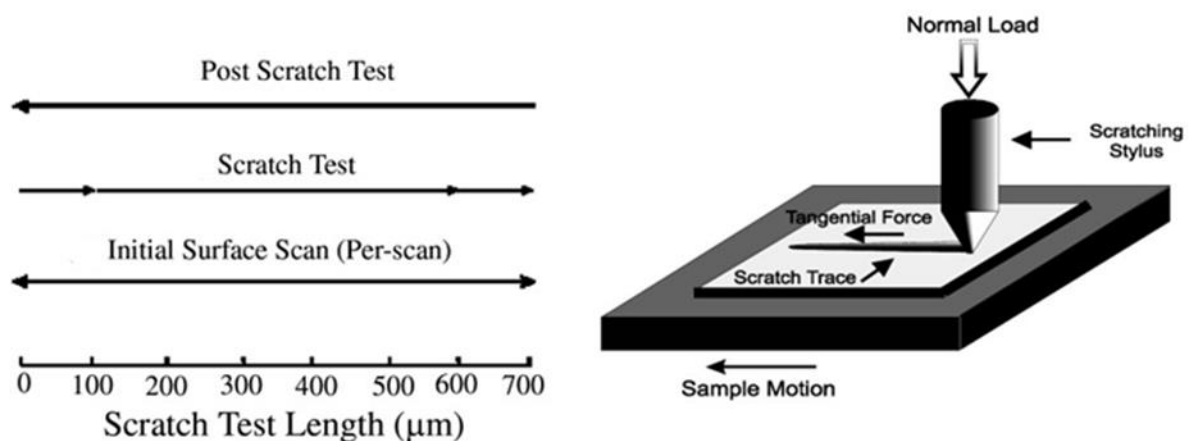


Figura 5.8: rappresentazione delle singole fasi che costituiscono una prova di scratch

Il Micro-Combi Tester è un macchinario che può essere utilizzato anche per la misura dei valori di durezza delle prove Vickers. Utilizzando un apposito alloggiamento il macchinario permette infatti di montare le punte più comunemente utilizzate per le prove di durezza dei materiali. Nella seguente trattazione scientifica sono state eseguite prove di durezza Vickers. La prova, come nota da letteratura, consiste nel comprimere mediante un opportuno valore di carico normale un penetratore piramidale a base quadrata sul materiale da testare. Raggiunto un certo valore di carico o di profondità di penetrazione il test viene interrotto e il carico rimosso. L'analisi delle dimensioni dell'impronta residua rimasta sul pezzo a seguito del recupero elastico del materiale consente di stabilire il valore di durezza Vickers del materiale esaminato.

5.4 Prove meccaniche statiche

5.4.1 Prova Fimec [4]

La prova Fimec, è una prova meccanica di macro-indentazione di grande interesse nello studio dei materiali. Si tratta di una prova di indentazione che consiste nel far penetrare un punzone, di geometria cilindrica a base piatta, all'interno del materiale da testare, imponendo il valore della velocità di indentazione. Per questo test viene utilizzata una comune macchina di trazione, che registra la curva carico-penetrazione dalla quale è possibile estrarre dei parametri di interesse per la valutazione delle proprietà del materiale.

La prova si differenzia dalle classiche prove di durezza in quanto non si basa sull'osservazione dell'impronta lasciata dall'indentatore, ma sull'analisi della curva carico-penetrazione.

Nei casi di studio il test di indentazione FIMEC (Flat-top cylinder Indenter for Mechanical Characterization) è stato eseguito sui manufatti di piccole dimensioni facendo penetrare un indentatore cilindrico, di diametro 1 mm, in carburo di tungsteno ad una velocità costante all'interno del provino di cui si vogliono estrarre le proprietà meccaniche.

Così come per la classica prova di trazione è possibile montare sulla macchina celle di carico di diverse portate, a seconda del valore di durezza che si ipotizza possa avere il materiale da testare.



Figura 5.9: macchina universale per prove meccaniche MTS Insight 5

5.4.2 Test di trazione e flessione [5]

La prova di trazione è uno dei test statici più rappresentativi nello studio dei materiali. Dall'analisi dei risultati delle prove di trazione è possibile estrapolare informazioni quali resistenza, deformabilità e elasticità del materiale. La prova consiste nel sottoporre il materiale ad una deformazione di trazione lungo il suo asse fino alla rottura definitiva del campione. Una comune macchina di trazione è costituita da una traversa inferiore, di solito fissa, e da una traversa superiore mobile. Il provino, viene afferrato tramite appositi afferraggi alle sue estremità e sottoposto allo sforzo di trazione tramite il movimento della traversa superiore. Il test viene essere condotto imponendo la velocità di spostamento della traversa mobile superiore. La macchina è dotata di una cella di carico che registra il valore di forza necessario per imprimere una certa deformazione al campione. Durante l'esecuzione della prova un estensimetro misura la deformazione del provino. La macchina fornisce in uscita un diagramma sforzo deformazione per valutare i valori delle principali grandezze meccaniche (modulo di Young, carico di snervamento, carico do rottura, etc).

Il test di trazione, eseguito con la macchina statica già utilizzata nelle prove di macro indentazione Fimec ha avuto lo scopo di valutare la resistenza a trazione dei rivestimenti. Nella caratterizzazione meccanica del seguente lavoro di tesi il test è stato utilizzato con lo scopo di svolgere un'analisi comparativa tra i diversi materiali. Per tale ragione le prove sono state eseguite su supporti cilindrici cavi e non su provini di dimensione normata. Tali considerazioni restano valide per il test di flessione.

Il test di flessione, appartenenti alla famiglia delle prove statiche, è una prova che ha lo scopo di misurare il carico di rottura di un campione sollecitato a flessione. La prova viene solitamente utilizzata nel studio del comportamento meccanico dei materiali fragili, in quanto per materiali che presentano questo tipo di comportamento è maggiormente riproducibile rispetto alla classica prova di trazione.

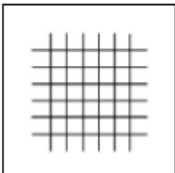
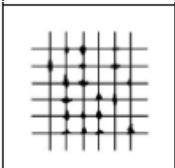
Il macchinario utilizzato per questo tipo di test è una macchina universale per prove statiche (Figura 5.9) sulla quale viene montato un opportuno supporto, che funge da

appoggio per il campione e un punzone per l'applicazione del carico. Analogamente a quanto accade per la prova di trazione

Il software che gestisce il funzionamento della macchina fornisce in uscita un diagramma carico spostamento utilizzabile per estrapolare i parametri di interesse.

5.5 Test di adesione

Il test di adesione è una prova finalizzata alla valutazione del grado di adesione esistente tra un substrato ed il suo rivestimento. Esso viene utilizzato nel caso di rivestimenti e vernici per la determinazione delle interazioni che la vernice è capace di stabilire con il suo substrato. Il grado di adesione di un coating al substrato è senza dubbio una delle caratteristiche di primaria importanza nella valutazione della bontà di un rivestimento. Ad esso sono legate molte delle performance meccaniche e chimiche dei rivestimenti. Da qui l'esigenza di andare a misurare, con una tecnica immediata e di semplice esecuzione il grado di adesione che si stabilisce tra rivestimento e substrato. Il metodo, normato secondo la procedura ASTM D3359 , prevede l'utilizzo di utensile per l'incisione di una griglia sui rivestimenti. Una volta effettuata l'incisione i residui del rivestimento, distaccati durante l'incisione, vengono rimossi per spazzolamento con un pennello mentre sulla griglia viene applicato del nastro adesivo. Il nastro adesivo viene portato ad un angolo prossimo a 180° con il substrato e successivamente rimosso. Il grado di adesione viene stabilito su una scala da 0 a 5, mostrata di seguito in tabella 5.1.

Classe 0	I bordi delle incisioni risultano completamente lisci; nessuno dei quadratini della griglia ha subito distacco.	
Classe 1	Distaccamento di piccoli residui del rivestimento all'intersezione dei tagli. Non viene interessata un'area maggiore del 5 %.	

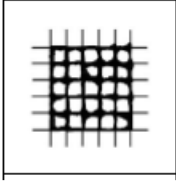
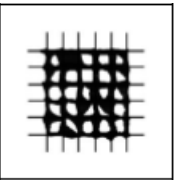
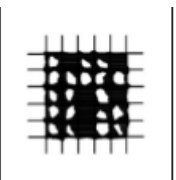
Classe 2	<p>Il rivestimento presenta residui lungo i bordi e all'intersezione delle incisioni. Viene interessata un'area compresa tra il 5 % ed il 15 %.</p>	
Classe 3	<p>Il rivestimento risulta sfaldato in larghe fasce, in parte o interamente lungo i bordi delle incisioni ed in diverse aree dei quadretti. Viene interessata una area compresa tra 15 % e 35 %.</p>	
Classe 4	<p>Il rivestimento risulta sfaldato in enormi fasce, in parte o interamente lungo i bordi delle incisioni ed in diverse aree dei quadretti. Viene interessata una area compresa tra 35 % e 65%.</p>	
Classe 5	<p>Qualsiasi grado maggiore di sfaldatura che non può essere rappresentato dalla classificazione 4.</p>	

Tabella 5.1: classificazione del test di adesione

5.6 Test di durezza matita

Il test della matita è un metodo normato (ASTM D 3363) che permette di dare informazioni sul grado di durezza di un materiale. Il test è basato sulla scala di durezza britannica che va da H a B, indicando con la lettera H, tutte le matite a mina dure, e con B tutte le matite a mina morbida. Come è possibile osservare dalla scala di durezza riportata in figura 5.10 passando dalla H alla B si va da matite morbide a matite più dure.

Il test è basato sull'esecuzione di un graffio mediante l'utilizzo di un porta matita. Durante il test, le matite generano sul campione delle tracce per abrasione fisica. Questo permette di determinare il grado di durezza del rivestimento, cioè quel valore di massimo di durezza matita che non danneggia la superficie.



Figura 5.10: scala Britannica di durezza della matita dalla più dura alla più morbida

Per garantire la riproducibilità del test il graffio viene eseguito mediante l'utilizzo di un porta matita (Figura 5.11); in questo modo le prove possono essere condotte con un carico ed una inclinazione riproducibile.



Figura 5.11 :strumento utilizzato per il test di durezza della matita

L'esecuzione ottimale della prova richiede matite con una punta di lunghezza di circa 5 mm, che devono essere opportunamente preparate temperando la punta con uno speciale temperino per ottenere una forma arrotondata.

5.7 Analisi spettroscopica [6]

La spettroscopia FT_IR è una tecnica di caratterizzazione utilizzata nel campo della chimica analitica e della chimica fisica per lo studio dei materiali a matrice organici e dei legami chimici. La tecnica è basata sull'interazione tra una radiazione elettromagnetica e la materia. Si tratta di una spettroscopia di vibrazione, in quanto, quando una molecola viene investita da una radiazione elettromagnetica essa può vibrare con due differenti tipi di moto: stretching o bending. Lo stretching è un moto di stiramento ritmico lungo l'asse di legame, mentre il bending è dovuto a variazione dell'angolo di legame. Le analisi vengono solitamente eseguite spaziando tra lunghezze d'onda di 4.000 e 400 cm^{-1} . In corrispondenza di questo range di lunghezze d'onda la presenza di moti vibrazionali si presenta con la comparsa di un picco all'interno dello spettro. Un classico spettrofotometro funziona in modalità doppio raggio, vale a dire che sul detector incidono contemporaneamente due radiazioni differenti: quella che attraversa il campione da studiare e quella relativa al riferimento. Lo strumento è costituito da una sorgente il cui fascio di luce viene ripartito in due fasci di uguale intensità, uno destinato ad incidere verso il campione da studiare e l'altro sul riferimento. Infine le due radiazioni vanno ad incidere sul detector che riesce a stabilire se le radiazioni provenienti da campione e riferimento sono uguali o diverse.

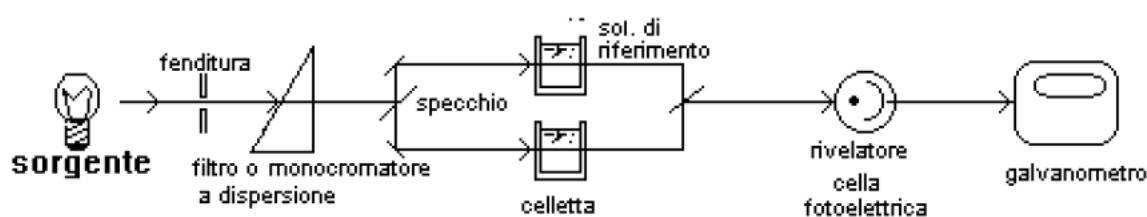


Figura 5.12: schema di uno spettrofotometro (Immagine disponibile su:
<https://biomateriali.files.wordpress.com/2012/12/ftir.pdf>)

Gli spettrofotometri consentono inoltre di lavorare con una tecnica chiamata Riflettanza Totale Attenuata (ATR). La tecnica è particolarmente adatta allo studio di campioni solidi

e a tutti quei casi in cui vi sono elevati spessori o materiali fortemente assorbenti tali da non poter essere studiati con la spettroscopia in trasmissione. La superficie solida da studiare viene pressata su un cristallo ad alto indice di rifrazione di selurio di zirconio. Una parte del raggio incidente attraversa il cristallo e incide la superficie del campione penetrando in essa per un breve spessore; un'altra parte di radiazione viene riflessa dal campione invece dando origine ad uno spettro di riflettanza.

5.8 Test di fotoluminescenza

Lo scopo del seguente test è stato quello di misurare il potere fotoluminescente delle resine ibride addizionate con pigmenti fotoluminescenti. Per l'esecuzione della prova è stata utilizzata una camera buia (Figura 5.13) all'interno della quale sono stati riposti i campioni fotoluminescenti a seguito di un periodo di caricamento pari ad 1 ora con lampada UV. I manufatti sono stati osservati ad intervalli di tempo costante, e per ogni osservazione sono stati acquisiti i relativi fotogrammi fino ai più bassi valori di intensità di fotoluminescenza apprezzabili dall'occhio umano. In questo modo è stato possibile osservare contemporaneamente il comportamento dei campioni ottenuti con le varie concentrazioni di pigmento. Infine le immagini state elaborate mediante l'uso del software image j.



Figura 5.13: scatola per l'esecuzione dei test di fotoluminescenza

5.9 Prove di resistenza chimica [7, 8]

Lo scopo dei test di resistenza chimica mira a valutare la capacità dei materiali esaminati di resistere alla corrosione in caso di contatto del materiale con specie chimiche aggressive con le quali esso potrebbe potenzialmente venire a contatto durante la sua vita utile. Il test, oltre a valutare la resistenza del materiale rispetto all'agente aggressivo può fornire una misura della permeabilità dei rivestimenti, e del grado di adesione del rivestimento al substrato. I fenomeni corrosivi possono infatti insorgere secondo due differenti cause: alto grado di porosità del coating, basso grado di adesione interfacciale substrato-rivestimento. Nel primo caso la struttura del rivestimento ed il suo grado di reticolazione sono responsabili del passaggio delle specie chimiche aggressive attraverso lo spessore del rivestimento; nel caso di bassa adesione tra la superficie del rivestimento e quella del substrato la soluzione aggressiva può penetrare all'interfaccia dando origine e fenomeni sottopellicolari. L'analisi comparativa dei casi di studio è stata svolta su campioni di uguale spessore, costituiti da un film continuo, omogeneo ed esente da

difetti. La scelta di campioni dotati di queste caratteristiche rappresenta un requisito essenziale nell'analisi di resistenza chimica dei rivestimenti che risulta fortemente dipendente da:

- continuità del film;
- assenza di difetti superficiali (porosità, punte di spillo);
- spessore del film;
- grado di adesione interfacciale tra substrato e rivestimento.

5.9.1 Prove di resistenza chimica ad immersione

I test sono stati condotti in diverse tipologie di ambiente corrosivo, opportunamente valutate in modo da testare i rivestimenti rispetto alle soluzioni aggressive con cui potrebbero venire a contatto durante la loro vita. Per lo scopo sono state preparate soluzioni a base acquosa, con concentrazione variabile di sostanza aggressiva a seconda della tipologia di prova. Nei casi oggetto di studio l'analisi è stata condotta per immersione, vale a dire ponendo il campione direttamente a contatto con tre soluzioni aggressive: NaCl, HCl e NaOH. La modalità di esecuzione dei test prevede il contatto diretto e prolungato tra soluzione liquida aggressiva e campione, e il monitoraggio sistematico, mediante microscopio ottico, delle superfici esposte a rischio. Una rappresentazione schematica della modalità di esecuzione dei test è riportata in figura 5.14.

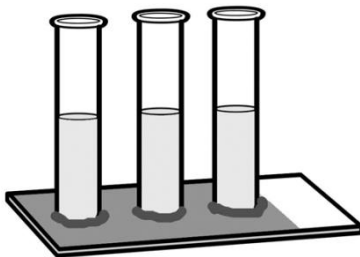


Figure 5.14: esecuzione del test chimico ad immersione

Come si vede dall'immagine i contenitori cilindrici posti sui campioni vengono riempiti con un volume fisso di agente aggressivo, mentre ad intervalli regolari e cadenzati viene fatta un'osservazione delle superfici esposte, il test, che può anche essere eseguito a temperatura superiore di quella ambiente, condizione nella quale i fenomeni ossidati sono accentuati, termina quando il fenomeno corrosivo porta al collasso del materiale del rivestimento.

5.9.2 Prove elettrochimiche [7]

La resistenza ai fenomeni corrosivi rappresenta una prerogativa imprescindibile per i tutti quei materiali finalizzati alla protezione dei substrati metallici. Lo studio della resistenza alla corrosione ha riguardato, oltre ai classici test ad immersione, l'analisi della cinetica dei fenomeni corrosivi. A tale scopo è stato utilizzato un comune potenziostato, riportato in figura 5.15.



Figura 5.15: potenziostato PGP201

Lo strumento utilizzato fornisce in uscita gli andamenti della densità di corrente in funzione del potenziale, e permette di determinare se i processi corrosivi sono attribuibili all'anodo o al catodo. Una schematizzazione dello strumento è riportata in figura 5.16.

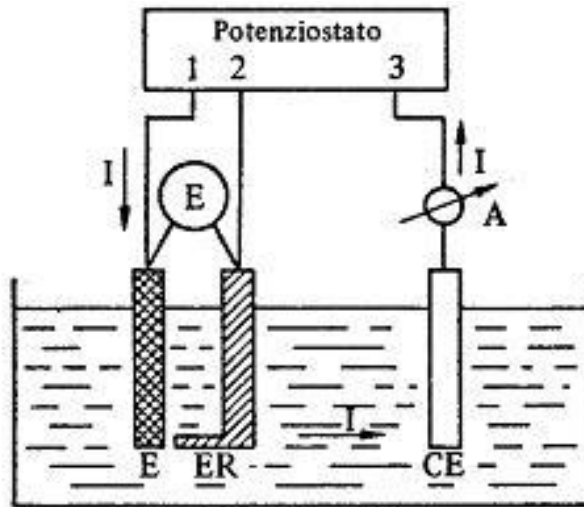


Figura 5.16: schema di lavoro di una cella di elettrolisi (Immagine estratta da BUILDUP disponibile

su:<http://www.buildup.it/Portal/index.asp?location=Quesiti%20tecnic§ion=Corrosione&objCode=25265&template>)

una comune cella di elettrolisi costituita da:

- un elettrodo (E) di lavoro;
- un elettrodo (ER) di riferimento;
- un controelettrodo (CE) che scambia corrente con l'elettrodo di lavoro;

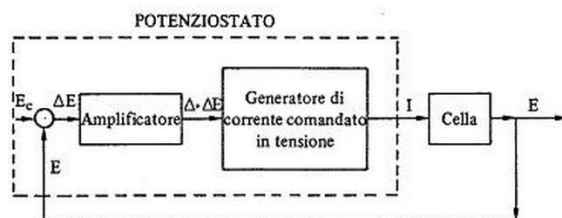


Figura 5.17: schema di lavoro di un potenziostato (Immagine estratta da BUILDUP disponibile su:

<http://www.buildup.it/Portal/index.asp?location=Quesiti%20tecnic§ion=Corrosione&objCode=25265&template>)

Lo strumento si basa sulla differenza tra il potenziale V dell'elettrodo e una tensione campione V_c . Il generatore di corrente trasmette una corrente tale da annullare la differenza di potenziale tra V e V_c e, mentre un amperometro in serie alla cella misura il valore della corrente I per ogni valore del potenziale V dell'elettrodo .

Nei casi di studio le misure sono state condotte misure di voltammetria lineare con una velocità di scansione di 100 mV/s. I test sono stati eseguiti immergendo i campioni in una soluzione acquosa di H_2SO_4 0.5 M. Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un elettrodo in calomelano saturo, mentre come elettrodo ausiliario un elettrodo in platino. La figura 5.18 rappresenta una schematizzazione dell'elettrodo di lavoro utilizzato.

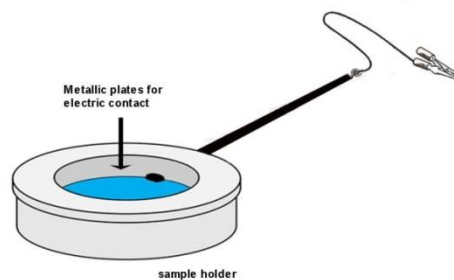


Figura 5.18: rappresentazione dell'elettrodo di lavoro

5.10 Test di idrofobicità: misura dell'angolo di contatto

La conoscenza delle caratteristiche intrinseche di un materiale, è di notevole importanza per la buona riuscita di alcuni processi tecnologici e per la realizzazione di alcune proprietà funzionali. Di fondamentale importanza risulta la conoscenza della tensione superficiale di un materiale. Si tratta, come dice il nome, di una proprietà di superficie detta anche energia libera superficiale, e si palesa quando un mezzo fluido entra in contatto con un mezzo solido. Tale proprietà è dovuta alle forze di coesione che tengono insieme le molecole del mezzo. Si pensi ad una particella presente all'interno di un volume di materiale; tale particella sarà soggetta ad un insieme di forze di coesione esercitate dalle particelle ad essa adiacenti, la cui risultante nel totale sarà nulla. Al

contrario una particella che si trova sulla superficie sarà circondata solo in parte dalle particelle adiacenti, e quindi risentirà di una forza di coesione maggiore. Ciò si traduce nel fatto che l'energia libera di un mezzo in superficie è maggiore rispetto a quella presente nel bulk. Nel caso di superfici a cui sia richiesto elevato potere autopulente la caratteristica di autopulenza può essere perseguita attraverso l'utilizzo di superfici idrofobe o idrofile. Le prime si basano sul principio di repellenza tra acqua e superficie che, in virtù della sua bassa energia superficiale, non consente all'acqua di stendersi su di essa, evitando quindi la deposizione delle specie contaminanti in soluzione acquosa. L'autopulenza delle superfici idrofile è invece legata alla forte affinità esistente tra acqua e superficie. Ciò consente all'acqua di espandersi uniformemente sulla superficie con la quale viene a contatto e di scalzare eventuali specie contaminanti depositate su essa. Per valutare il carattere autopulente dei rivestimenti progettati, è stato necessario eseguire una misura di bagnabilità. Questa caratteristica è quantificata con una grandezza nota come angolo di contatto, che è l'angolo che la superficie di una goccia di liquido forma con il piano sul quale essa è poggiata. Sulla base di quest'angolo è possibile dire se una superficie è più o meno facilmente bagnabile. Rispetto all'acqua si parla di superfici idrofile se l'angolo di contatto è minore di 90° , mentre si parla di superfici idrofobe se è maggiore di 90° .

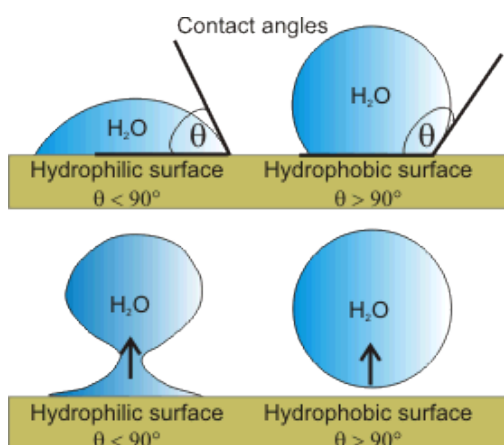


Figura 5.19: rappresentazione di sistemi idrofobi e idrofili (Immagine estratta da Water Structure and Science, Hydrophobic Hydration disponibile su: http://www1.lsbu.ac.uk/water/hydrophobic_hydration.html)

La valutazione della bagnabilità dei rivestimenti progettati è stata testata mediante il metodo dell'angolo di contatto sopra descritto. Il test è stato condotto ponendo i campioni su un riferimento perfettamente orizzontale. Su di essi è stata depositata una quantità fissa di acqua ed è stata acquisita l'immagine della goccia depositata sul rivestimento. Le immagini sono state acquisite con una fotocamera digitale ad alta risoluzione (Canon D60 obiettivo macro 100F28, Canon Italia, San Donato Milanese (MI), Italia).

5.11 Misure di imbrattamento

5.11.1 Test di imbrattamento da ossido di ferro

E' stata studiata la resistenza dei rivestimenti rispetto all'imbrattamento da ossido di ferro. A tale scopo è stata preparata una sospensione acquosa utilizzando limatura di ferro ossidata. 0,5 g di limatura di ferro e 5 mL di acqua distillata. Su ogni campione studiato è stata depositata una quantità pari a 0,3 mL di sospensione, prelevata dalla sospensione posta sotto agitazione meccanica; il contaminante posto sui campioni è stato lasciato asciugare per un'intera notte. Si è poi proceduto alla rimozione dell'ossido di ferro mediante un getto di acqua distillata erogato sul campione per 4 secondi.

5.11.2 Imbrattamento da terra

Per il seguente test è stata preparata una sospensione acquosa a base di terra. La sospensione è stata preparata aggiungendo 10 g di terra a 60 mL di acqua. La terra impiegata, asciutta e di colore chiaro, è stata raccolta in ambiente aperto e setacciata. Per l'imbrattamento del provino sono stati utilizzati 0,6 mL di tale sospensione, prelevati dal recipiente posto in agitazione. La terra depositata sui campioni è stata lasciata asciugare

per un'intera notte; si è poi provveduto alla rimozione dello sporco sul provino, mediante un getto d'acqua distillata spruzzato per 5 secondi.

5.11.3 Imbrattamento da pennarello

Per la valutazione dell'imbrattamento da pennarello è stata presa in esame un'area del campione di 4cm². La superficie è stata imbrattata per mezzo di un pennarello indelebile, ed è stata fatta asciugare per 12 ore. Successivamente la superficie imbrattata è stata pulita per strofinio per mezzo di un panno delicato.

5.12 Riferimenti bibliografici

[1] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo, Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics, and Chemistry. Methods II, *John Wiley & Sons*, (2008) 507

[2] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, Springer Handbook of metrology and Testing, Materials, *Springer Science & Business Media* (2006)

[3] M. Marans, Osservare il microscopio: Il SEM, disponibile su :
<https://semplicementescienza.wordpress.com/tag/foto/>

[4] L. Ciambella, R. Montanari, Tecnica di Indentazione Strumentata Fimec, AIAS – ASSOCIAZIONE ITALIANA PER L'ANALISI DELLE SOLLECITAZIONI 43° CONVEGNO NAZIONALE, 9-12 SETTEMBRE 2014

[5] La prova di trazione, disponibile su :
<http://www.isismargaritone.it/dolnew/attachments/article/94/PROVA%20DI%20TRAZIONE.pdf>

[6] Spettroscopia infrarossa (FT-IR) disponibile su:

<https://biomateriali.files.wordpress.com/2012/12/ftir.pdf>

[7] P. Pedferri, Funzionamento del potenziostato, disponibile su:

<http://www.buildup.it/Portal/index.asp?location=Quesiti%20tecnici§ion=Corrosione&objCode=25265&template>

[8] F.C. Walsh, C. Ponce de León, C. Kerr, S. Court, B.D. Barker, Electrochemical characterization of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 5092

[9] Water Structure and Science, Hydrophobic Hydration, disponibile su:

http://www1.lsbu.ac.uk/water/hydrophobic_hydration.html

6. I casi di studio

In questo capitolo verranno presentati i risultati sperimentali della ricerca. Si cercherà, oltre ad un'analisi descrittiva, di analizzare criticamente i risultati, provando a stabilire una correlazione tra essi, in modo da capire la loro dipendenza dalle variabili del ciclo di verniciatura e dallo sviluppo della formulazione.

6.1 Resistenza allo scratch e all'usura di rivestimenti fotoluminescenti applicati su supporti in ceramica

6.1.1 Introduzione [1-14]

L'interesse per elementi fotoluminescenti e, più in generale, per la fotoluminescenza è negli ultimi anni notevolmente aumentato. I pigmenti fotoluminescenti sono progettati per assorbire le radiazioni emesse dal sole e luci artificiali, e rilasciare lentamente radiazioni a bassa frequenza visibili al buio [1]. Tra questi materiali i pigmenti drogati con $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{DY}^{3+}$ stanno progressivamente emergendo, dal momento che assicurano le migliori prestazioni in termini di intensità e persistenza fotoluminescente per un lungo periodo di tempo [2] [3]. In questo caso, l'emissione della radiazione fotoluminescente viene attribuita alle trappole di Sr^{2+} e DY^{3+} , che sono responsabili sia del caricamento dei pigmenti quando irradiati con una fonte di luce sia delle emissioni fotoluminescenti [4] [5]. I pigmenti fotoluminescenti drogati con $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{DY}^{3+}$ sono attualmente utilizzati nel settore manifatturiero, vernici e arredamento [6]. Ingegneri e tecnici stanno studiando la loro installazione per la segnaletica stradale, e l'illuminazione pubblica e di emergenza [7]. Inoltre i ricercatori e gli scienziati stanno valutando il loro potenziale utilizzo nei laser, nell'amplificazione ottica e nell'emissione a diodi [8]. Il costo rilevante dei pigmenti fotoluminescenti, nonché la loro sensibilità alla temperatura elevata e, in particolare all'umidità ambientale, sta ancora limitando la loro applicazione. Ad esempio, la fabbricazione di piastrelle in ceramica per applicazioni di pavimentazione viene ottenuta attraverso un processo di cottura piuttosto lungo (45 min.) a temperature

estremamente elevate (1130-1230 °C). In questo caso i pigmenti fotoluminescenti non possono essere aggiunti alla formulazione delle piastrelle, a causa della severità termica del ciclo produttivo. Per questa ragione tutte le soluzioni empiriche nelle quali i pigmenti sono dispersi all'interno di resine che non richiedono polimerizzazione ad alta temperatura sono di grande interesse pratico. In questo modo, una ridotta quantità di pigmenti, protetta all'interno di una strato di materiale progettato ad hoc, dovrebbe essere sufficiente a assicurare un adeguato potere fotoluminescente. Il rivestimento, se depositato su piastrelle, o più in generale, su materiali rigidi quali metalli o vetri, dovrebbe anche garantire un'adeguata durezza e protezione da graffi e usura, nonché durevolezza a lungo termine per rispettare gli stringenti requisiti di mercato.

Qiu et al. sono stati i primi a valutare la compatibilità dei pigmenti fotoluminescenti in un legante acrilico a base acqua [9]. I risultati hanno mostrato che la resina risultante soffriva di scarsa stabilità, e che allo stesso tempo era molto difficile ottenere concentrazioni di pigmento superiori al 20 %. Pathak et al. hanno sviluppato sospensioni fotoluminescenti all'interno di un poliuretano a base acqua [10]. Il materiale mostrava un'emissione fotoluminescente accettabile, tuttavia l'elevata rigidità ne ha escluso qualsiasi potenziale applicazione su substrati duttili. Alcon et al. hanno sviluppato una resina poliesteri curabile UV fotoluminescente, adatta a substrati piatti e omogenei [11]. Wang et al. hanno sintetizzato mediante processi sol-gel strutture Si-O-Si / Ti e Si-O-B [7] [12]. Nonostante l'elevato potenziale di questi sistemi, la via sol-gel si caratterizza per essere adatta ad applicazioni su larga scala. Al contrario, Barletta et al. hanno sviluppato un'efficace resina fotoluminescente disperdendo pigmenti $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{DY}^{3+}$ in un silicone a base acquosa [14]. Questo sistema ha mostrato ottime caratteristiche di morbidezza e buona flessibilità, adattandosi bene a substrati flessibili. In questo studio è stato sviluppato un rivestimento fotoluminescente, a base di una resina polisilossanica con modifica epossidica, caratterizzato da un'elevata resistenza all'usura e al graffio, e applicato come rivestimento protettivo e allo stesso tempo fotoluminescente su piastrelle in ceramica

6.1.2 Piano sperimentale

Il seguente filone di ricerca è stato incentrato sulla progettazione e la validazione delle caratteristiche meccaniche ed estetiche di un rivestimento fotoluminescente depositato su supporti in ceramica a base di una resina ibrida silossanica-epossidica e pigmenti blue oceano a base di alluminati di stronzio codopati con Europio e Disprosio. Essendo la fase di progettazione del coating fondamentale nella riuscita di un prodotto finale che soddisfi i requisiti di progetto l'analisi delle concentrazioni di pigmento è stata fondamentale. Il piano sperimentale è stato improntato sulla scelta di tre diverse concentrazioni di pigmento fotoluminescente (15 %, 45 %, 80 %) fissate le alte variabili della progettazione del rivestimento.

6.1.3 Preparazione del rivestimento, applicazione e cura

Prima della deposizione del rivestimento è stata necessaria un'opportuna preparazione del substrato. Si tratta di un'operazione di pulizia di fondamentale importanza nei processi di deposizione di rivestimenti, obbligatoria per assicurare la buona adesione interfacciale tra substrato e coating. Nel caso specifico i supporti ceramici sono stati lavati con una soluzione di isopropanolo utilizzando un bagno ad ultrasuoni. All'interno del bagno i provini sono stati lasciati per oltre 30 minuti, in modo tale da assicurare una perfetta pulizia della superficie da rivestire. 10 g di resina silossanica con modifica epossidica sono stati addizionati al suo indurente specifico (con rapporto 2:1 rispetto al peso della resina), il composto è stato messo in agitazione meccanica mediante agitatore meccanico per 2 minuti al termine dei quali sono state aggiunte concentrazioni di pigmento del 15, 45 e 80 % rispetto al peso della resina. La formulazione è stata posta nuovamente sotto agitazione meccanica per ulteriori 3 minuti al fine di ottimizzare la dispersione del pigmento. Al termine della preparazione della miscela si è proceduto all'applicazione sul substrato. Per standardizzare la manifattura dei campioni è stata applicata sui supporti ceramici una quantità fissa di 2 mL di miscela (resina+filler); i

campioni sono stati poi adagiati su una superficie piana, e rivestiti mediante tecnologia di deposizione a spruzzo. Infine i campioni hanno subito un successivo step di reticolazione termica per 12 h a 70 °C con il 25 % di umidità. Per i campioni in esame sono stati ottenuti spessori di $350\pm 50 \mu\text{m}$.

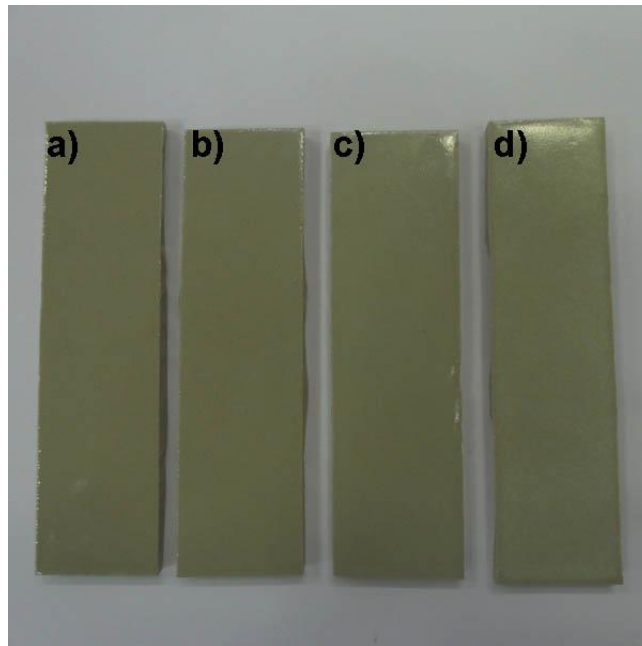


Figura 6.1: provini con le varie concentrazioni di pigmento fotoluminescente. a) 0 %, b) 15 %, c) 45 %, d) 80 %

6.1.4 Caratterizzazione dei rivestimenti

La caratterizzazione meccanica e termica degli scenari oggetto di studio è stata condotta utilizzando i macchinari riportati nella sezione 5 relativa ai metodi di caratterizzazione. Di seguito viene riportata una tabella con i parametri di prova utilizzati nella seguente caratterizzazione.

Analisi profilometrica	Area scansionata 10 mm ²	Risoluzione 0,2 μm
Scratch	Punta Velocità 0,2-1-5- Carico costante 20	Lunghezza traccia 6

test	Rockwell	25-100 mm/min	N	mm	(carico
	100/200 μ m		Carico	incrementale)	2 mm
			incrementale	100	(carico costante)
			mN-30 N		
Test di usura	Distanza 2-5-10-25-100 m	Frequenza 3 Hz	Carico 7 N	Lunghezza traccia	6 mm
Test di durezza Vickers		Velocità di penetrazione 100 μ m/min	di Profondità di penetrazione 10 μ m	di Lunghezza di traccia	2mm
Test Fimec	Diametro punta 1,5 mm	Velocità di prova 0,1-1 mm/min	di Profondità di penetrazione 0,1 mm		
Test di fotoluminescenza				Tempo di eccitazione	1 ora

Tabella 6.2: parametri dei test di caratterizzazione

6.1.5 Morfologia e rugosità

Lo studio dei materiali ibridi applicati su supporti ceramici ha reso necessaria una prima analisi delle proprietà morfologico-estetiche delle superfici dei campioni. In figura 6.2 sono riportate le immagini SEM delle superfici dei rivestimenti fotoluminescenti oggetto di studio.

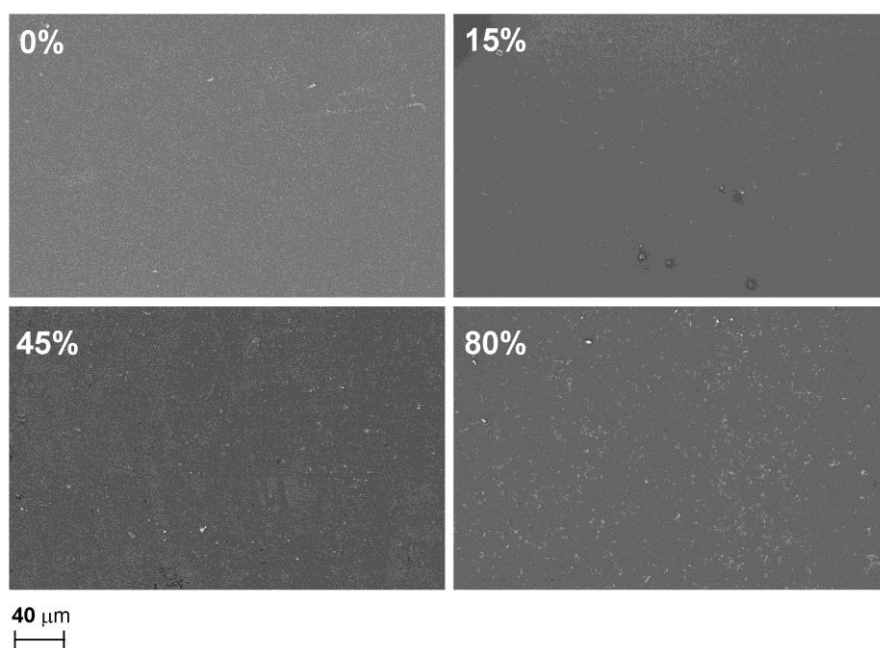


Figura 6.2: morfologie SEM dei rivestimenti fotoluminescenti

Il rivestimento appare omogeneo e privo di difetti superficiali per tutte le concentrazioni studiate, inoltre la dispersione del filler appare abbastanza omogenea su tutta l'area di interesse. Nella figura sottostante sono riportate le mappe 3D e il diagramma a barre dei principali parametri di rugosità.

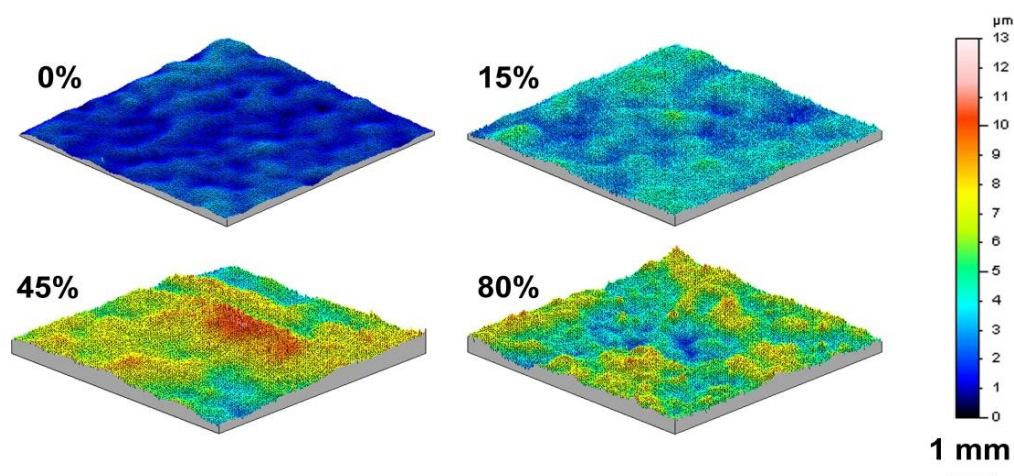


Figura 6.3: mappe 3D dei rivestimenti fotoluminescenti

La superficie del rivestimento epossilimonico privo di filler è piuttosto liscia, il rivestimento non mostra difetti superficiali, evidenziando un'ottima affinità della resina rispetto al substrato di interesse, e allo stesso tempo un processo di cross-linking adeguato alle proprietà reologiche della formulazione liquida del coating. L'introduzione del pigmento fotoluminescente all'interno della matrice polimerica influenza la finitura dei campioni risultanti, specialmente per i campioni con 45 % e 80 % di pigmento.

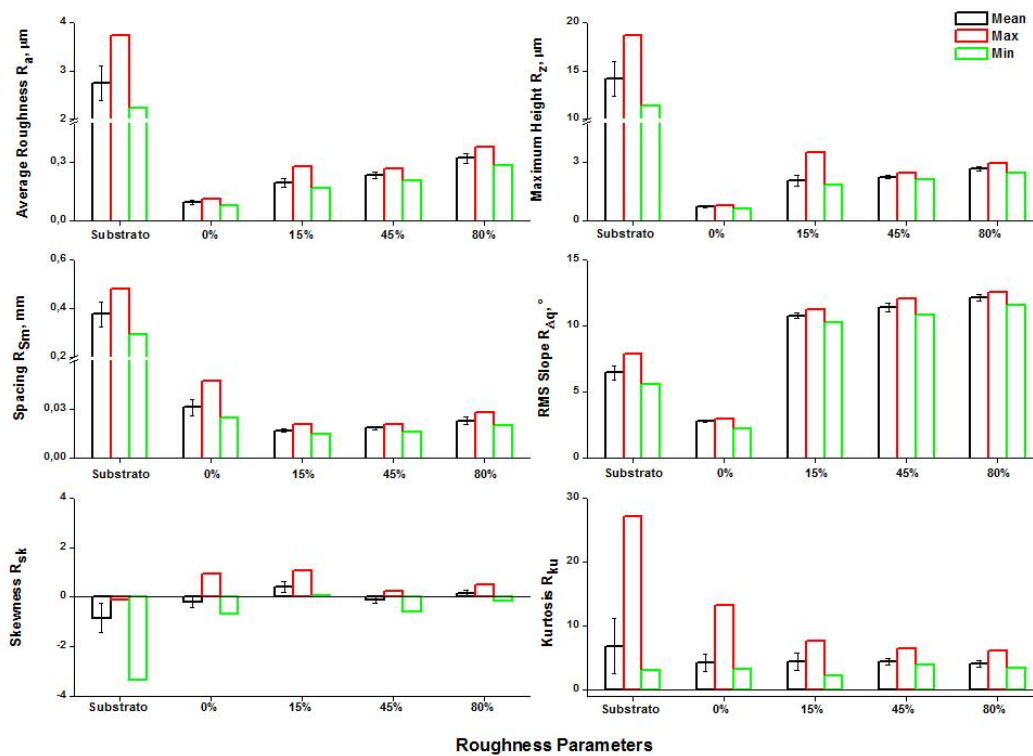


Figura 6.4: parametri di rugosità dei campioni fotoluminescenti alle differenti concentrazioni di pigmento

I principali parametri di rugosità del substrato non rivestito si assestano intorno a 2,74 e 14,19 μm rispettivamente per R_a e R_z . La deposizione del rivestimento a base siliconica riduce fortemente i valori di rugosità. I picchi e le valli del substrato di partenza vengono completamente avvolti e circondati dalla resina, che riduce così l'altezza media delle asperità che emergono dallo strato polimerico; i valori R_a e R_z per la formulazione col 15 %

di pigmento si aggirano intorno a 0.09 μm e 0.68 μm . L'aumentare della concentrazione di pigmento comporta l'incremento dei valori dei principali parametri di rugosità. Le formulazioni col 45 % e 80 % di pigmento sono caratterizzate da R_a 0.23 e 0.32 μm e R_z 2.23 e 2.66 μm . Alla base della variazione morfologica derivante dall'aumento della concentrazione di filler vi sono diversi meccanismi. L'aumento della percentuale di pigmento fotoluminescente ha un effetto diretto sulla reologia del polimero liquido, inoltre i processi di cross-linking coinvolgono dinamiche di evaporazione del solvente e di ritiro della resina notevolmente complesse. L'aumento della concentrazione di filler genera un aumento della densità della fase liquida, inoltre durante la reticolazione la reazione tra i gruppi epossidici (gruppi funzionali della resina epossiliconica) e le ammine dell'indurente bifunzionale causa il ritiro della fase liquida, e contemporaneamente, il processo di cura termico determina l'evaporazione del solvente presente nella soluzione. In virtù di ciò durante il processo di reticolazione, i pigmenti fotoluminescenti che sono inerti rispetto al fenomeno del ritiro, restano in parte scoperti e affiorano al di sopra della superficie del coating. Il fenomeno, accentuato per concentrazioni di pigmento maggiori, è responsabile dell'aumento della rugosità dei rivestimenti caratterizzati da più alto contenuto di filler.

6.1.6 Analisi delle proprietà meccaniche dei rivestimenti [15-22]

La caratterizzazione meccanica della resina epossiliconica è stata in primo luogo testata mediante test macroscopici. Nell'immagine 6.5 sono riportati i campioni dopo l'esecuzione del cross-cut test.

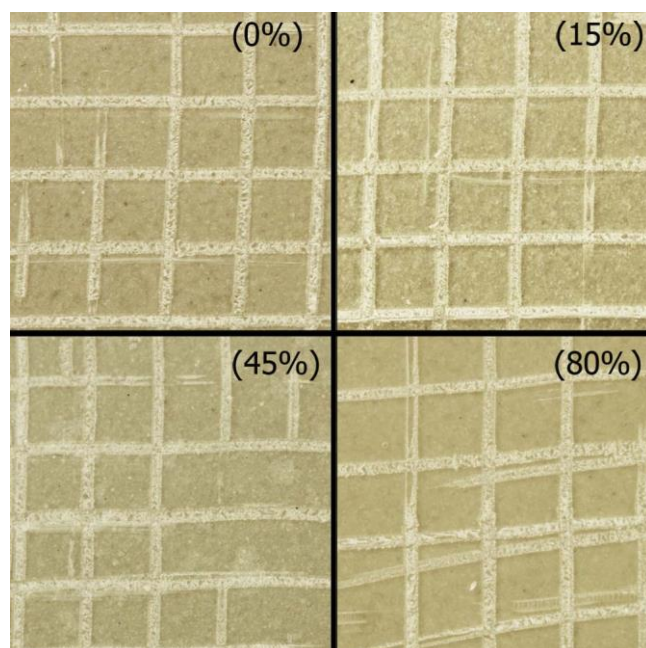


Figura 6.5: cross-cut test sui rivestimenti fotoluminescenti a base di resina epossil-siliconica

Come già detto nella sezione materiali e metodi il test è stato eseguito con lo scopo di valutare il grado di adesione interfacciale tra coating e substrato. I risultati sperimentali mostrano un eccellente grado di adesione per tutti i campioni oggetto di studio indipendentemente dalla presenza e dalla concentrazione di filler. Si crede che il risultato sia attribuibile a due fenomeni: la rugosità del substrato e l'affinità chimica di quest'ultimo col coating. La morfologia rugosa del substrato garantisce l'afferraggio meccanico secondo un fenomeno noto come hook and eye; inoltre gruppi alcossido e/o idrossido presenti sulla catena principale della resina, i gruppi alcossido e/o idrossido presenti sull'amminosilano impiegato come indurente possono reagire con i gruppi idrossido dello smalto vetroso del substrato ceramico. Il test di durezza matita ha dimostrato una forte dipendenza del grado di durezza dalla concentrazione di pigmento fotoluminescente. In figura 6.6 sono riportate le immagini dei campioni utilizzati per l'esecuzione del test.

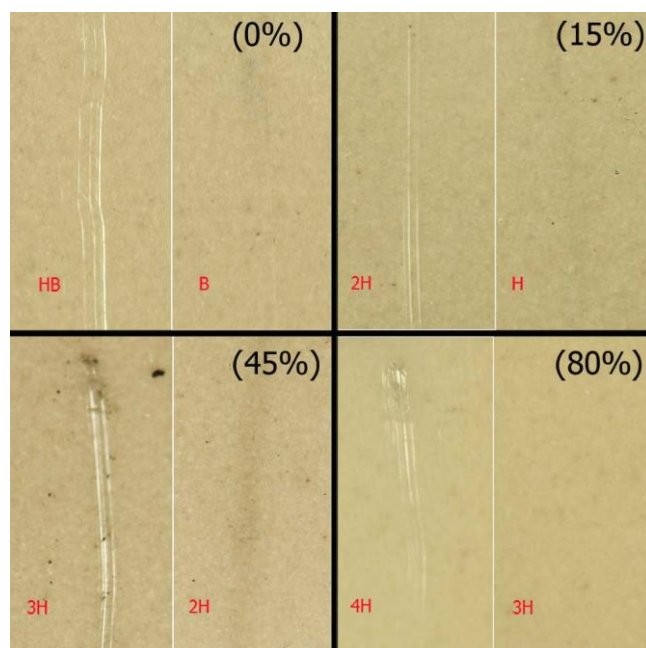


Figura 6.6: test durezza matita sui rivestimenti fotoluminescenti a base di resina epossiliconica

La resina priva di pigmento presenta durezza pari a B; già per la più bassa concentrazione di filler il grado di durezza aumenta fino a H, ed aumenta ulteriormente fino a 2H e 3H per le concentrazioni maggiori di filler (45 e 80 % wt.). L'aumento di durezza è attribuibile alla natura minerale dei pigmenti fotoluminescenti, che dispersi all'interno di una matrice polimerica determinano l'incremento di durezza globale del materiale composito.

Prova durezza Vickers

I rivestimenti fotoluminescenti sono stati sottoposti alla prova Vickers. La figura 6.2 riporta gli andamenti delle prova di durezza per le diverse concentrazioni di pigmento analizzate.

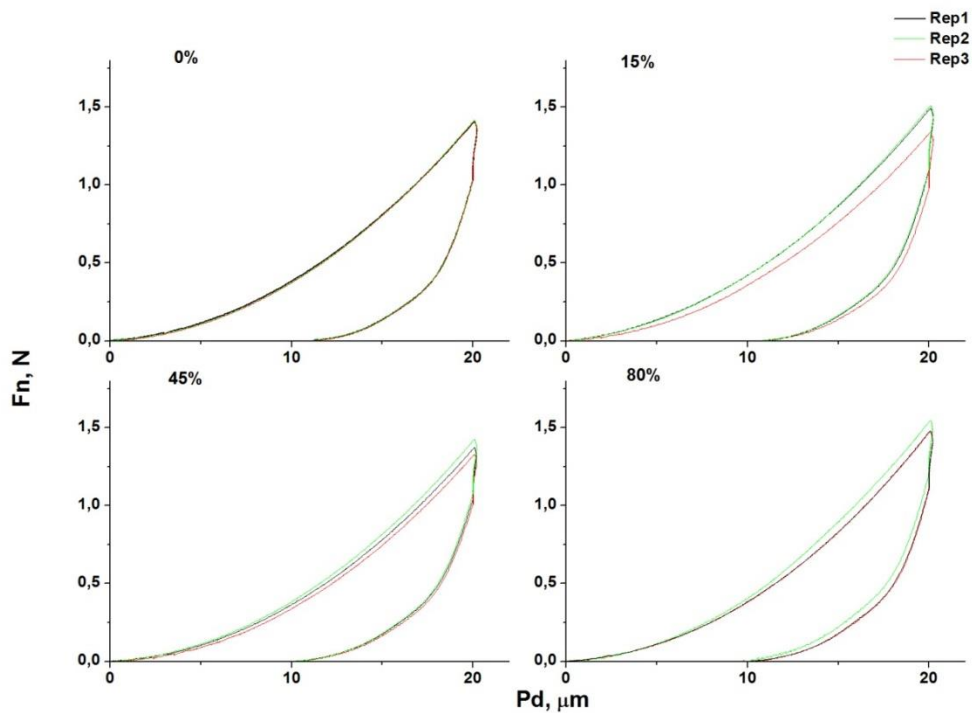


Figura 6.7: andamento carico-profondità di penetrazione delle curve di indentazione Vickers

Nella tabella 6.2 sono riportati i valori di durezza HV per tutti gli scenari studiati e per ogni singola prova.

Concentrazione di pigmento	Rep 1		Rep 2		Rep 3	
	E (GPa)	HV	E (GPa)	HV	E (GPa)	HV
0	2,455	14,09	2,535	14,06	2,559	13,84
15	2,563	15,09	2,347	13,33	2,539	15,36
45	2,329	14,66	2,303	14,07	2,344	15,38
80	2,475	15,49	2,595	17,39	2,406	15,98

Tabella 6.2: valori del modulo di Young (E) e della durezza Vickers per i rivestimenti fotoluminescenti alle diverse concentrazioni di pigmento

Osservando i valori si denota un leggero incremento del valore di durezza HV nel caso dei rivestimenti compositi. Tuttavia il test non è adatto alla misura dei materiali compositi, in quanto, data la natura disomogenea del materiale da testare e la dimensione dei pigmenti 30 μm , la prova risulta fortemente influenzata dall'area analizzata. Tuttavia il test permette di fornire una prima indicazione sulle proprietà della resina priva di filler. Per evidenziare le differenze date dalla diversa concentrazione di filler si è scelto di eseguire il test Fimec, che utilizza un punzone cilindrico. L'area di contatto punzone materiale da studiare è maggiore nel test Fimec rispetto a quello Vickers, permettendo così di indagare le proprietà compressive del materiale composito. In figura 6.8 sono riportate le curve del carico applicato in funzione della profondità di penetrazione del punzone.

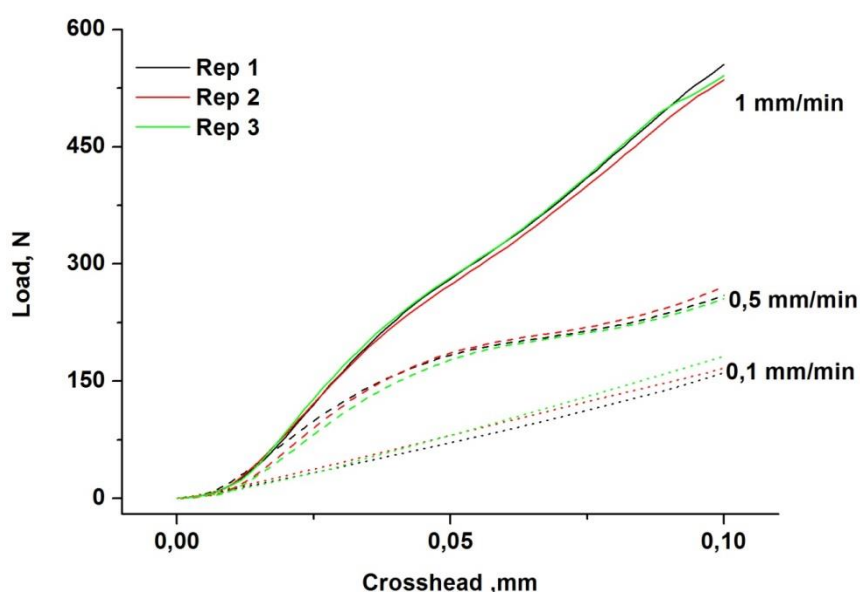


Figura 6.8: andamento carico spostamento della prova Fimec a differenti velocità di prova

La prova è stata ripetuta facendo variare la velocità di indentazione per valutare la dipendenza della resina dalle condizioni di prova. Per la più bassa velocità di prova utilizzata 0,1 mm/min la curva si presenta del tutto lineare, esibendo così comportamento

lineare-elastico. Aumentando delle velocità di prova a 0,5 e 1 mm/min si nota invece la presenza di un ingobbimento delle curve. Il fenomeno è attribuibile all'elevata inerzia della traversa superiore della macchina statica utilizzata per l'esecuzione del test. Per ovviare a tale problema le prove su i campioni addizionati con pigmento sono state condotte utilizzando la più bassa velocità di prova studiata per il caso sola resina. Le prove finora condotte permettono tuttavia di fare un'importante considerazione in merito alle proprietà esibite dal materiale al variare della velocità di applicazione del carico. Le curve in esame presentano una pendenza crescente con l'aumento della velocità di prova, evidenziando così un comportamento più rigido per velocità di prova più elevate. La figura 6.9 mostra le curve di carico dei rivestimenti fotoluminescenti in funzione della profondità di penetrazione del punzone.

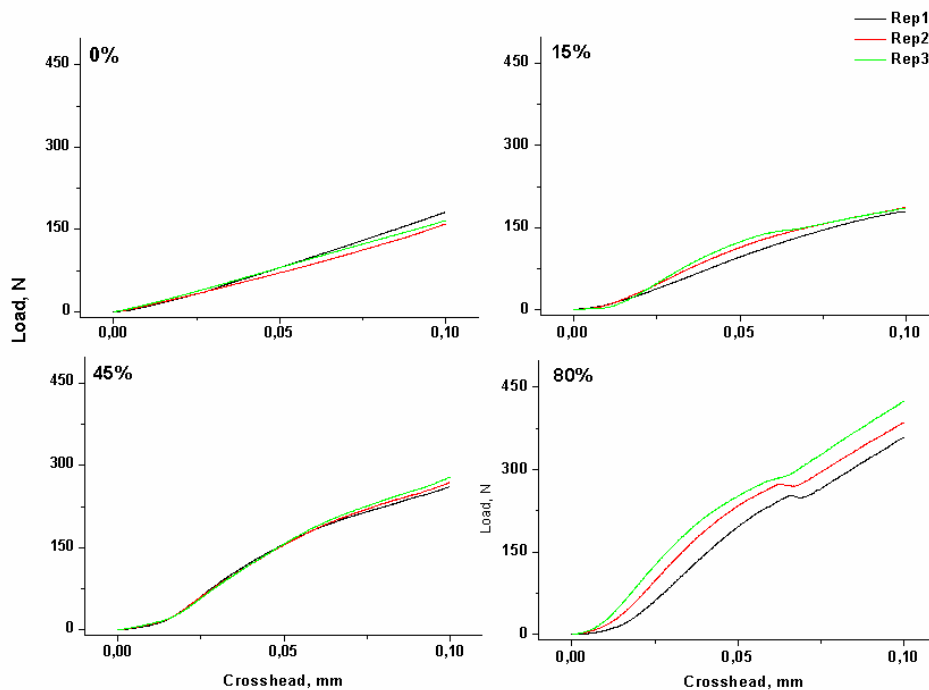


Figura 6.9: andamento del carico in funzione dello spostamento per le prove Fimec a velocità 0.1 mm/min

Per tutti i rivestimenti fotoluminescenti è possibile osservare la presenza di tre tratti di curva distinti a seconda della profondità di avanzamento del punzone. Dai 0 ai 15 μm le curve mostrano un andamento a bassissima pendenza e quasi indipendente dalla concentrazione di pigmento. Il primo contatto punzone materiale genera infatti una prima deformazione del materiale del coating che si deforma spostandosi lateralmente ai lati del punzone. L'ulteriore avanzamento della punta all'interno del materiale permette di evidenziare il comportamento dei rivestimenti composti alle varie concentrazioni di pigmento. Dai 15 ai 35-50 μm le curve in esame cambiano pendenza, mostrando una rigidità maggiore (quindi una maggiore pendenza) con l'aumento della concentrazione di filler. I pigmenti presenti all'interno della resina vengono compressi dall'azione della punta esibendo così un comportamento più rigido rispetto a quello della sola resina. La presenza di una più elevata concentrazione di filler all'interno del rivestimento aumenta

le probabilità che un numero maggiore di pigmenti possa trovarsi sotto l'indentatore durante il suo moto di avanzamento, opponendosi così alla sua penetrazione. I rivestimenti in esame sono caratterizzati da uno spessore di circa 350 μm , per tale ragione profondità di avanzamento maggiori di un 1/7 di tale spessore possono dare origine a risultati fortemente influenzati dal substrato. Dopo i 50 μm l'influenza del substrato è significativa, soprattutto per il rivestimento che presenta la più elevata concentrazione di filler (80 %). Così mentre il caso solo resina continua a mostrare un comportamento lineare elastico anche per profondità di penetrazione più elevate (comportamento tipico di un materiale viscoso sotto l'effetto di un carico istantaneo), i rivestimenti interessati dalla presenza del pigmento (15 % e 45 %) entrano in campo plastico. Nel caso della maggiore concentrazione di filler studiata dopo un tratto iniziale di deformazione plastica la curva presenta una piccola gobbetta, (probabilmente legata alla rottura fragile del substrato ceramico) seguita da un ulteriore tratto lineare attribuibile all'inizio di una nuova configurazione rivestimento substrato dopo la rottura fragile di quest'ultimo.

Resistenza a Scratch: punta di raggio 200 μm prova a carico progressivo

In figura 6.10 sono riportate le immagini SEM delle tracce residue lasciate dalla prova di scratch condotta in modalità progressiva con indentatore con punta di diametro 200 μm .

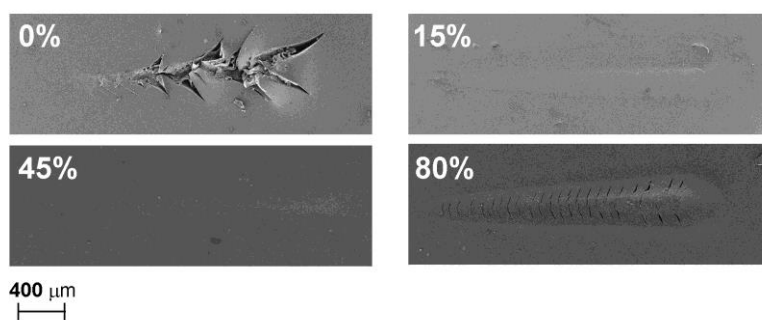


Figura 6.10: immagini SEM delle tracce di scratch residue usando la punta di raggio 200 μm e carico progressivo 0,1-30 N

Per la stessa prova l'immagine 6.11 riporta i diagrammi della profondità di penetrazione e della profondità residua.

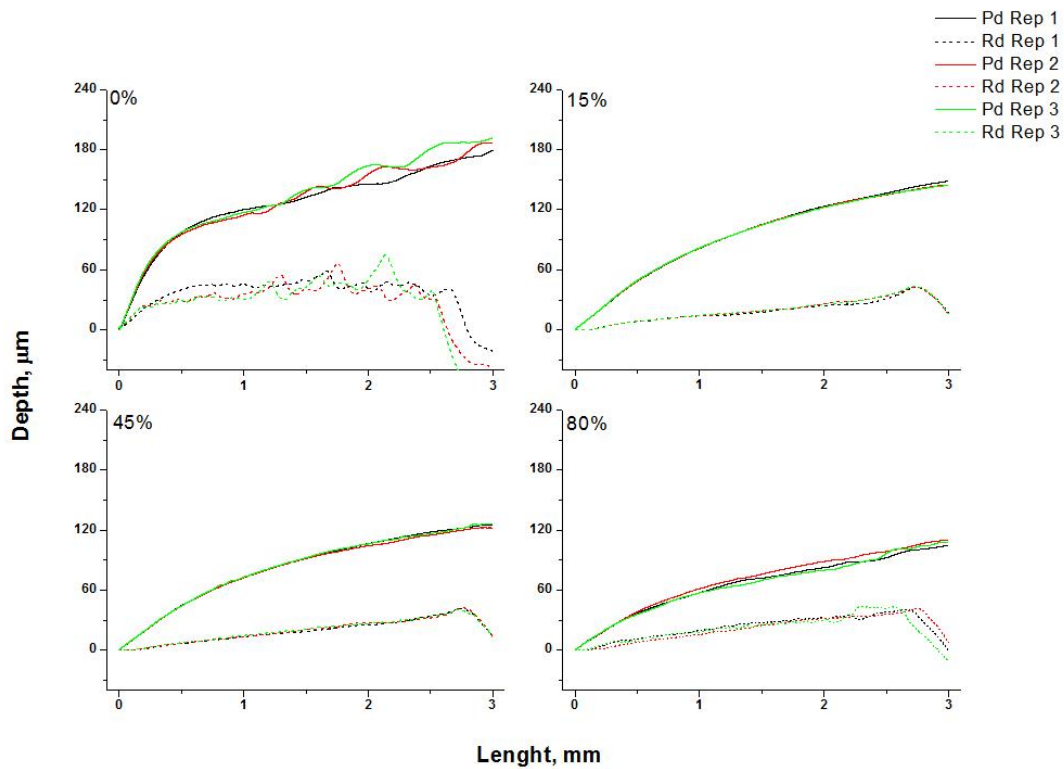


Figura 6.11: andamento della profondità di penetrazione (Pd) e della profondità residua (Rd) delle tracce di scratch residue usando la punta di raggio 200 μm e carico progressivo 0,1-30 N

Una prima analisi delle curve di scratch consente di affermare che la presenza del pigmento limita la deformazione imposta dalla punta al materiale sotto carico. L'introduzione dei pigmenti fotoluminescenti di per sé duri e rigidi, all'interno della resina, determina un incremento della capacità del materiale risultante (composto resina + pigmento) di opporsi all'avanzamento della punta. Il valore massimo della profondità di penetrazione del rivestimento solo resina è di 180 μm , mentre nel caso di materiale composito risulta di 150, 120 and 105 μm per concentrazioni di pigmento di 15, 45 e 80 wt.%. Osservando le immagini delle tracce residue acquisite al SEM si osserva il tipico profilo a goccia, caratteristico delle prove di scratch condotte in modalità progressiva. Le tracce mostrano un accumulo di materiale nella parte finale (pile up), dovuto al moto

avanzamento della punta che trascina con se parte del materiale del coating. Il campione costituito da sola resina mostra il collasso del rivestimento già a carichi piuttosto bassi. La resina epossil-siliconica a partire da 1,2 mm di distanza di scorrimento (carico di 12 N) presenta una serie di cricche a forma di C orientate nella stessa direzione opposta a quella di avanzamento della punta secondo il meccanismo di conformal cracking descritto da Bull [19]. Il materiale del rivestimento applicato su un substrato rigido, quale la ceramica, durante la prova di scratch è sottoposto a una sollecitazione di compressione; quando lo stress interno al rivestimento supera il valore del carico ultimo all'interno del materiale insorge il danno da cracking. Il meccanismo di danno all'interno del coating è responsabile dell'andamento ad onde della curva della profondità di penetrazione riportata nel grafico mostrato in figura 6.11. Precedenti studi [14] hanno già caratterizzato il comportamento della resina epossil-siliconica applicata su acciaio. Sotto l'azione del carico il substrato si deforma congiuntamente al rivestimento; per tale ragione lo stress di compressione a cui è sottoposto il materiale del rivestimento è inferiore rispetto a quanto avviene su materiali rigidi, evitando così la formazione del danno. I rivestimenti con 15 e 45 % wt. di pigmento non presentano alcun tipo di danno meccanico a nessun valore del carico applicato. L'aumentare della concentrazione di pigmento (80 % wt.) compromette la prestazione a scratch del rivestimento; la traccia residua presenta numerose fratture già per bassi valori di carico. Nel caso in esame la percentuale di resina è troppo bassa per avvolgere completamente il gran numero di pigmenti in essa dispersi, inoltre l'interfaccia resina-pigmento è un punto di discontinuità all'interno del materiale, e per tale ragione rappresenta una zona preferenziale di innesco del danno. Tuttavia anche nei casi più critici rispetto al test di scratch (0 e 80% wt.) l'adesione interfacciale tra resina e substrato non è compromessa. L'ottimo grado di adesione all'interfaccia è infatti assicurato dalla natura del substrato vetroso sul quale è depositato il coating. Il rivestimento infatti può legarsi con substrato vetroso mediante la reazione tra i gruppi alcolossidi della resina o dell'indurente e i gruppi idrossilici dello smalto vetroso che ricopre il supporto in ceramica. Inoltre, come già visto precedentemente il substrato non rivestito è caratterizzato da una morfologia piuttosto

rugosa, caratteristica che favorisce il bloccaggio (interlocking) meccanico dello strato di rivestimento.

Resistenza a Scratch: punta di raggio 100 μm prova a carico progressivo

L'analisi del comportamento a scratch è stata eseguita anche utilizzando una punta di diametro 100 μm . La minore area di contatto tra indendatore e materiale testato rende la prova più gravosa, mettendo in luce, a parità di carico, aspetti del comportamento a scratch diversi rispetto a quanto visto nel caso precedente. Nelle figure 6.12 e 6.13 sono riportate rispettivamente le immagini SEM delle tracce residue e gli andamenti della profondità di penetrazione e della profondità residua. Il rivestimento costituito dalla sola resina epossidica mostra danno più severo, comportamento tipico di un materiale fragile su un substrato estremamente rigido [20].

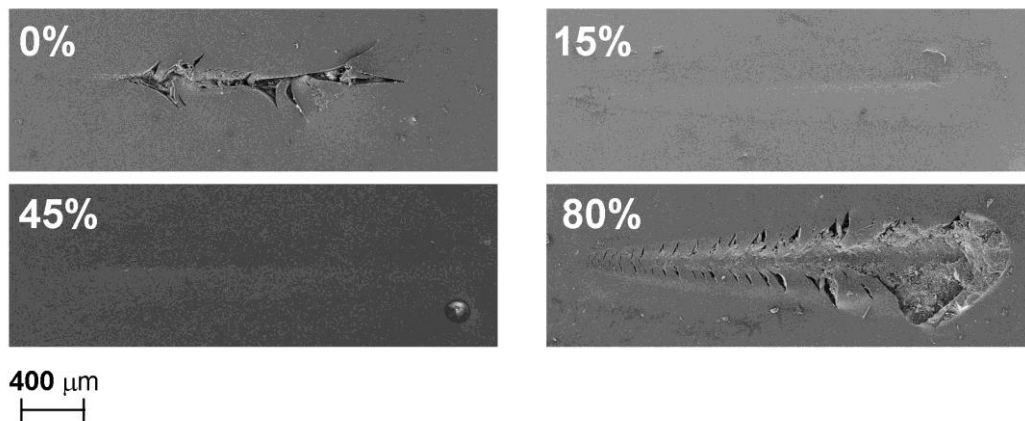


Figura 6.12: immagini SEM delle tracce di scratch residue usando la punta di raggio 100 μm e carico progressivo 0,1-30 N

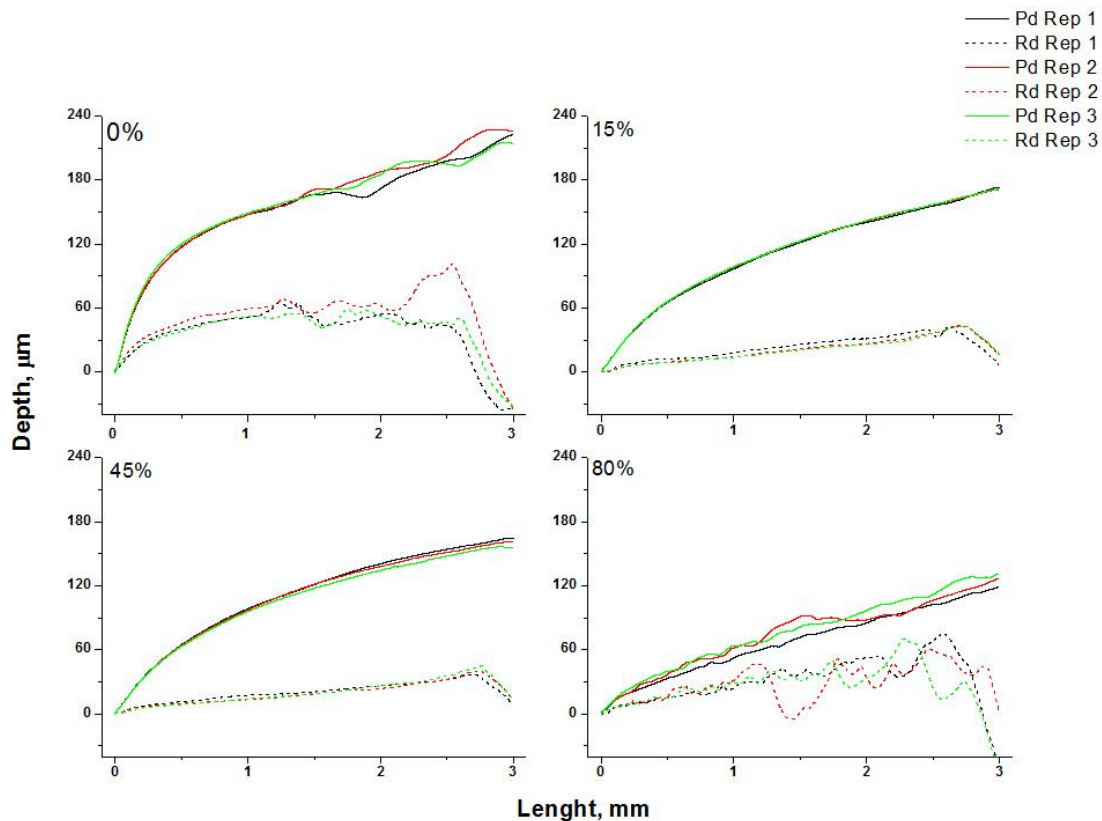


Figura 6.13: andamento della profondità di penetrazione (Pd) e della profondità residua (Rd) delle tracce di scratch residue usando la punta di raggio $100\ \mu\text{m}$ e carico progressivo $0,1-30\ \text{N}$

L'introduzione del pigmento fotoluminescente all'interno della matrice polimerica gioca un ruolo determinante nella rigidità risultante del materiale composito, limitando così il valore massimo della profondità di penetrazione raggiunto dalla punta. Nel caso di sola resina la profondità massima è di $225\ \mu\text{m}$, mentre nel caso resina+ pigmento si hanno valori di 170 , 160 , e $120\ \mu\text{m}$ per concentrazioni di pigmento del 15 , 45 e $80\ \%$ wt. La traccia di usura del rivestimento sola resina presenta un taglio in corrispondenza della zona centrale della traccia di scratch, la rottura è tipica di rivestimenti fragili come il vetro su un substrato rigido [20]. Il rivestimento con la più alta concentrazione di pigmento presenta numerose fratture già per bassi valori di carico. Il fenomeno è imputabile al basso quantitativo di materiale legante (resina), incapace quindi di avvolgere e circondare

il gran numero di pigmenti presenti nel coating. Come nel caso di test di scratch con punta di raggio 200 μm i rivestimenti con 15 e 45 % wt. di pigmento esibiscono una risposta positiva al test, non presentando danneggiamento meccanico per tutti i valori del carico applicato.

Resistenza a Scratch: punta di raggio 200 μm prova a carico costante

L'analisi del comportamento a scratch è stata condotta eseguendo prove a carico costante 20 N, a differenti valori di velocità. Le immagini relative sono riportate in figura 6.14.

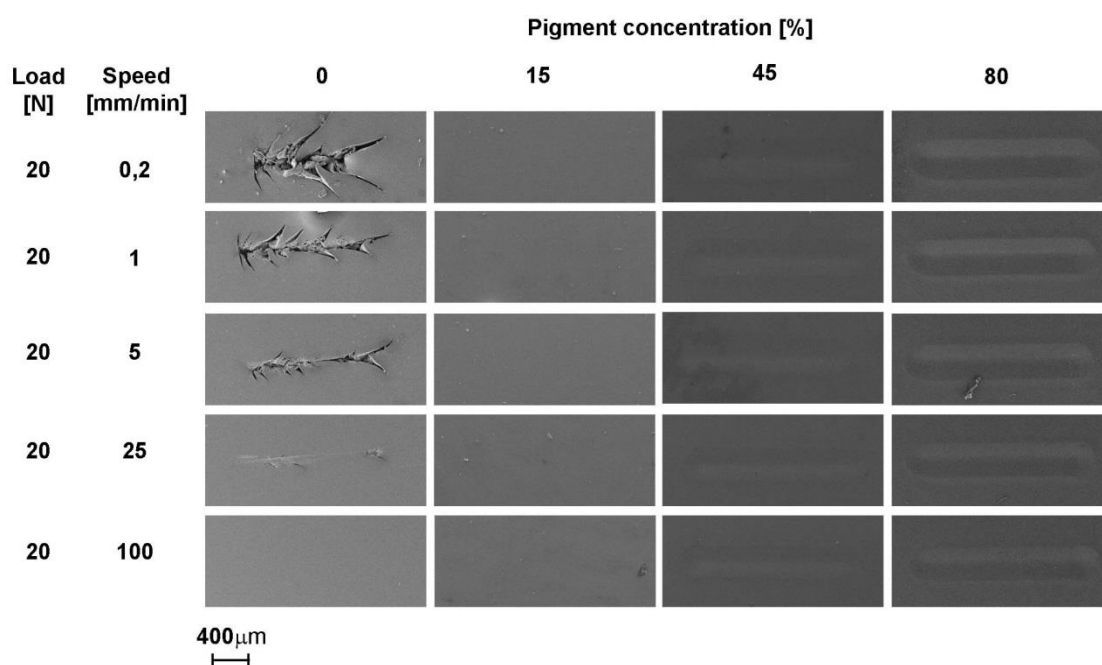


Figura 6.14: immagini SEM delle prove a carico costante nel caso di indetatore di raggio 200 μm

La resina epossiliconica presenta il meccanismo di danno già riscontrato nella prova a carico progressivo; la traccia presenta una cricca centrale che si estende per tutta la sua lunghezza e dalla quale partono numerose cricche longitudinali che si propagano oltre l'area effettiva di contatto tra punta e rivestimento. Per tutte le concentrazioni di

pigmento analizzate (15, 45 e 80 % wt.) le tracce residue non presentano cricche, ma solo deformazione plastica, diversamente a quanto accade per le prove a carico incrementale, nel caso di rivestimento con l'80 % di pigmento. I tracciati della profondità di penetrazione e della profondità residua sono riportati in figura 6.15. Osservando i tracciati si vede che il rivestimento esibisce un comportamento più rigido a elevate velocità in accordo con gli esperimenti già condotti da altri studi [21].

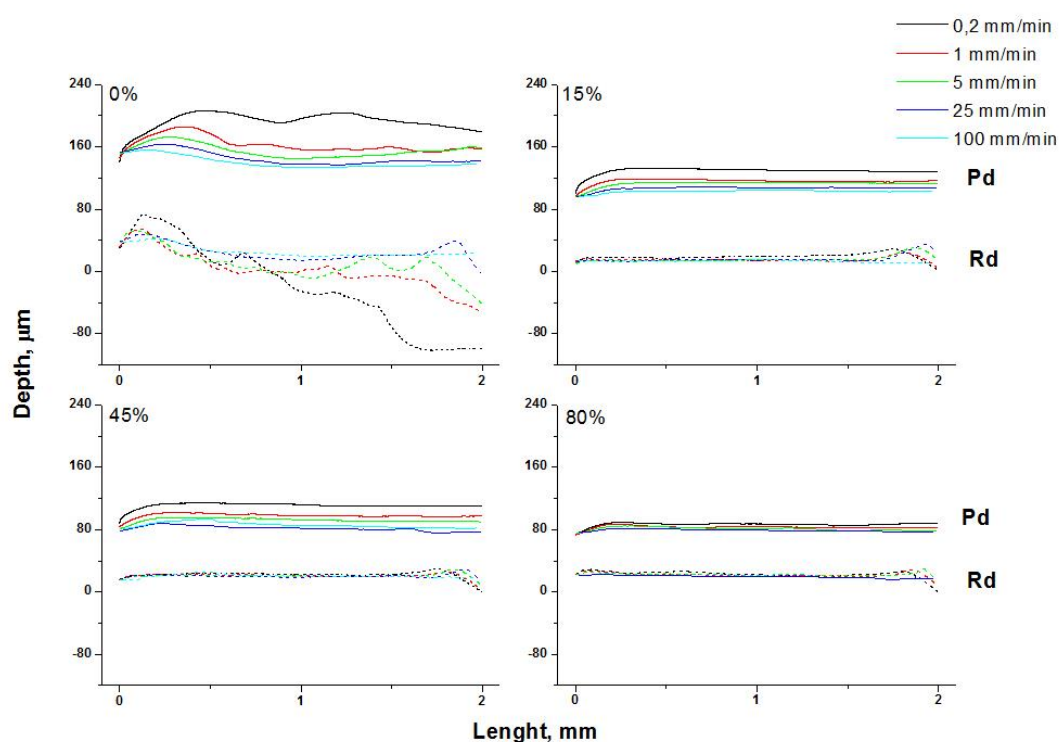


Figura 6.15: andamento della profondità di penetrazione (Pd) e della profondità residua (Rd) delle tracce di scratch residue a carico costante usando la punta di raggio 200 μm e carico 20 N

Analizzando i grafici delle curve costanti è possibile osservare la dipendenza del materiale dalla velocità di sliding dell'indendatore sul film; infatti, la profondità di penetrazione dell'indendatore diminuisce all'aumentare della velocità di scorrimento della punta sul rivestimento, evidenziando così un comportamento viscoelastico/ viscoplastico del materiale. La presenza del pigmento irrigidisce la struttura risultante; il materiale

composito (resina+filler) si oppone meglio all'avanzamento della punta, il valore della profondità di penetrazione per tutte le velocità di prova diminuisce all'aumentare della concentrazione di pigmento.

Resistenza a Scratch: punta di raggio 100 μm prova a carico costante

In figura 6.16 sono riportate le tracce di scratch eseguite a carico costante.

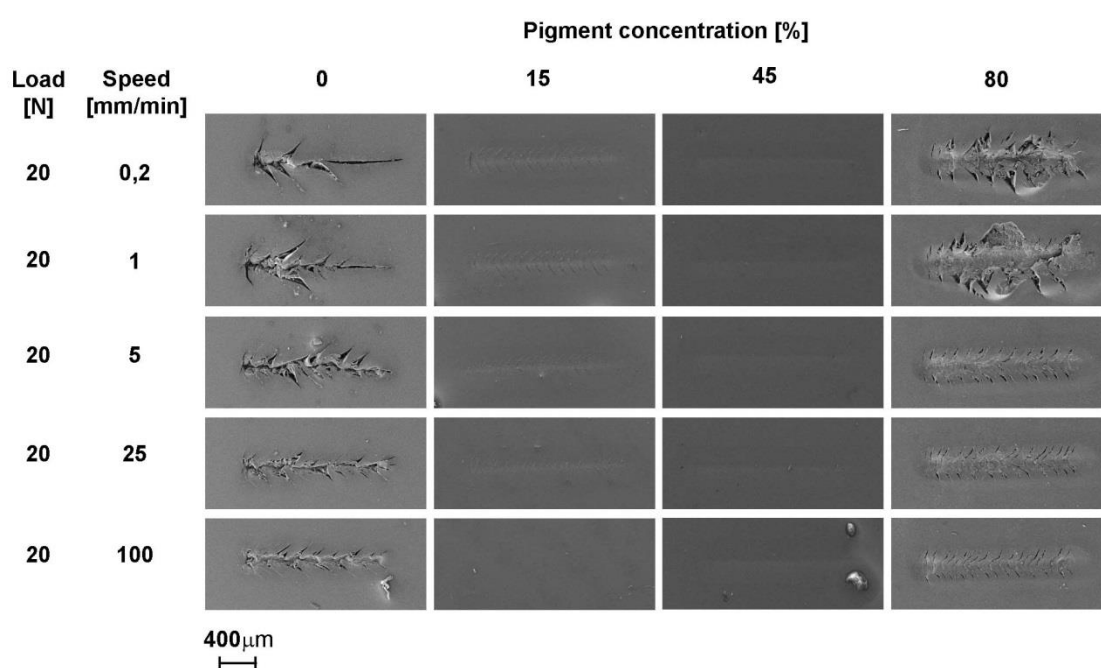


Figura 6.16: immagini SEM delle prove a carico costante nel caso di indentatore di raggio 100 μm

Come già illustrato nella sezione materiali e metodi i test in esame sono stati condotti facendo variare la velocità di applicazione del carico, con lo scopo di mettere così in luce il comportamento viscoelastico-viscoplastico del materiale. Il rivestimento costituito da sola resina mostra un meccanismo di danno identico a quello trovato per le prove a carico progressivo. La cricca principale è posizionata in corrispondenza della mezzeria della traccia e si estende per tutta la sua lunghezza. Si tratta di un danno noto come "adhesive faiulure" che come già visto precedentemente è tipico di rivestimenti fragili applicati su

substrati rigidi. L'introduzione del pigmento fotoluminescente all'interno della matrice polimerica migliora notevolmente la risposta a scratch, la concentrazione di filler intermedia (45 %) non subisce alcun tipo di danno per nessuna della velocità di interesse. Il campione con il 15 % di filler presenta piccole cricche a forma di C (tensile crackig) disposte in maniera opposta alla direzione di avanzamento della punta. Mentre il campione col 45 % di filler non presenta alcun meccanismo di danno. Un ulteriore aumento della presenza di pigmento all'interno della formulazione epossil-siliconica genera un collasso delle prestazioni a scratch. L'entità del danno è notevole. Enormi cricche a forma di C partono dalla mezzeria della traccia e si estendono ben oltre la porzione di materiale soggetta a deformazione. La severità della prova determina inoltre, nel caso di pigmento all'80 % il distacco di porzioni di materiale del rivestimento, con la generazione di flakes in corrispondenza del massimo carico applicato dall'indentatore. Tutti meccanismi di danno sopra analizzati sono accentuati nelle prove a bassa velocità di applicazione del carico, evidenziando così un comportamento visco-elastico del materiale. Velocità di prove più basse rendono il test di scratch più gravoso in virtù del maggior tempo di permanenza della sollecitazione all'interno del materiale, motivo per il quale il materiale ha più tempo di deformarsi sotto carico. Quanto detto è osservabile anche dalle curve della profondità di penetrazione e della profondità residua (Figura 6.17).

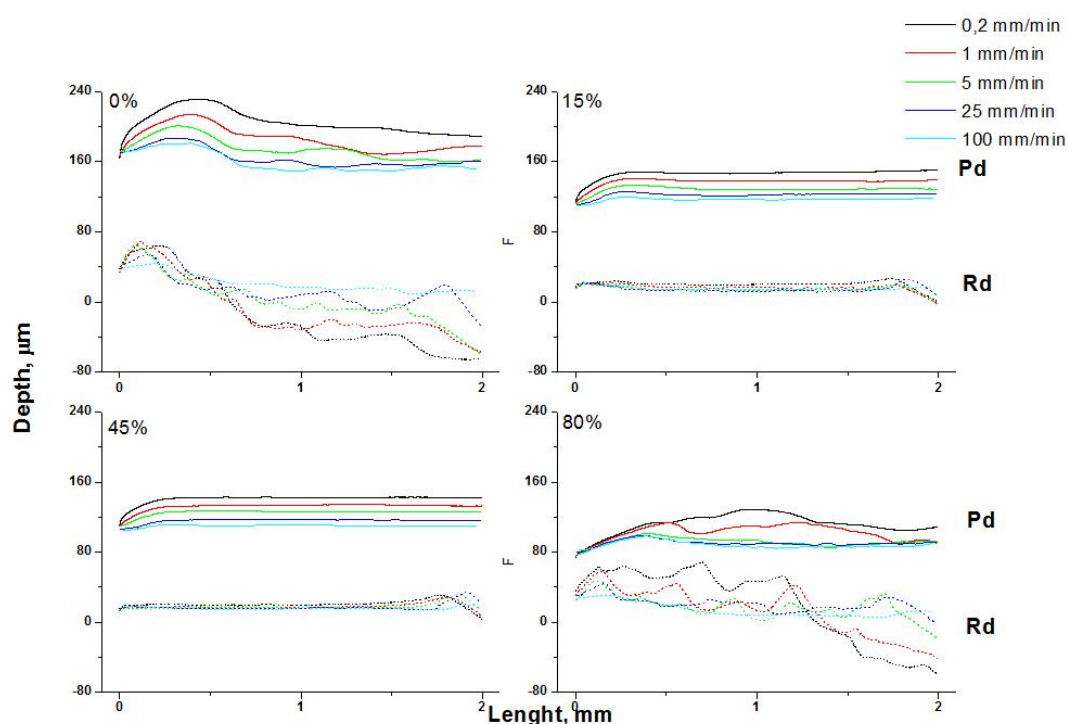


Figura 6.17: andamento della profondità di penetrazione (Pd) e della profondità residua (Rd) delle tracce di scratch residue a carico costante usando la punta di raggio $200\ \mu\text{m}$ e carico $20\ \text{N}$

Le curve della profondità di penetrazione mostrano una maggiore rigidità del materiale all'aumentare della concentrazione di filler e al diminuire della velocità di prova, inoltre l'andamento saltellante dei tracciati di profondità di penetrazione e profondità residua (0 e 80 % wt.) rispecchia i meccanismi di danno sopra esposti. Il rivestimento col 45 % di pigmento fotoluminescente è quello che mostra la migliore risposta a scratch. Nel caso in esame la traccia residua non presenta alcun meccanismo di rottura evidenziando l'importanza nella scelta di un'opportuna concentrazione di pigmento quando le particelle vengono utilizzate come agente di rinforzo all'interno di strutture polimeriche.

Resistenza all'usura

Lo studio delle proprietà meccaniche dei rivestimenti in esame ha coinvolto anche l'analisi della resistenza ad usura. Come illustrato nella sezione materiali e metodi sono state condotte prove tribologiche mirate a valutare la prestazione ad usura. Lo studio è stato condotto applicando un carico normale costante e facendo percorrere alla controparte sferica che agisce come agente usurante diverse distanze di percorrenza. In questo modo si intende valutare non solo la risposta all'usura rispetto ad una singola prova, ma la risposta che il materiale esibisce in funzione della severità della sollecitazione imposta ad esso.

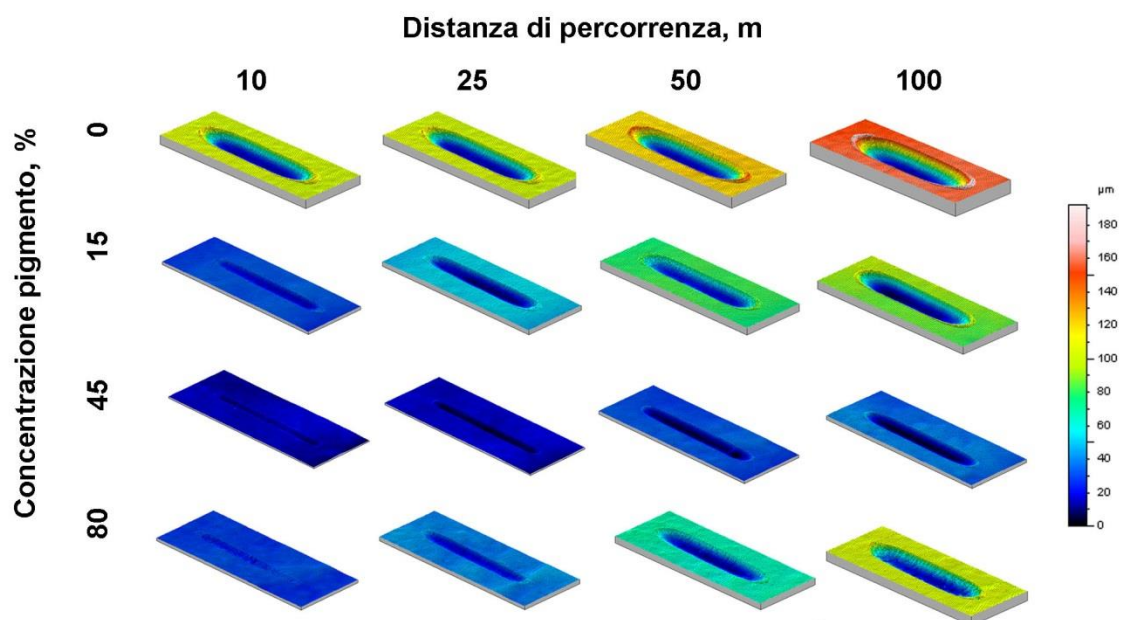


Figura 6.18: immagini 3D delle tracce di usura alle differenti distanze analizzate per tutte le concentrazioni di pigmento studiate

La figura 6.19 riporta l'andamento del volume di usura asportato durante il test in funzione delle diverse distanze di percorrenza. La presenza del pigmento aumenta la resistenza dei rivestimenti rispetto alle prove tribologiche, in accordo con la letteratura [22].

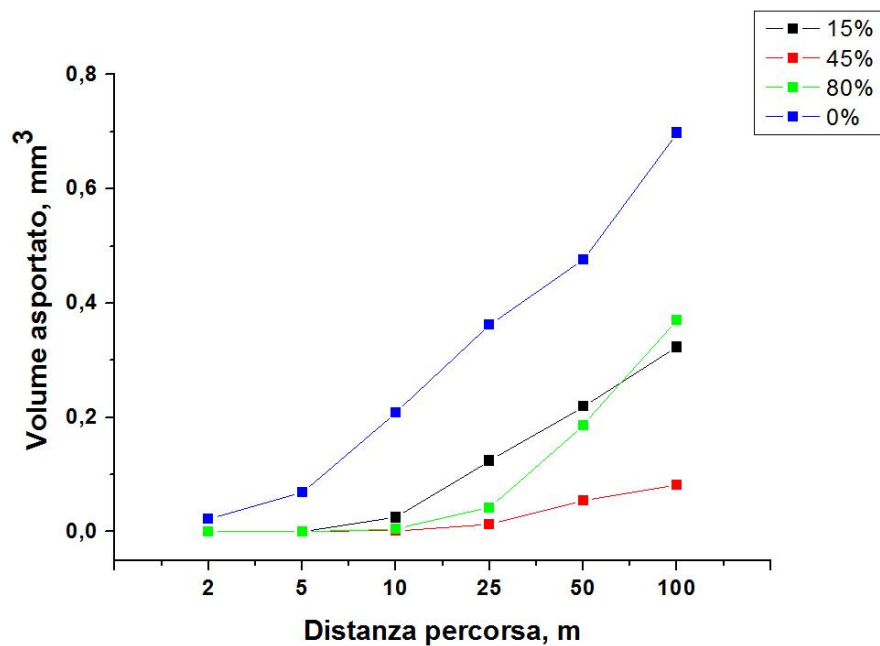


Figura 6.19: andamento del volume di usura asportato in funzione della distanza di prova

Le curve mostrano un primo trend meno pendente che va dai 2 ai 25 m, ed un secondo trend a pendenza maggiore che inizia in corrispondenza dei 25 m e prosegue fino ai 500 m. Nel primo tratto di curva di volumi di materiale asportato sono molto esigui, e nei casi di basse distanze di percorrenza prossimi a zero. Il secondo trend presenta invece una pendenza maggiore, ed un repentino aumento del volume di materiale asportato durante la prova. Tuttavia, le curve mostrano una forte dipendenza del comportamento ad usura in funzione della concentrazione di pigmento presente nella matrice polimerica. L'elevato valore di durezza dei pigmenti fotoluminescenti contribuisce ad aumentare la durezza totale del materiale composito, come già visto nella prova di durezza matita. Tuttavia la presenza del filler fotoluminescente può dare origine ad un meccanismo di usura diverso rispetto a quello che interessano il materiale privo di filler. Infatti, un eccessivo contenuto di filler (caso 80 % di pigmento) pur migliorando le prestazioni della sola resina non esibisce il miglior comportamento ad usura. Il fenomeno è da rintracciare nel basso contenuto di resina legante, presente nel materiale composito, rispetto alla concentrazione di pigmento. Le particelle di pigmento tenute insieme da una bassa

quantità di matrice possono facilmente staccarsi dalla struttura composita, agendo così esse stesse da corpo usurante. Al contrario, una bassa quantità di filler non apporta un elevato valore di durezza alla struttura complessiva filler matrice, la quale mostra così un comportamento ad usura che è solo parzialmente migliorato rispetto a quello della sola resina. La presenza di una concentrazione intermedia di filler (caso 45 %) permette di migliorare la prestazione del caso 15 % senza però compromettere le forze coesive del rivestimento risultante con la conseguente perdita prestazionale (caso 80 %).

6.1.7 Analisi del decadimento fotoluminescente [23-25]

La figura 6.20 mostra il trend dell'intensità di fotoluminescenza in funzione del tempo.

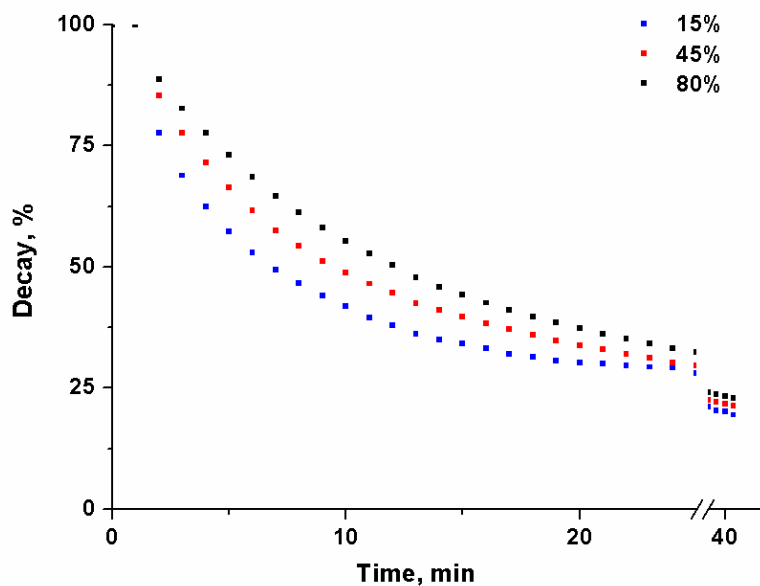


Figura 6.20: andamento del decadimento fotoluminescente in funzione del tempo

Come si può osservare dall'immagine l'intensità di fotoluminescenza è strettamente correlata alla quantità di pigmento, come dimostra la letteratura [23] [24]. Questo è vero

per tutti i tempi di osservazione, in quanto anche in dopo 60 minuti il rivestimento col maggiore quantitativo di filler presenta una intensità di fotoluminescenza maggiore rispetto a quella delle altre concentrazioni studiate. Dopo 60 minuti di osservazione le curve mostrano una riduzione del 75 % del potere fotoluminescente rispetto a quello iniziale. Il fenomeno è attribuibile alla modalità di carica dei rivestimenti prima dell'esecuzione del test. Infatti, la procedura di carica dei campioni ha previsto un tempo di eccitazione sotto radiazione luminosa piuttosto breve (1 h); quindi un aumento del tempo di eccitazione dei campioni e un'appropriate scelta delle lunghezze d'onda della radiazione luminosa possono incrementare significativamente la prestazione ottica. Studi sul potere fotoluminescente di campioni ottenuti mediante procedure di inglobamento del pigmento all'interno di mattonelle hanno mostrato una riduzione del potere fotoluminescente del 75 % già dopo 100 secondi di emissione rispetto a i campioni oggetto di studio, che per una riduzione analoga del potere fotoluminescente richiedono un tempo di osservazione di ben 3600 secondi. Un confronto con precedenti analisi rispetto al potere fotoluminescente è mostrato nel riferimento [25]. IL lavoro mostra una riduzione dell'intensità di fotoluminescenza pari al 25 % già dopo 100 secondi di osservazione; questo perché nel caso di pigmenti inglobati all'interno di sistemi che richiedono un processo termico, la temperatura può danneggiare il filler causando la perdita del potenziale potere fotoluminescente.

6.1.8 Conclusioni e sviluppi futuri

La realizzazione di rivestimenti fotoluminescenti su ceramica è stata finalizzata alla ricerca di una soluzione tecnologica innovativa, che possa far fronte ad un problema industriale di forte entità. A tal fine un duro e resistente rivestimento a base di una polisilossanica è stato formulato. Il processo consente di inglobare il filler in una matrice polimerica reticolabile a blande temperature, non alterando così il potere fotoluminescente dei rivestimenti ed esibendo prestazioni più che comparabili alle attuali soluzioni tecnologiche. Eventuali linee di ricerca future potrebbero prevedere l'utilizzo di prodotti

flessibilizzanti, tali da aumentare la duttilità del rivestimento e permetterne l'applicazione anche su substrati di natura diversa.

6.1.9 Riferimenti bibliografici

- [1] G. Qiu, Y. Chen, J. Cui, X. Geng, H. Wang, B. Song, Synthesis of long after glow phosphors doped B SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ and its luminescent properties, *J. Rare Earths* 25 (2007) 86
- [2] S. Shionoya, W.M. Yen, Phosphor Handbook, *CRC Press, Boca Raton* (1999)
- [3] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺, *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 2670
- [4] F. Pelle', T. Aitasalo, M. Lastusaari, J. Niittykoski, J. Ho Isa, Optically stimulated luminescence of persistent luminescence materials, *Journal of Luminescence* 119 (2006) 64
- [5] D. Jia, Charging curves and excitation spectrum of long persistent phosphor SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺, *Optical Materials* 22 (2003) 65
- [6] RPS. Chakradhar, B.J. Basu, R.V. Lakshmi, Effect of particle size and dopant concentration on photophysical properties of Eu³⁺ doped rare earth oxysulphide phosphor coatings, *Spectrochimica Acta Part A* 78 (2011) 783
- [7] R. Tonikian, G. Proulox, N. Be'nichou, I. Reid, Literature review on photoluminescent material used as a safety way guidance system, *PLM V6*-(2006) 2
- [8] X-L. Wang, B. Yan, Photofunctional binary and ternary Eu³⁺/Tb³⁺ hybrid materials with copolymer linkage methacrylicacid-vinyltrimethoxysilane and 1,10-phenanthroline, *Colloids and Surfaces* 399 (2012) 18

- [9] G. Qiu, Y. Sun, Y. Chen, M. Zhang, Studies on self luminous materials and coating with long persistent yellowgreen afterglow, *Journal of Rare Earths* 21 (2003) 533
- [10] SS. Pathak, A. Sharma, AS. Khanna, Value addition to waterborne polyurethane resin by silicone modification for developing high performance coating on aluminum alloy, *Progress in Organic Coatings* 65 (2009) 206
- [11] N. Alco', A. Tolosa , MT. Rodríguez, C. Moreno, Development of photoluminescent powder coatings by UV curing process, *Progress in Organic Coatings* 68 (2010) 88
- [12] C. Wang, B. Yan, Rare earth (Eu^{3+} , Tb^{3+}) centered composite gels Si–O–M (M = B, Ti) through hexafluoroacetyl- acetone building block: Sol–gel preparation, characterization and photoluminescence, *Materials Res Bulletin* 46 (2011) 2515
- [13] M. Barletta, S. Pezzola, V. Tagliaferri, F. Trovalusci, S. Vesco, Wear response and mechanical behaviour of silicone based photoluminescent coatings, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering* 429 (2013) 1
- [14] M. Barletta, G. Rubino, V. Tagliaferri, S. Vesco, Design and manufacture of photoluminescent coatings on stainless steel substrates, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering* 455 (2014) 147
- [15] M. Scibetta, E. Lucon, R. Chaouadi,15 E. van Walle, Instrumented hardness testing using a flat punch, *International Journal of Pressure Vessel and Piping* 80 (2003) 345
- [16] B. Riccardi, R. Montanari, Indentation of metals by a flatended cylindrical punch, *Material Science and Engineering A* 381 (2004) 281
- [17] Cao, Yanping, Ma, Duancheng, Raabe, Dierk, The use of flat punch indentation to determine the viscoelastic properties in the time and frequency domains of a soft layer bonded to a rigid substrate, *Acta Biomaterialia* 5 (2009) 240
- [18] Xu. Haitao, GM. Pharr, An improved relation for the effective elastic compliance of a film/substrate system during indentation by a flat cylindrical punch, *Scripta Materialia* 55 (2006) 315

- [19] S.J. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, *Surface and Coatings Technology* 50 (1991) 25
- [20] Y. Bautista, M.P. Gómez, C. Ribes, V. Sanz, Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic–inorganic hybrid coatings, *Progress in Organic Coatings* 70 (2011) 358
- [21] V. Jardret, P. Morel, Viscoelastic effects on the scratch resistance of polymers: relationship between mechanical properties and scratch properties at various temperatures, *Progress in Organic Coatings* 48 (2003) 322
- [22] A. Dasari, Z.Z. Yu, Y.W. Mai, Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering R Reports* 63 (2009) 31
- [23] W.N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, I.W. Lenggoro, K. Okuyama, Correlations between crystallite/particle size and photoluminescence properties of submicrometer phosphors, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 1723
- [24] Z. Haitao, D. Yan, J. Jianqing, H. Jinhua, M. Changwen, Effect of organic solvent and resin on luminescent capability of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor, *Journal of Rare Earths* 24 (2006) 160
- [25] S.Y. Kaya, B. Karasu, Process parameters determination of phosphorescent pigment added, frit-based wall tiles vetrosa decorations, *Ceramics International* 38 (2012) 2757

6.2 Rimodernamento di pannelli solari mediante rivestimenti anti sporco e anti graffiti

6.2.1 Introduzione [1-35]

Da lungo tempo le prestazioni dei sistemi ad energia solare in edifici residenziali, applicazioni commerciali, agricole e industriali dipendono strettamente da numerosi parametri. Tra questi il contenuto di irraggiamento solare sembra essere un fattore marginale [1] mentre, le questioni ambientali come il clima, l'esposizione e la posizione geografica dello stabilimento, nonché le prestazioni dei componenti dei singoli sistemi possono svolgere un ruolo importante [2]. Inoltre, lo sporco e, in particolare, la sedimentazione di particelle di polvere sullo stato della superficie dei pannelli solari può essere di fondamentale importanza. Se sottovalutato, lo sporco può compromettere la sostenibilità economica di un impianto solare [3]. L'imbrattamento delle superfici esposte agisce come uno schermo solare [4] limitando o compromettendo l'assorbimento del solare, riducendo la potenza o bloccando completamente l'impianto [5]. La manutenzione della superficie è quindi necessaria se si vuole conservare l'efficienza del pannello per un ragionevole intervallo nel tempo [6]. La manutenzione è di solito eseguita per mezzo di accurati lavaggi con acqua e detersivi con operazioni di spazzolatura automatica o manuale.[7] [9]. Ciò comporta sia uno sforzo economico che un notevole impatto ambientale legato alle sostanze chimiche coinvolte potenzialmente inquinanti, senza considerare l'esaurimento delle risorse naturali, spesso scarse nel paese in cui sono installati la maggior parte dei sistemi di energia solare [10]. I costi di manutenzione devono essere attentamente valutati per stimare la competitività globale di ogni nuova installazione in quanto essi spesso erodono una quota importante dei profitti attesi [11] [12]. L'eliminazione dei cicli di manutenzione o l'allungamento dell'intervallo di tempo tra due cicli consecutivi è di estremo interesse per migliorare le potenzialità di pannelli solari. L'applicazione di rivestimenti sulla superficie dei pannelli solari non è inusuale [13]. Essi mirano ad aumentare l'assorbimento dei pannelli quando irradiati dalla luce solare [14]. Tuttavia, altre soluzioni possono includere l'applicazione di rivestimenti superficiali con diverse specifiche funzionalità. Ad esempio, l'impiego di vernici fotocatalitiche è stato

spesso perseguito nel recente passato [15]. La fotocatalisi è un processo mediante il quale radicali idrossilici altamente reattivi sono generati quando un semiconduttore, come TiO_2 , viene esposto alla luce (artificiale o solare) e all'umidità dell'aria. Questi radicali agiscono come potenti ossidanti e sono efficaci contro sostanze organiche per reazione di degradazione [16] [17]. I rivestimenti realizzati per sintesi diretta di TiO_2 foto-catalitico all'interno di vetri solari usando precursori metallo-organici per via sol-gel sono stati oggetto di indagini precedenti [18]. Questi studi hanno mostrato che è necessaria una temperatura estremamente elevata (450 °C e oltre) per promuovere un rendimento soddisfacente di tale processo reattivo. Altre tecniche utilizzate per generare un film fotocatalitico attivo sono basate su processi a vuoto o processi di deposizione termica a spruzzo, ma entrambi queste tecnologie coinvolgono nuovamente attrezzature complesse e spesso alta temperatura di processo [19] [20]. Per questa ragione, lo sviluppo di rivestimenti a base di TiO_2 fotocatalitico ha seguito altre strade, con nano-polveri di TiO_2 , o, più propriamente, cluster dispersi dentro a matrici a "poro aperto" quali resine base organica o organiche-inorganiche [21] [22]. Queste resine sono progettate per legare il nano- TiO_2 ed evitare che esso venga portato via durante le fasi di lavaggio. Allo stesso tempo, la porosità aperta della resina è sfruttata per permettere il parziale contatto tra il TiO_2 e il contaminante. Tuttavia, mentre la fotocatalisi è estremamente efficace su sostanze organiche, essa è quasi inefficace su composti inorganici come polveri e particelle di sporco, che rappresentano una quota consistente degli inquinanti ambientali [21]. Tali composti possono accumularsi rapidamente sulla superficie dei pannelli solari e compromettere la loro efficienza nel breve tempo [23]. Un'alternativa è rappresentata dai rivestimenti anti-sporco [24] [26]. Essi sono generalmente basati sul semplice concetto di schermi super-oleorepellente e super idrofobico [27]. Questi schermi riducono la bagnabilità della superficie rispetto sia a composti oleosi che a soluzioni acquose e preservano la superficie dallo sporco a base di acqua o contaminanti derivati del petrolio. In caso di vetri solari, gli schermi idrofobi sarebbero di grande interesse poiché potrebbero contrastare la deposizione di molti contaminanti come le polveri atmosferiche (spesso portate dalla pioggia o dall'inquinamento ambientale) [28]. Pertanto, la sintesi e l'applicazione di rivestimenti a base di composti metallo-organici e,

in particolare, di quelli super-oleorepellente e super idrofobici a base di gruppi fluoro-organici abbondano nella letteratura scientifica e tecnica [29] [31]. Alcuni di loro sono stati anche industrializzati [32]. Questi composti sono progettati intorno a specie tetraivalenti come Al, Zr o, più frequentemente, Si. Essi sono dotati di una tripletta di gruppi alcossi OR idrolizzabili, dove R potrebbe comunemente essere un metossi o un gruppo etossi. Sono inoltre dotati di una catena laterale supplementare, un gruppo organo-funzionale, che conferisce la maggior parte delle caratteristiche del composto metallo-organico. In questo caso, la super-idrofobicità è raggiunta attraverso l'innesto di una catena fluoro-carbonica. Questi composti metallo-organici possono facilmente reagire con silicati del vetro attraverso i gruppi OH ampiamente disponibili sulla superficie del vetro [33]. I gruppi OH presenti sulla superficie del vetro possono reagire con i gruppi idrolizzati OR dei composti metallo-organici mediante reazione di condensazione, formando così legami covalenti Si-O-Si ed esponendo la catena laterale fluoro-carbonica verso l'esterno in modo da esplicare la proprietà di idrofobicità. Tuttavia, per assicurare l'instaurazione di un buon legame covalente tra la superficie del vetro e il composto metallo-organico è necessario che avvenga una sintesi a temperatura moderatamente elevata (oltre 100 °C [31] [34] [35]) per lungo tempo (oltre 10 min). Nonostante l'uso di composti metallo-organici sia di estremo interesse per ogni nuova installazione, come nel caso di pannelli di vetro che possono essere processati in un forno convettivo ad una temperatura abbastanza elevata tale da promuovere il collegamento tra il rivestimento e substrato, esso risulta inappropriato per i pannelli solari già in uso. IL "retrofitting" di pannelli solari "in servizio" può essere ottenuto solo utilizzando un materiale che può formare un rivestimento ben adeso e solido al substrato mediante reticolazione spontanea. Il film deve essere generato tramite un semplice processo di deposizione, seguito da un' asciugatura spontanea.

Il seguente filone di ricerca propone lo sviluppo di un rivestimento altamente trasparente, resistente alle intemperie e anti-sporco sulla base di un materiale ibrido organico-inorganico reticolabile a temperatura ambiente. La struttura di rivestimento è basata su uno scheletro in silicone che conferisce una buona idrofobicità. Le catene laterali

costituite da gruppi epossidici reticolabili con indurenti organo-funzionali a base di ammine mirano a conferire sia elevate proprietà meccaniche che tribologiche e di resistenza chimica. A tale scopo il materiale utilizzato è una resina siliconica-epossidica. Nonostante le resine di epossilossaniche e, in generale gli organo silani, siano costituiti dalla presenza di gruppi OH pronti a reagire con gli OH del substrato la generazione di tali legami covalenti resta condizionata dalla temperatura del processo. Per tale ragione l'applicazione di un rivestimento bene adeso al substrato sottostante, su installazioni già in uso, potrebbe avvenire solo a valle di un pretrattamento meccanico del substrato. In questo lavoro, dopo lo studio iniziale di progettazione del rivestimento, sono presi in considerazione gli effetti della sabbiatura quale pretrattamento meccanico di facile e immediato utilizzo per il "retrofitting" dei pannelli solari già in uso. Inoltre la resina epossilossanica scelta ben si adatta a questo mercato prevedendo una reticolazione spontanea a temperatura ambiente a seguito dell'aggiunta di un indurente.

6.2.2 Preparazione e applicazione del rivestimento

La manifattura dei campioni è stata eseguita mediante una serie di step sperimentali; partendo dalla preparazione delle formulazioni si è proceduto con la preparazione dei campioni. Tale fase è costituita da una serie di step, antecedenti il processo di deposizione, necessari a preparare opportunamente la superficie da verniciare.

Nel caso in esame i supporti rettangolari in vetro sono stati sottoposti a tre operazioni di pretrattamento. Una prima operazione di lavaggio è stata eseguita con lo scopo di eliminare dalla superficie dei campioni polvere e sporco. Il lavaggio è stato effettuato mediante l'utilizzo di una vasca ad ultrasuoni, in cui i campioni sono stati immersi insieme ad una soluzione di acqua e detergente alcalino. Successivamente i campioni sono stati sottoposti ad un'operazione di sabbiatura. Il pretrattamento meccanico è stato necessario per assicurare la buona adesione interfacciale tra coating e substrato, soprattutto nel caso dell'utilizzo di una resina ibrida reticolata a temperatura ambiente (si

pensi ad impianti fotovoltaici già in uso), che non consente la generazione di legami covalenti tra i gruppi funzionali della resina ibrida e i gruppi attivi del substrato vetroso. Il processo è stato eseguito sparando sulla superficie del supporto da trattare piccolissime sfere di vetro ad una pressione di 6 bar. In tal modo, la forza d'urto tra sferette di vetro e superficie del campione genera su quest'ultima una serie di valli e picchi che alterano il valore della rugosità superficiale. Lo scopo del trattamento è aumentare la scabrosità della superficie, in modo da favorire l'ancoraggio del rivestimento alla superficie stessa secondo un meccanismo noto come hook and eye. Al termine di tale operazione i campioni sono stati sottoposti ad un'ulteriore fase di lavaggio in modo da rimuovere residui di polvere depositati sulla superficie. Come ben noto, le prestazioni meccaniche erogate da un rivestimento dipendono fortemente dallo spessore del coating depositato. Per tale ragione è stato necessario misurare i campioni da studiare prima e dopo la deposizione del rivestimento. A tale scopo sono stati presi sui campioni quattro ben specifici punti, opportunamente distanziati tra loro, a partire da un'estremità del supporto rettangolare ceramico. I valori dello spessore di tali punti sono stati acquisiti prima e dopo la deposizione del rivestimento in modo tale da poter valutare, per differenza, lo spessore di coating depositato sul substrato. Lo strumento utilizzato per il monitoraggio degli spessori è stato un palmer digitale della Mitutoyo della serie 293 MDC-MX. È uno strumento micrometrico, che presenta sul corpo un indicatore elettronico digitale che rileva lo spostamento dell'asta di misurazione. Per la caratterizzazione dei rivestimenti sono stati utilizzati solo campione con spessore di 120 ± 20 mm.

Al termine della preparazione della miscela si è proceduto all'applicazione sul substrato. Per standardizzare la manifattura dei campioni una quantità fissa di 2mL di miscela è stata applicata sui supporti in vetro, i campioni sono stati poi adagiati su una superficie piana, dove mediante l'utilizzo di una racla automatica (Automatic Film Applicator L, BYK-Gardner, International) è stato rimosso l'eccesso di prodotto. La racla è stata fatta scorrere con una velocità di 0,5 m/min rispetto al piano fisso, tale parametro è stato mantenuto costante per tutti i rivestimenti, in modo da rimuovere una quantità fissa di

prodotto dal substrato. Dopo il processo di deposizione i campioni sono stati fatti reticolare a temperatura ambiente fino alla completa essiccazione del rivestimento. Nella tabella 6.3 viene riportata la nomenclatura dei campioni con riferimento alle immagini dei risultati sperimentali.

<i>Substrato nudo</i>	Vetro non sabbiato
<i>Substrato sabbiato</i>	Vetro sabbiato
<i>Non trattato</i>	Vetro non sabbiato rivestito
<i>Trattato</i>	Vetro sabbiato rivestito

Tabella 6.3

6.2.3 Caratterizzazione dei rivestimenti

La tabella 6.4 riporta i valori dei parametri utilizzati per la caratterizzazione del rivestimento in esame. Prove di caratterizzazione meccanica, chimica e resistenza all'imbrattamento sono state condotte al fine di valutare l'effettiva efficacia del rivestimento.

Mappe 3D	Area scansionata 16 mm ²	Risoluzione 16 μm	1		
Analisi profilometrica (profili)	Area scansionata 10 mm ²	Risoluzione 10 μm	1		
Scratch test	Punta Rockwell 800/200 μm	Velocità mm/min	1	Carico 2 N	Lunghezza traccia 2 mm
Scratch test	Punta Rockwell 800/200 μm	Velocità 5-25-100	0,1-1-	Carico 0,1 -30 N	Lunghezza traccia 3 mm

mm/min					
Test di usura	Distanza	2-5-	Frequenza 3 Hz	Carico 1 N	Lunghezza
	10-25-100-200-				traccia 6 mm
	500 m				
Test di resistenza chimica	di	Ambiente acido (HCl 3 wt%)	Ambiente salino (NaCl 3 wt%)	Acetato butile	di
Test di imbrattamento	di	Imbrattamento da terra	Imbrattamento da ossido di ferro	Imbrattamento di grafite e nano-silice	Imbrattamento da pennarello

Tabella 6.4: parametri delle prove di caratterizzazione

6.2.4 Analisi morfologica delle superfici [36-40]

Mediante l'utilizzo del rugosimetro TalySurf CLI 2000 sono state acquisite le mappe 3D delle superfici in esame. A tale scopo è stata scansionata un'area di dimensione 4X4 cm con una risoluzione 2 μm di lungo le due superficie di misura. Per la rilevazione dei parametri di rugosità sono stati presi 21 profili di lunghezza 10 mm con una risoluzione di 1 μm lungo la direzione principale di misura. Nella figura 6.21 sono riportate le mappe 3D delle superfici analizzate.

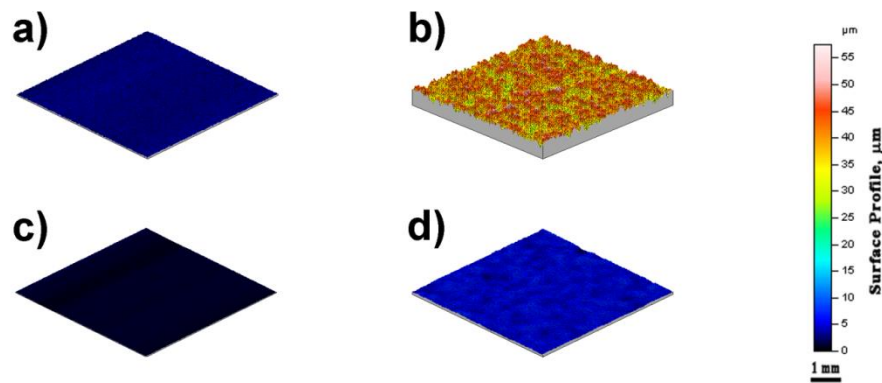


Figura 6.21: mappe 3D delle superfici analizzate. a) substrato nudo; b) substrato sabbiato; c) substrato nudo rivestito; d) substrato sabbiato rivestito

Tra le caratteristiche principali delle superfici anti-soiling vi è una morfologia priva di asperità e difetti superficiali. Grazie a questo le specie contaminanti hanno maggiori difficoltà di rimanere ancorate tra le creste e le valli del profilo. Inoltre superfici più lisce sono più facili da pulire, per via del minore ancoraggio delle particelle contaminanti alle asperità della superficie [36]. Quando però sulla superficie insorgono difetti quali porosità, pitting e degradazione la contaminazione viene favorita, e il processo di pulizia diviene decisamente più oneroso [37].

Il diagramma a barre di figura 6.22 riporta i valori dei principali parametri di rugosità studiati. Tali valori sono stati ottenuti dai profili acquisiti con il rugosimetro e successivamente elaborati con il software Talymap 3.1. Come è possibile osservare dal grafico l'operazione di sabbiatura modifica notevolmente l'aspetto della superficie del substrato. Si nota infatti una superficie non più liscia, ma ricca di valli e creste, uniformemente distribuite, causate dall'impatto delle particelle di vetro contro la superficie del rivestimento. Quest'aumento della rugosità superficiale dovrebbe favorire notevolmente il bloccaggio meccanico tra substrato e rivestimento per effetto di un meccanismo noto come hook-and-eye [38] [39]. L'aumento di rugosità dovrebbe inoltre

migliorare l'adesione interfacciale anche per un altro meccanismo: l'aumento dell'area di contatto tra coating e substrato [40]. Dopo la deposizione del rivestimento è possibile osservare una morfologia a buccia d'arancia; si crede che l'elevata rugosità del substrato possa essere responsabile della presenza di tale fenomeno, in quanto il processo di ritiro della resina, durante la fase di reticolazione, può essere ostacolato dalle asperità presenti sulla superficie.

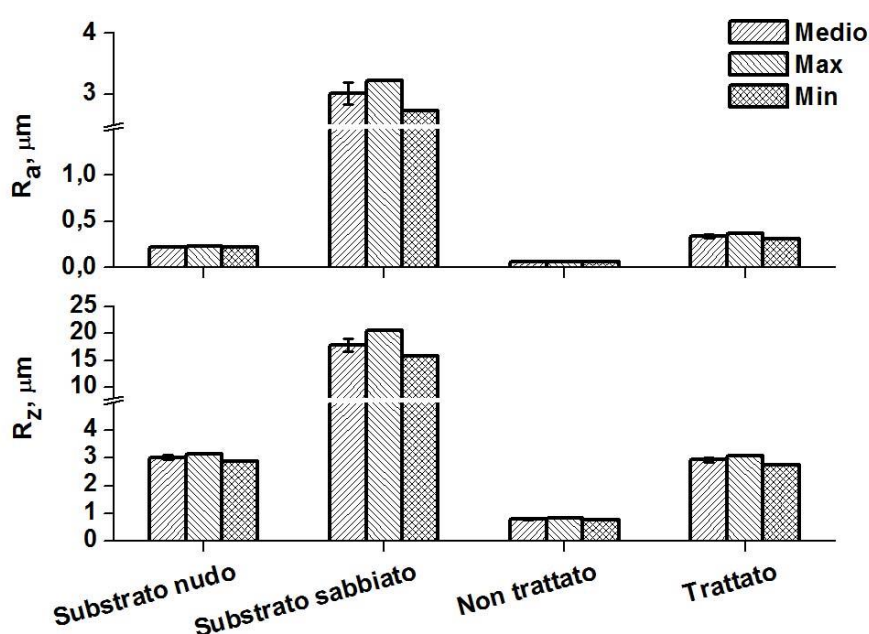


Figura 6.22: parametri di rugosità R_a e R_z

I valori della rugosità superficiale per il vetro privo del trattamento di sabbiatura si attestano intorno a 3 µm e 0,2 µm per R_z e R_a rispettivamente. Tali valori confermano quanto detto prima sulla superficie del vetro non sabbiato che si presenta piuttosto liscia. Dopo il trattamento di sabbiatura i valori dei parametri di rugosità aumentano notevolmente e diventano R_a 3 µm e R_z 17,9 µm. L'operazione di verniciatura riporta i parametri di rugosità a valori più prossimi a quelli della superficie non sabbiata, questo perché il rivestimento va a coprire e riempire le asperità e le valli del substrato causando

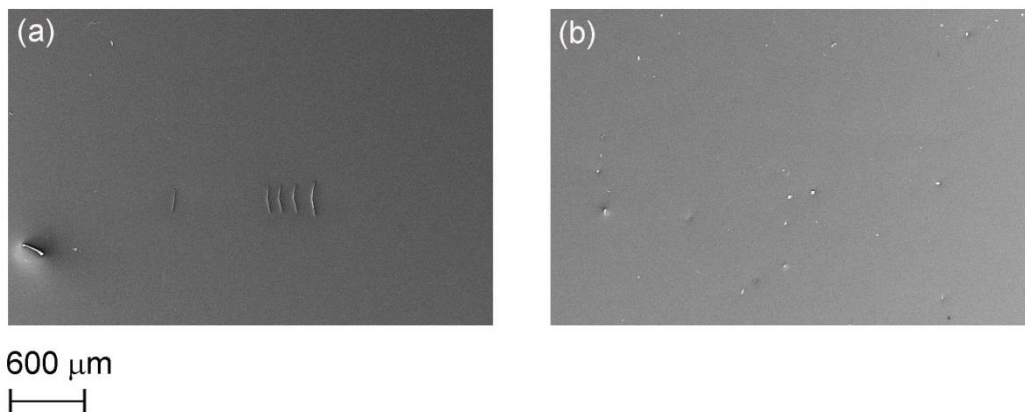
un abbassamento di R_a e R_z che per il rivestimento depositato su substrato non trattato assumono rispettivamente i valore di 0,06 e 0,8 μm , mentre per il rivestimento depositato su substrato non sabbiato 0,3 e 2,9 μm rispettivamente.

6.2.5 Resistenza al graffio [41-47]

Come precedentemente detto, al rivestimento in esame vengono richieste elevate prestazioni di resistenza meccanica. Questo è di fondamentale importanza per un rivestimento che è pensato per un'applicazione outdoor. Si pensi alle continue e ripetute sollecitazioni a cui il rivestimento dovrà resistere nel corso di tutta la sua vita utile. Basse caratteristiche meccaniche potrebbero infatti portare ad un prematuro deterioramento del rivestimento che potrebbe compromettere l'integrità e la funzionalità del pannello fotovoltaico. Per far fronte a tale necessità si è deciso di basare la formulazione su una resina ibrida silossanica con gruppi laterali epossidici. Infatti mentre lo scheletro principale silossanico inerte ben risponde alle caratteristiche di resistenza chimica, i gruppi laterali organici epossidici, reagendo con le ammine dell'indurente, generano un network dotato di elevate caratteristiche meccaniche. Per valutare la capacità del rivestimento di resistere alla prova di graffio sono stati eseguiti due tipi di test: la prova di durezza matita e lo scratch test. Il risultato del primo test ha mostrato una durezza di 6-7H raggiunta dal rivestimento dopo la fase di asciugatura, indipendentemente o meno dalla presenza dal tipo di substrato sul quale viene depositato il rivestimento (sabbiato o non trattato).

Punta di raggio 800 μm

In figura 6.23 sono riportate le immagini SEM delle tracce di scratch a carico progressivo.



*Figura 6.23: immagini SEM delle prove a carico progressivo per la punta di raggio 800 μm.
a) rivestimento depositato su substrato non sabbiato; b) rivestimento depositato su substrato sabbiato.*

La differenza generata dal pretrattamento è ben visibile dalle differenze esibite dalla figura 6.23. Infatti, nel caso di rivestimento depositato su substrato privo di sabbiatura la punta causa sul rivestimento una serie di cricche disposte lungo la direzione di avanzamento della punta. Questo tipo di cricche, che sono trasversali rispetto alla direzione di avanzamento della punta, hanno una tipica forma a C e sono dovute ad un meccanismo di tensile cracking in accordo con quanto trovato da Bull et al. [41] [42]. Questo danno è tipico di un materiale fragile, ed è causato dalla sollecitazione di trazione di trazione a cui è sottoposto il materiale del rivestimento che si trova alle spalle della punta rispetto alla direzione di avanzamento della stessa. Quando la sollecitazione a cui è sottoposto il rivestimento supera il carico di rottura del materiale all'interno di quest'ultimo insorgono queste tipiche fratture a forma di C. Tale fenomeno non è invece visibile sul rivestimento depositato sul substrato pretrattato meccanicamente, che non presenta alcun danno meccanico. Si crede che tale differenza sia ascrivibile alla presenza della sabbiatura del supporto. Come precedentemente detto la sabbiatura genera una maggiore rugosità sulla superficie del supporto, che essendo più ricca di picchi e valli riesce a trattenere meglio il materiale sovrastante. L'altro effetto della sabbiatura è

invece legato all'aumento dell'area specifica di contatto tra substrato e all'aumento del numero di legami che si possono stabilire all'interfaccia tra i due sistemi. I risultati sono in accordo con quanto trovato in letteratura [43] [44]. Inoltre la presenza di una superficie corrugata all'interfaccia tra rivestimento e materiale permette al substrato di scaricare meglio gli stress sull'altra parte del sistema (substrato). Questo fenomeno dovrebbe quindi spostare la comparsa delle cricche verso valori di carico più elevati [45] [46]. Osservando la figura 6.23 è possibile fare un'ulteriore considerazione rispetto all'assenza dell'impronta lasciata dall'indentatore: in entrambi i casi analizzati non è presente l'impronta residua della punta; questo è sintomo del fatto che la deformazione impressa al rivestimento durante la prova è quasi esclusivamente di natura elastica. Quanto detto permette di affermare che la presenza del pretrattamento meccanico contribuisce a migliorare le prestazioni della resina siliconica-epossidica. In figura 6.24 sono mostrati i tracciati della profondità di penetrazione e della profondità di penetrazione residua; come è possibile osservare dagli andamenti in esame il valore della profondità di penetrazione, per entrambi i casi analizzati, si aggira intorno ai 40 μm in corrispondenza del carico di 30 N.

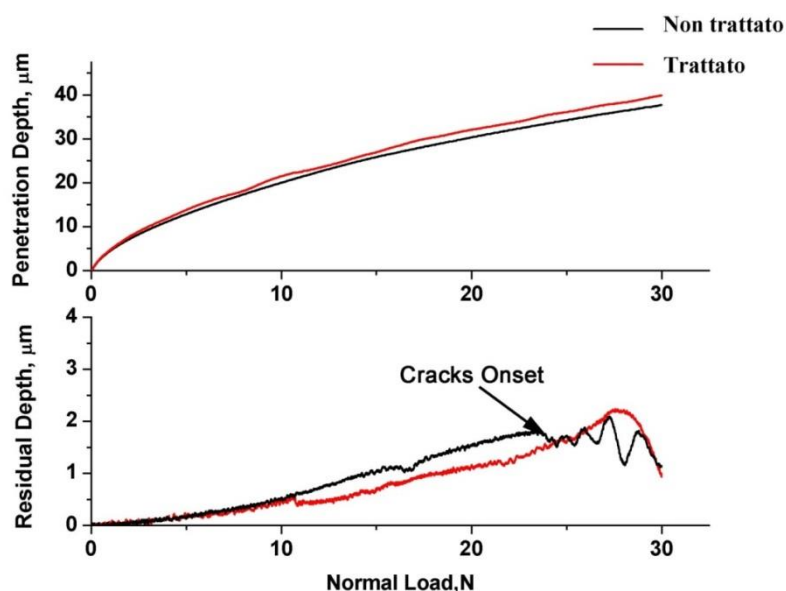


Figura 6.24: andamento della profondità di penetrazione e della profondità di penetrazione residua.

Analizzando il tracciato delle profondità residua è invece possibile evincere maggiori differenze tra i comportamenti esibiti tra il rivestimento depositato su substrato non trattato e rivestimento depositato su substrato sabbiato. La profondità di deformazione massima registrata nel caso di rivestimento depositato su substrato sabbiato è piuttosto esigua ($2\ \mu\text{m}$ vale a dire il 5 % della profondità di penetrazione massima), ragione per la quale non è visibile l'impronta lasciata dall'indentatore nelle immagini SEM. È possibile notare in corrispondenza di elevati valori di carico applicato (25-30 N) un elevato incremento del valore della profondità residua; tale fenomeno è attribuibile ad un accumulo di materiale depositato davanti all'indentatore nel suo moto di avanzamento, noto come Pile-up. Nel tracciato che rappresenta il valore della profondità residua per il caso di rivestimento depositato su substrato non trattato è invece possibile notare l'inizio dell'insorgenza di cricche. Intorno al carico di 24-25 N l'andamento della profondità residua mostra continui e ripetuti saltellamenti dovuti alla presenza del danno meccanico residuo (cricche) sulla superficie del rivestimento. In figura 6.25 sono riportate le tracce residue della prova di scratch eseguita a carico costante. Dall'analisi di tal SEM è visibile il notevole miglioramento prestazionale rispetto alla prova in esame esibito dal rivestimento depositato sul substrato sabbiato. Nel caso di coating depositato su substrato non sabbiato, per basse velocità di prova, è possibile notare la presenza di numerose cricche a forma di C. Il meccanismo di danno, già visto nel caso della prove eseguite a carico progressivo è tipico di un danneggiamento da Tensile Cracking. Si tratta di un fenomeno che interessa i materiali fragili, che è caratterizzato da cricche di forma netta. Esso è dovuto allo stress di trazione accumulato all'interno del materiale quando questo è sottoposto ad un carico tangenziale. Infatti se la sollecitazione all'interno del materiale è maggiore del carico critico in esso si possono generare una serie di cricche. Tuttavia, il meccanismo di danno può insorgere anche quando lo stress all'interno del materiale supera la tenacità adesiva presente all'interfaccia tra rivestimento e vetro.

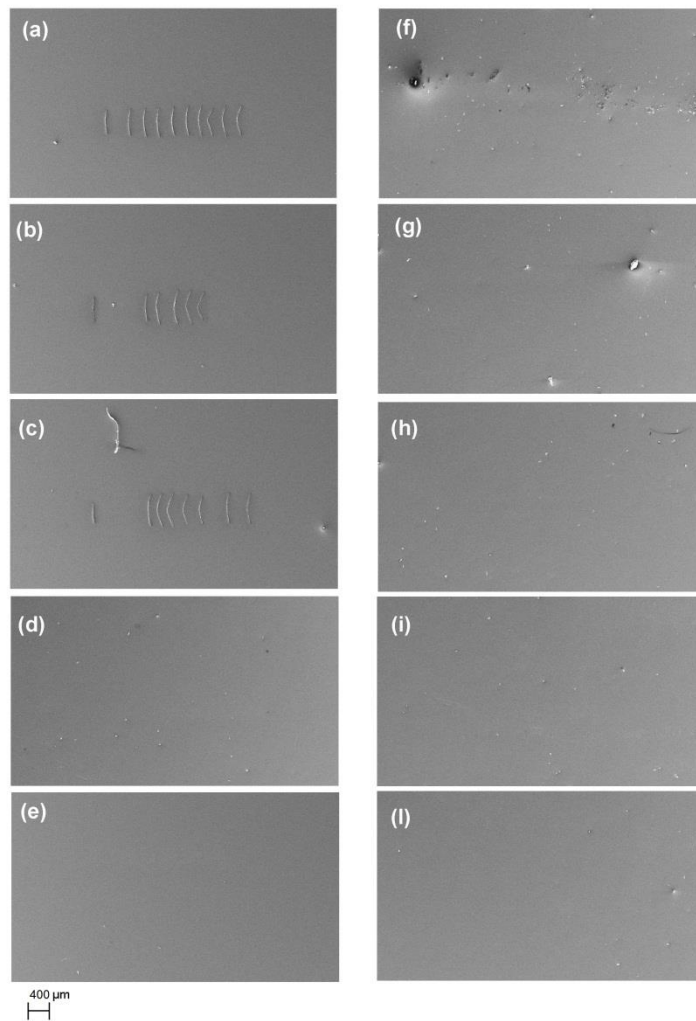


Figura 6.25: immagini SEM delle prove a carico costante. (a-e) rivestimento depositato su substrato non sabbiato; (f-l) rivestimento depositato su substrato sabbiato. Velocità di prova: (a-f) 0,2 mm/min; (b-g) 1 mm/min; (c-h) 5 mm/min; (d-i) 25 mm/min; (e-l) 100 mm/min

In figura 6.26 sono riportati i tracciati della profondità di penetrazione e della profondità residua per le prove a carico costante. Il grafico delle profondità di penetrazione per il rivestimento depositato su substrato non sabbiato e per quello depositato su substrato pretrattato meccanicamente permette di evincere il comportamento visco elastico del materiale. Come si vede dall'immagine 5.26 all'aumentare della velocità con la quale

l'indentatore scorre sul rivestimento la profondità di penetrazione aumenta. Il materiale ha infatti maggiore tempo per deformarsi sotto l'azione del carico. Osservando i tracciati delle profondità residue è possibile notare che, nel caso di substrato non pretrattato, l'andamento delle profondità residua risulta piuttosto oscillatorio, in virtù della presenza del danno meccanico residuo. La regolarità del tracciato della profondità residua per il caso di rivestimento depositato su substrato sabbiato conferma l'assenza di danno meccanico, già visto nelle micrografie SEM.

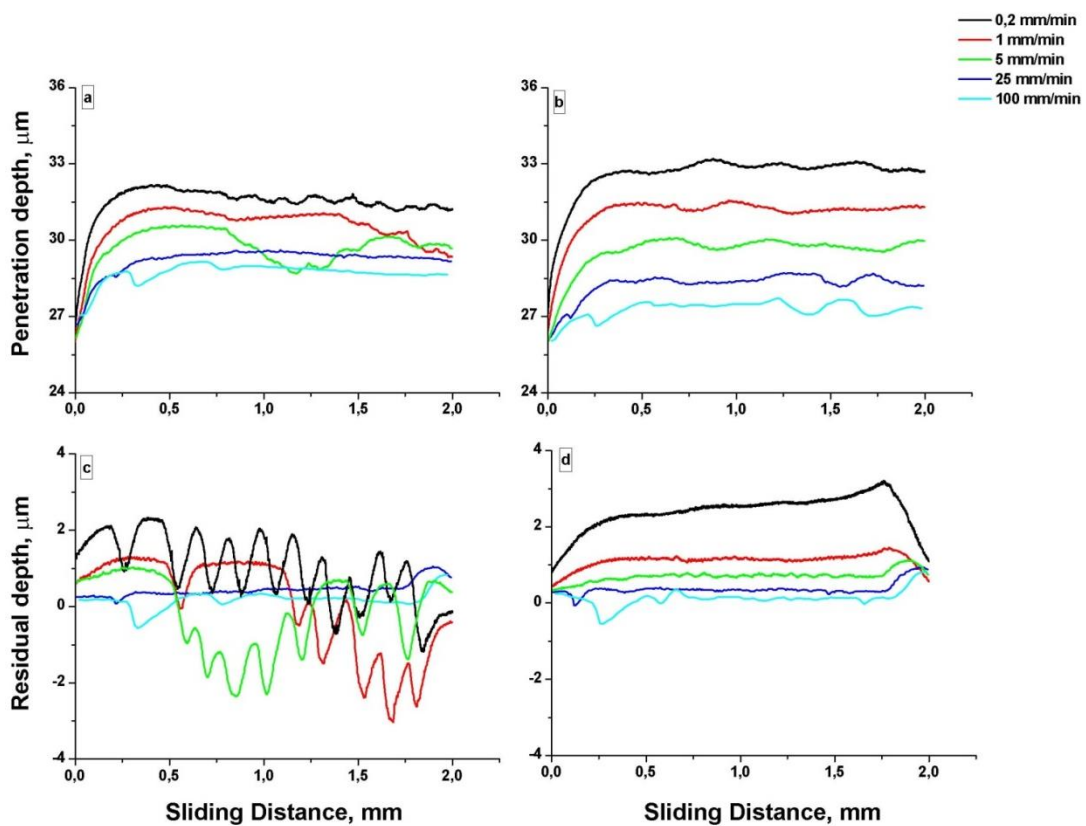


Figura 6.26: andamento della profondità di penetrazione (P_d) e della profondità di penetrazione residua (R_d). a) c) rivestimento depositato su substrato non sabbiato; b) d) rivestimento depositato su substrato sabbiato

Le differenze esposte nel caso dell'indentatore da $800 \mu\text{m}$ sono enfatizzate quando al rivestimento viene imposta una sollecitazione più gravosa. Lo scratch test è stato infatti

eseguito nuovamente sui campioni in esame utilizzando una punta con raggio più piccolo 200 μm . La diminuzione dell'area di contatto tra punta e rivestimento aumenta la pressione applicata su quest'ultimo, a parità di carico, rispetto all'indentatore da 800 μm .

In figura 6.27 sono riportate le immagini SEM delle tracce residue di scratch causate dalla punta in esame.

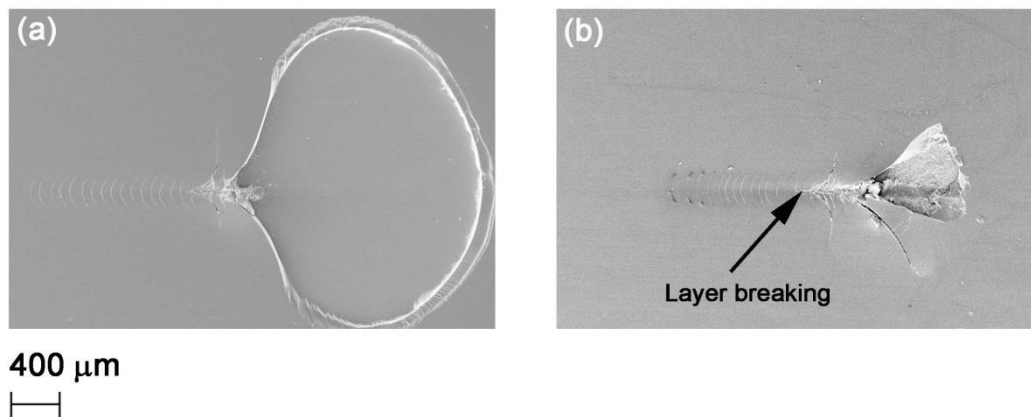


Figura 6.27: immagini SEM delle prove a carico progressivo. a) rivestimento depositato su substrato non sabbaiato; b) rivestimento depositato su substrato sabbaiato.

Nel caso di rivestimento depositato su substrato non trattato il danno meccanico causato sul rivestimento è piuttosto ingente. Si può notare (Figura 6.27) come già per carichi molto bassi insorgono le prime cricche sul rivestimento; all'aumentare del carico applicato vi è invece il definitivo collasso del rivestimento che si stacca dal substrato sottostante (fenomeno di delaminazione) per una porzione di area ben superiore all'effettiva zona di contatto tra materiale del rivestimento e punta. Questo tipo di danno è tipico di un materiale fragile ed è esplicativo di una bassa forza di adesione interfacciale esistente tra substrato e rivestimento. Nel caso in esame la sollecitazione impressa dalla punta al materiale si è propagata fino all'interfaccia rivestimento-supporto, dove, superando l'adesione interfacciale causa la delaminazione del rivestimento. Nel caso del rivestimento depositato su substrato sabbaiato la natura e l'entità del danno causati dal test è notevolmente differente. Come nel caso precedente numerose cricche insorgono

nel rivestimento a bassi valori di carico, ma si assiste ad un ulteriore meccanismo di danno. Vi è infatti, in prossimità di un carico normale di 15 N, un taglio eseguito dalla punta sul rivestimento al centro della traccia, già noto in letteratura come “layer breaking” [47]. Il fenomeno è tipico di rivestimenti depositati su materiali rigidi (quali vetro, ceramica); in questo caso, il vetro infinitamente rigido, non segue la deformazione del rivestimento sotto l’applicazione del carico; a causa di ciò la punta agisce da coltello, tagliando il materiale del rivestimento. Anche nel caso in esame, in corrispondenza di carichi elevati, si assiste alla delaminazione del rivestimento; tuttavia, la porzione di area interessata dal fenomeno è piuttosto limitata rispetto a quanto visto in assenza di sabbiatura; inoltre il valore del carico che causa tale fenomeno è decisamente più elevato rispetto al caso precedente. In figura 6.28 sono mostrati gli andamenti delle profondità di penetrazione e della profondità di penetrazione residua nel caso di scratch test eseguito con indentatore di raggio 200 μm .

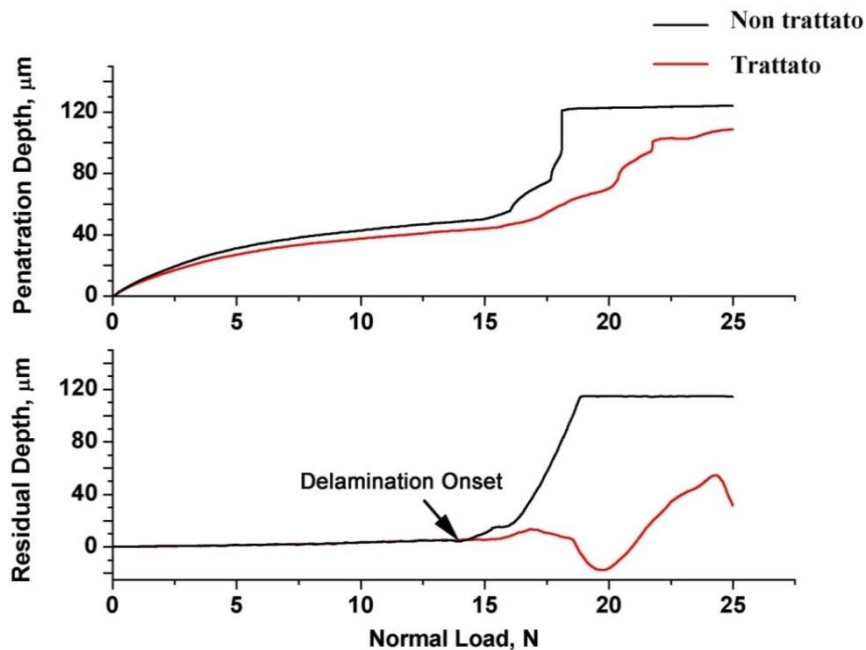


Figura 6.28: andamento della profondità di penetrazione e della profondità di penetrazione residua.

Interessante è il grafico della profondità residua per il caso di assenza di sabbiatura, dal quale è possibile capire a quale carico ha inizio il fenomeno di delaminazione. Infatti, in corrispondenza di tale valore la profondità residua, nel caso di rivestimento applicato su supporto non sabbiato, ha un brusco e repentino aumento fino ad un valore all'incirca uguale allo spessore medio del coating. Concludendo, è possibile affermare che la presenza del pretrattamento meccanico apporta un notevole beneficio alla risposta a scratch esibita dal campione anche nel caso di punta da 200 μm . Nella figura 6.29 sono riportate micrografie SEM delle tracce residue per la prova di scratch a carico costante. Nel caso in esame, per il rivestimento depositato su substrato non sabbiato grandi porzioni di rivestimento si delaminano dal substrato sottostante, interessando una zona che si estende ben oltre l'area di effettivo contatto tra punta e rivestimento. Per tale rivestimento la severità della prova è tale da non riuscire ad evincere differenze significative tra le tracce ottenute per differenti valori di velocità. Il meccanismo di delaminazione non interessa invece il rivestimento depositato su substrato sabbiato. In questo caso il meccanismo di danno non è dato sola dalla presenza delle tipiche cricche a forma di C, già viste nei casi precedentemente analizzati, ma da un ulteriore taglio che interessa la zona di contatto tra punta e rivestimento. Questo tipo di danno si presenta di solito nei casi in cui si ha un materiale depositato su un supporto infinitamente rigido (che non quindi in grado di seguire le deformazioni che avvengono sul coating).

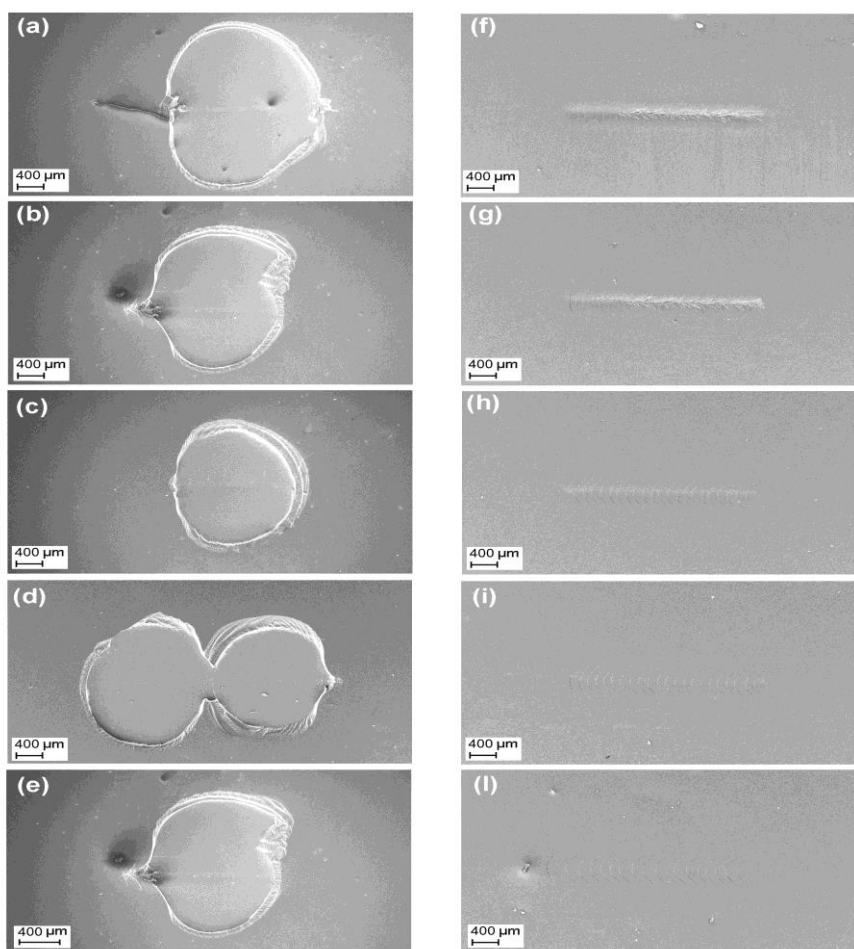


Figura 6.29: immagini SEM delle prove a carico costante. (a-e) rivestimento depositato su substrato non sabbiato; (f-l) rivestimento depositato su substrato sabbiato. Velocità di prova: (a -f) 0,2 mm/min; (b-g) 1 mm/min; (c-h) 5 mm/min; (d-i) 25 mm/min; (e-l) 100 mm/min

In figura 6.30 sono riportati i tracciati delle profondità di penetrazione e delle profondità residue per il caso punta da 200 μm a carico costante. I grafici confermano quanto già osservato per le immagini SEM. Nel caso di rivestimento depositato su substrato non sabbiato si ha un salto repentino della profondità di penetrazione che arriva ad un valore pari proprio allo spessore del rivestimento. L'andamento oscillatorio delle curve di figura 6.30b e 6.30d rispecchia il meccanismo di danno visto nell'immagine SEM di figura 6.29.

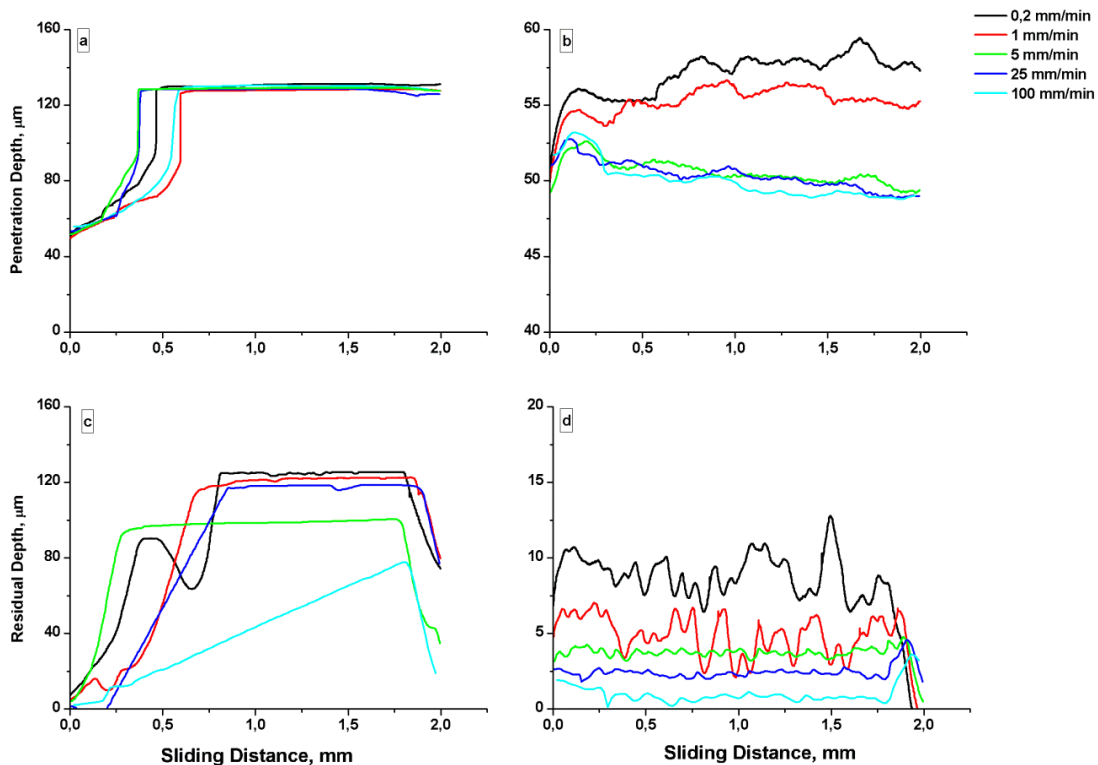


Figura 6.30: andamento della profondità di penetrazione e della profondità di penetrazione residua. a) c) rivestimento depositato su substrato non sabbato; b) d) rivestimento depositato su substrato sabbato

6.2.6 Resistenza all'usura

Per valutare la resistenza all'usura dei rivestimenti studiati sono state eseguite una serie di prove tribologiche, mediante l'utilizzo di un tribometro lineare (Tribometer, C.S.M. Instruments) in modalità linear reciprocating. Il test è stato eseguito facendo percorrere alla controparte metallica (acciaio) diverse distanze di percorrenza.

Dopo l'esecuzione del test le tracce residue sono state scannerizzate mediante il profilometro TalySurf CLI 2000 e sono state analizzate mediante software Talymap 3.1 per calcolare i volumi di materiale asportati durante la prova. Come noto da letteratura, la capacità di un film di resistere all'usura è legata strettamente alle caratteristiche

intrinseche del materiale, in particolare alla durezza, e alla natura dei due corpi a contatto. Il grado di adesione interfacciale tra supporto e rivestimento e quindi la presenza di una superficie del substrato più o meno corrugata sembra avere un ruolo secondario nella risposta esibita da un materiale rispetto ai fenomeni di usura. Quanto detto è comprovato dai test eseguiti sui rivestimenti in esame che presentano in entrambi i casi analizzati andamenti dei volumi di usura piuttosto simili per tutte le distanze di percorrenza della prova (Figura 6.31).

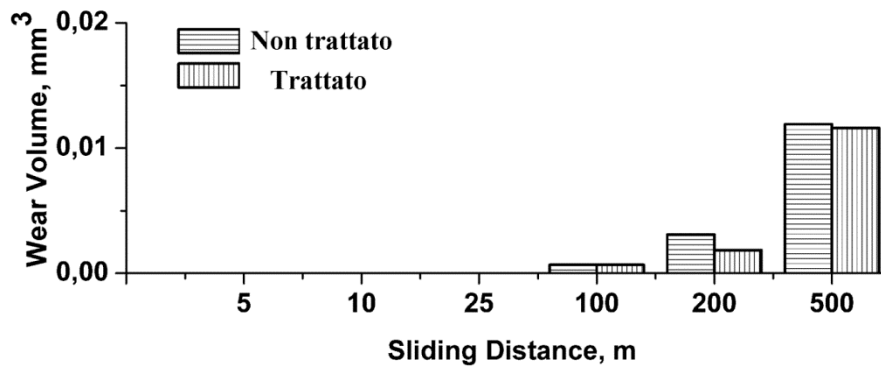


Figura 6.31: andamento dei volumi di usura in funzione della distanza di percorrenza

Inoltre osservando il grafico è possibile dire che solo dopo i 100 m percorsi dalla controparte il volume di usura asportato si presenta significativo. In figura 6.32 sono mostrate le micrografie SEM delle tracce di usura.

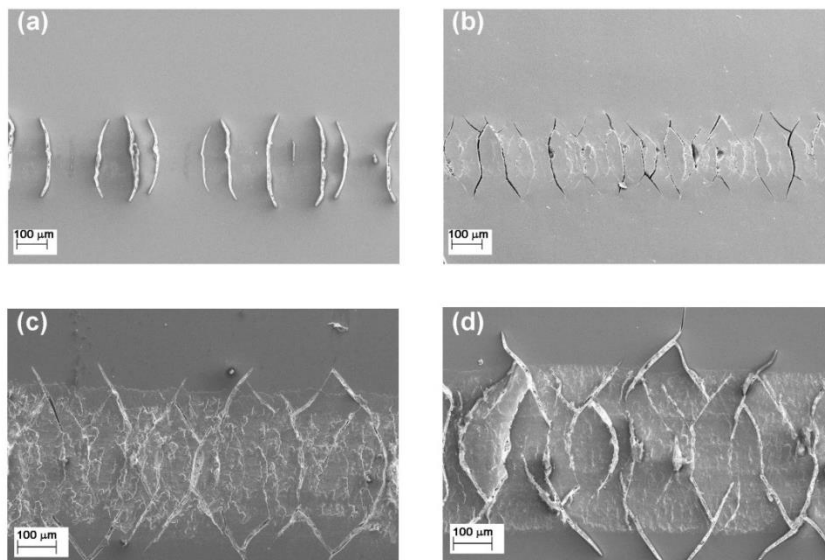


Figura 5.32: micrografie SEM delle tracce di usura. a) rivestimento depositato su substrato non sabbato dopo 5 m; b) rivestimento depositato su substrato sabbato dopo 5 m; c) rivestimento depositato su substrato non sabbato dopo 200 m; d) rivestimento depositato su substrato sabbato dopo 200 m

I meccanismi di danno che si presentano sul rivestimento a seguito del test sono piuttosto simili sia nel caso di supporto sabbato che in assenza di pretrattamento meccanico. Come si può osservare in figura 6.32 a seguito del test di usura insorgono sulla superficie del campione una serie di cricche a forma di C, tipiche di un meccanismo di tensile crackig. Considerando che la controparte scorre sul rivestimento in maniera lineare il meccanismo di danno si presenta in entrambe le direzioni di scorrimento.

6.2.7 Risultati delle prove chimiche [48-51]

Per valutare la capacità dei rivestimenti di resistere all'attacco delle specie chimiche aggressive sono stati condotti test chimici. I test sono stati eseguiti mettendo i campioni a contatto per tempi prolungati con un solvente comunemente utilizzato per la pulizia delle

superfici (acetato di butile 100 %) e con soluzioni aggressive acide e saline(3% wt). Durante il test, svolto a temperatura ambiente e a 40 °C e a 60 °C, i campioni sono stati monitorati con una certa regolarità e sono state acquisite le immagini delle superfici indagate. E' ben noto in letteratura quanto l'adesione interfacciale possa essere importante nell'assicurare l'ottimale protezione della superficie del substrato [48] [49]. La presenza di un'ottima adesione interfacciale può infatti scongiurare la possibilità di infiltrazioni delle specie chimiche aggressive all'interfaccia tra rivestimento e substrato, che può generare l'inizio del fenomeno corrosivo e il conseguente danneggiamento del rivestimento. E' noto inoltre, come è stato già precedentemente osservato, che il processo di sabbiatura può favorire enormemente l'aumento del grado di adesione tra coating e substrato, mostrando così una importanza rilevante nella capacità del rivestimento di resistere agli attacchi corrosivi. Inoltre l'operazione di sabbiatura può attivare lo strato più esterno del substrato, rendendo i gruppi attivi più pronti a reagire nella formazione di legami covalenti [50] [51]. Una prima considerazione, di carattere generale, riguarda le migliori performance esibite dai rivestimenti applicati su substrato sabbiato, che mostrano per tutte le atmosfere analizzate un danno minore. In particolare, le maggiori differenze tra substrato pretrattato e non si evincono per condizioni di prova più severe. Nel caso di soluzione acida a 60 °C il rivestimento depositato su substrato non trattato mostra i primi segni di frattura già dopo solo i primi 30 minuti di esposizione (Fig. 6.33). Dopo 2 ore tale rivestimento è completamente crepato e delaminato dal substrato sottostante. Al contrario il rivestimento depositato su substrato sabbiato resiste integro fino alle 12 ore di esposizione, e solo dopo tale tempo mostra i primi cenni di danneggiamento (Figura 6.33). Nel caso di ambiente acido a 40 °C i primi segni di frattura sul rivestimento depositato su substrato trattato compaiono solo dopo le 72 ore di esposizione, contro le 12 ore del rivestimento depositato su substrato non trattato.

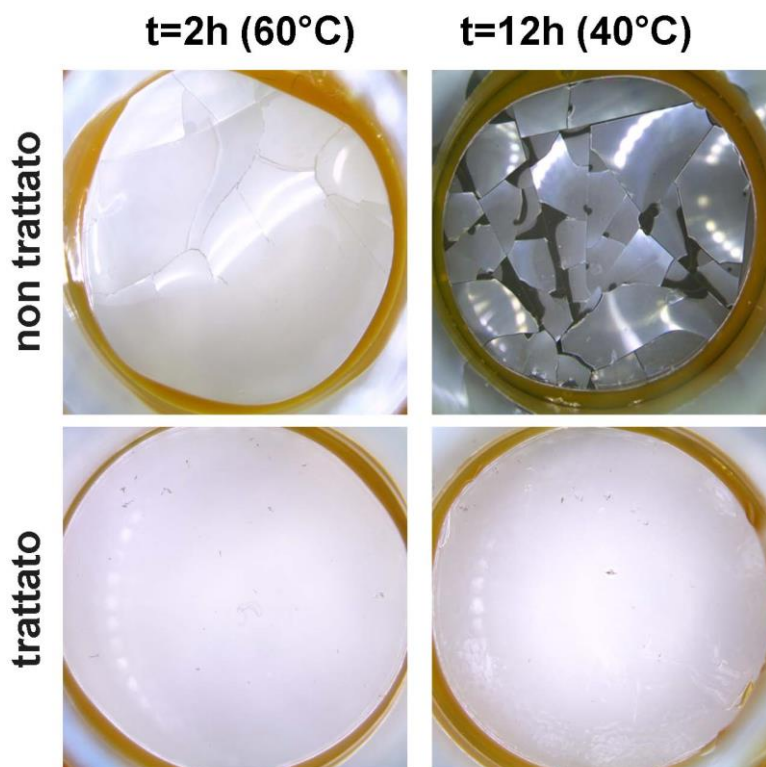


Figura 6.33:prove chimiche in ambiente acido (HCl 3%wt)

Anche in atmosfera salina i comportamenti esibiti dai due rivestimenti sono pressoché simili al caso precedente (Figura 6.34). Dopo 4 ore di esposizione a 60 °C in atmosfera salina il rivestimento depositato su substrato non trattato risulta completamente delaminato dal substrato sottostante; diminuendo la temperatura del test la cinetica di corrosione si rallenta notevolmente, consentendo al rivestimento depositato su substrato sabbiato di resistere a 40 °C fino alle 72 ore di esposizione (tempo in cui iniziano ad insorgere in esso i primi segni di frattura), contro le 12 ore del rivestimento depositato su substrato non pretrattato.

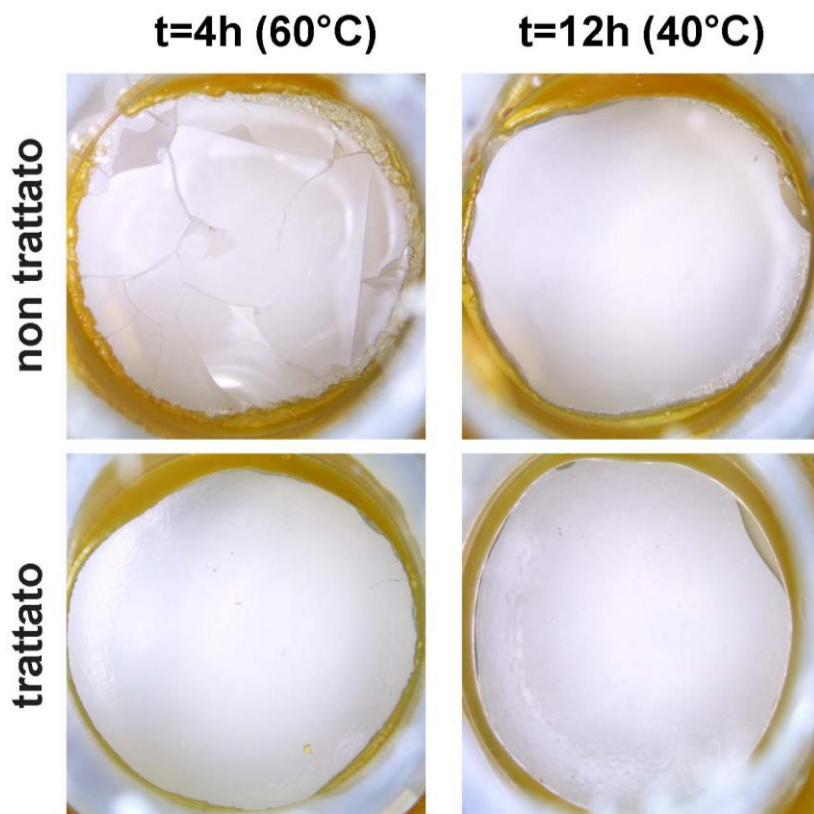


Figura 6.34: prove chimiche in ambiente salino (NaCl 3 % wt)

Rispetto al comportamento esibito dai campioni nei riguardi del solvente a temperatura ambiente è stata osservata una buona prestazione di resistenza chimica per entrambi i casi analizzati (trattato e non trattato) (Figura 6.35).

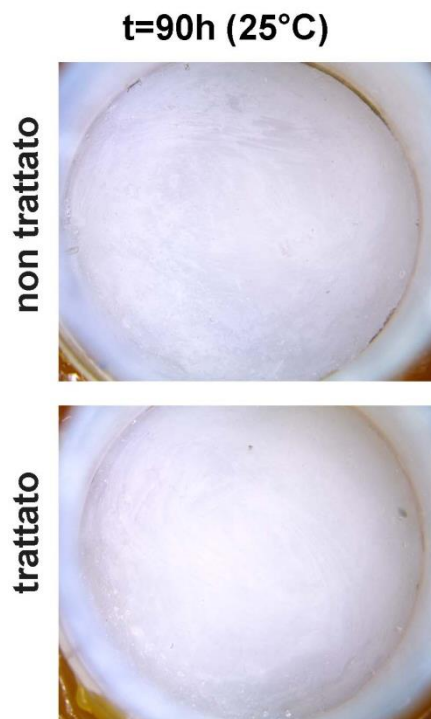


Figura 6.35: prove chimiche con acetato di butile

Infatti i rivestimenti non mostrano alcun segno di cedimento anche dopo le 1200 ore di esposizione, ma solo un leggero ingiallimento che compare dopo 90 ore dall'inizio del test.

6.2.8 Risultati test anti-soiling [52-54]

Per valutare il potere anti-soiling dei rivestimenti analizzati sono state eseguite tre prove di sporcabilità, utilizzando differenti tipi di contaminanti. La caratterizzazione sperimentale sopra esposta ha permesso di evincere l'evidente contributo dato dalla presenza della sabbiatura; per tale ragione le seguenti prove anti-soiling sono state eseguite solo sul rivestimento depositato su substrato sabbiato. In figura 16 sono

riportate le immagini che raffigurano la superficie del campione dopo l'asciugatura della soluzione con sabbia dopo il processo di lavaggio.

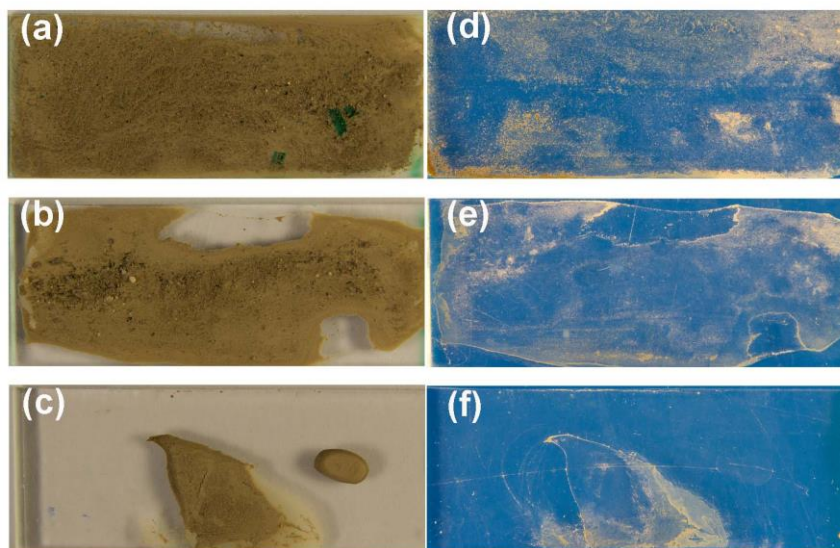


Figura 6.36 :prove di imbrattamento da terra. a) substrato nudo; b) rivestimento depositato su substrato sabbiato; c) rivestimento addizionato ad additivo scivolante depositato su substrato sabbiato; d) substrato nudo dopo il lavaggio; e) rivestimento depositato su substrato sabbiato dopo il lavaggio; f) rivestimento addizionato ad additivo scivolante depositato su substrato sabbiato dopo il lavaggio

Per migliorare la proprietà anti-soiling alla formulazione del rivestimento è stata aggiunta una piccolissima quantità di additivo scivolante. Come è infatti possibile notare dall'immagine 6.36 il substrato nudo si presenta notevolmente sporco; anche dopo il processo di lavaggio. E' invece possibile notare la buona proprietà anti-soiling del rivestimento epossilossanico, la cui prestazione viene ulteriormente migliorata con l'aggiunta dell'additivo scivolante. L'additivo scivolante permette ai contaminanti di defluire facilmente, così come l'elevata idrofobicità intrinseca della superficie in accordo con i riferimenti [53] [54]. In figura 6.37 è invece mostrato il risultato del test anti-soiling con ossido di ferro.

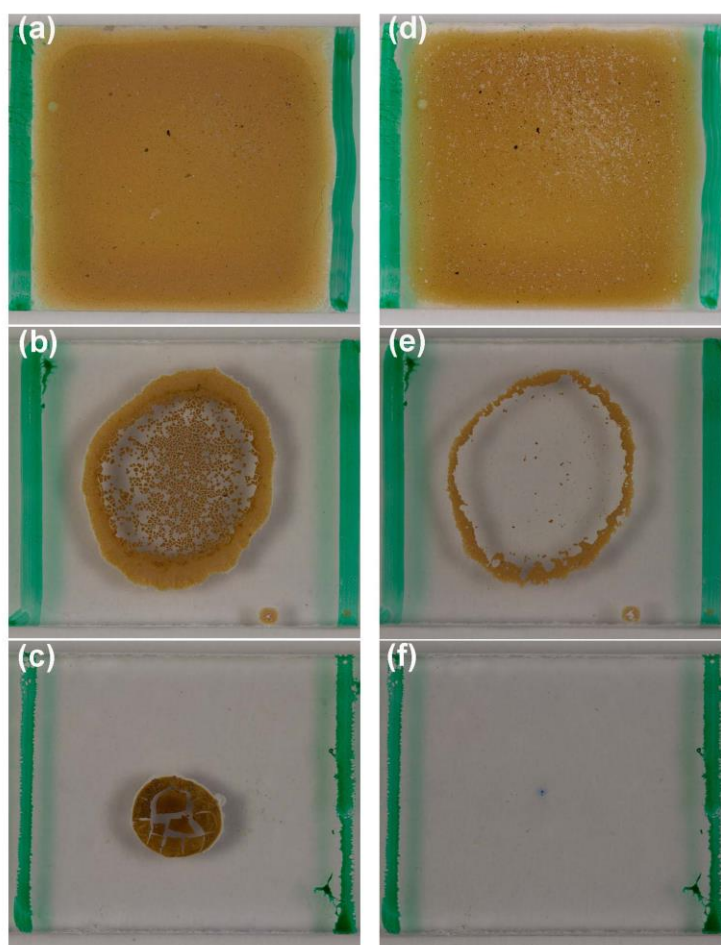


Figura 6.37: prove di imbrattamento da ossido di ferro. a) substrato nudo; b) rivestimento depositato su substrato sabbiato; c) rivestimento addizionato ad additivo scivolante depositato su substrato sabbiato; d) substrato nudo dopo il lavaggio; e) rivestimento depositato su substrato sabbiato dopo il lavaggio; f) rivestimento addizionato ad additivo scivolante depositato su substrato sabbiato dopo il lavaggio

Nel caso di campione contaminato con la sospensione acquosa in esame, la repellenza esibita dal rivestimento nei riguardi dell'acqua permette di confinare ad una superficie molto piccola di rivestimento l'imbrattamento. Infatti, dopo l'applicazione della sospensione acquosa quest'ultima tende a ritirarsi a contatto con la superficie del

rivestimento, per via dell'idrofobicità di quest'ultimo. Se da una parte quindi la caratteristica anti-soiling del rivestimento può esplicarsi nella sua idrofobicità nei riguardi dell'acqua, dall'altra la superficie contaminata mostra una minore tendenza all'ancoraggio delle particelle di contaminate, che vengono facilmente rimosse dal processo di lavaggio. Un'ulteriore test anti-soiling è stato eseguito immergendo il campione in una soluzione preparata con nano-silice e grafite. In figura 6.38 sono riportate le immagini dei campioni dopo l'immersione nella soluzione sopra descritta.

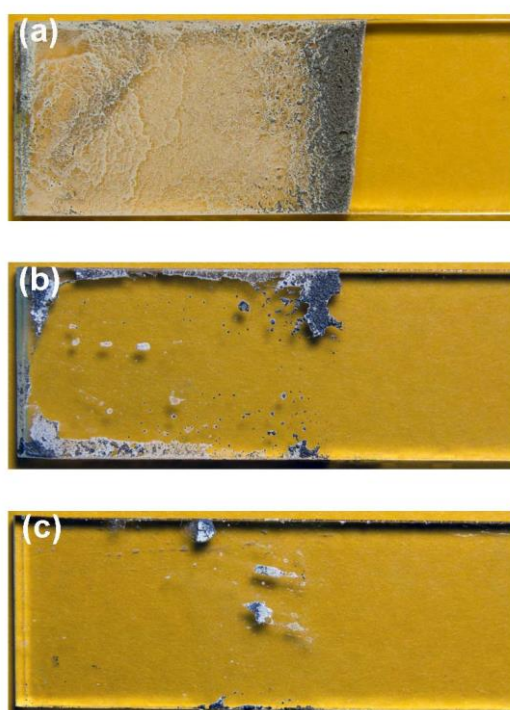


Figura 6.38: prove di imbrattamento con nanopolveri. a) substrato nudo; b) rivestimento depositato su substrato sabbioso; c) rivestimento addizionato ad additivo scivolante depositato su substrato sabbioso

Il carattere idrofobo del rivestimento, ed in particolare del rivestimento formulato con l'additivo scivolante, permette di preservare il rivestimento dallo sporco. E' infine stata valutata la proprietà anti-graffiti del rivestimento. Tale caratteristica risulta fondamentale nel limitare eventuali imbrattamenti dovuti ad atti vandalici che

potrebbero inficiare la funzionalità dei pannelli fotovoltaici. Il vandalismo è un problema diffuso, che può interessare anche l'installazione di sistemi di energia solare, compromettendo così la loro prestazione. Dopo l'atto vandalico, è obbligatorio un ciclo di manutenzione per rimuovere la vernice. Tuttavia, il ciclo di manutenzione è spesso inefficace [55] e la vernice non può essere più rimossa, richiedendo così la sostituzione dei pannelli solari colpiti. In figura 6.39 sono riportate le immagini che raffigurano la superficie in esame dopo l'imbrattamento e dopo la pulizia della superficie.

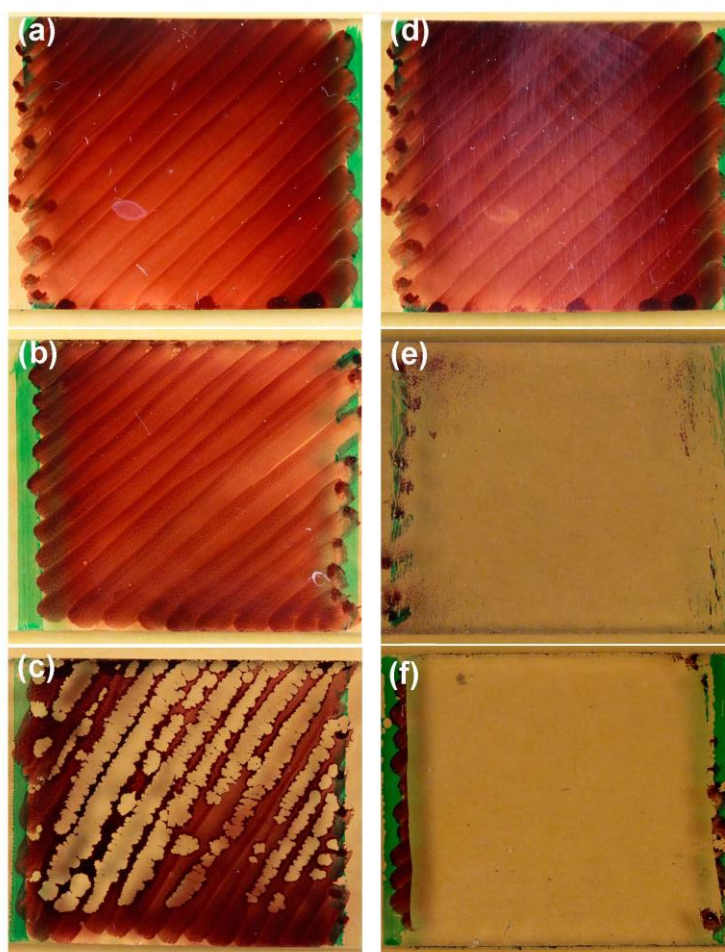


Figura 6.39: prove di imbrattamento da pennarello indelebile. a) substrato nudo; b) rivestimento depositato su substrato sabbiato; c) rivestimento addizionato ad additivo scivolante depositato su substrato sabbiato; d) substrato nudo dopo la pulizia; e) rivestimento depositato su substrato sabbiato dopo la pulizia; f) rivestimento addizionato ad additivo scivolante depositato su substrato sabbiato dopo la pulizia

La superficie del substrato nudo è molto facile da imbrattare e allo stesso tempo difficile da ripulire. Al contrario la superfici costituite da solo rivestimento epossilossanico e dal rivestimento epossilossanico con aggiunta di additivo risultano estremamente difficile da imbrattare e si prestano bene al processo di pulizia, che riesce a rimuovere facilmente ogni traccia di pennarello.

6.2.9 Conclusioni e sviluppi futuri

Il seguente studio si è proposto la progettazione, la produzione e validazione di una classe di rivestimenti funzionali applicabili per il rimodernamento a posteriori di pannelli di vetro "in servizio" per installazioni solari. Il rivestimento epossilossanico promosso nello studio si è dimostrato utile per evitare i cicli di manutenzione standard degli impianti fotovoltaici. Inoltre, l'utilizzo di questi rivestimenti funzionali può permettere di mantenere in vita i pannelli soggetti ad atti di vandalismo per i quali altrimenti si dovrebbe pensare necessariamente alla sostituzione. Ulteriori approfondimenti futuri potrebbero riguardare lo studio del comportamento della resina rispetto alla radiazione incidente; in tale direzione si potrebbe agire cercando di migliorare l'intensità della radiazione assorbita per massimizzare l'efficienza dei pannelli.

6.2.10 Riferimenti bibliografici

[1] T. Sarver, A. Al-Qaraghuli, L.L. Kazmerski, A comprehensive review of the impact of dust on the use of solar energy: history, investigations, results, literature, and mitigation approaches, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 22 (2013) 733

[2] D.J. LePoire, Vulnerability of solar energy resources under climate variability, *Climate Vulnerability* 3 (2013) 103

- [3] M. Piliouge, C. Cañete, R. Moreno, J. Carretero, J. Hirose, S. Ogawa, et al., Comparative analysis of energy produced by photovoltaic modules with antisoiling coated surface in arid climates, *Applied Energy* 112 (2013) 626
- [4] Qasem H, Betts TR, Müllejans H, Al Busairi H, Gottschalg R. Dust-induced shading on photovoltaic modules, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2012), disponibile su: [http:// dx.doi.org/10.1002/pip.2230](http://dx.doi.org/10.1002/pip.2230).
- [5] M. Mani, R. Pillai, Impact of dust on solar photovoltaic (PV) performance: research status, challenges and recommendations, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 3124
- [6] RS. Berg, Heliostat dust buildup and cleaning studies [Report SAND78-0510], Sandia National Laboratories (1978)
- [7] JL. Muller, Study of chemicals for solar mirror cleaning: final report [Number78622335H], McDonnell Douglas Astronautics Company April 16 (1979)
- [8] MB. Sheratte, Cleaning agents and techniques for concentrating solar collectors [Report SAND79-7052], *Sandia National Laboratories* (1979)
- [9] AF. Hoffman, CR. Maag, Photovoltaic module soiling studies, *JPL Publication* 80 (1980) 7
- [10] HA. Al Busairi, HJ Möller, Performance evaluation of CdTe PV modules under natural outdoor conditions in Kuwait. In: 25th European photovoltaic solar energy conference and exhibition, Valencia, Spain 3468 (2010) 70
- [11] A. Nishimura, Y. Hayashi, K.Tanaka, M. Hirota, S. Kato, M. Mito, et al. Life cycle assessment and evaluation of energy payback time on high-concentration photovoltaic power generation system, *Applied Energy Journal* 87 (2010) 2797

- [12] Z. Li, F. Boyle, A. Reynolds, Domestic application of solar PV systems in Ireland: the reality of their economic viability, *Energy* 36 (2011) 5865
- [13] RK. Brow, ML. Schmitt ML, A survey of energy and environmental applications of glass, *Journal of European Ceramic Society* 29 (2009) 1193
- [14] W. Glaubitt, P. Löbmann, Antireflective coatings prepared by sol-gel processing: principles and applications, *Journal of European Ceramic Society* 32 (2012) 2995
- [15] IP. Parkin, RG. Palgrave, Self-cleaning coatings, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 1689
- [16] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169
- [17] C-S. Chiou, J-L. Shie, C-Y Chang, C-C. Liu, C-T. Chang, Degradation of di-n-butyl phthalate using photoreactor packed with TiO₂ immobilized on glass beads, *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006) 1123
- [18] G. Hensch, J. Deubener, Compatibility of antireflective coatings on glass for solar applications with photocatalytic properties, *Solar Energy* 86 (2012) 831
- [19] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, JK. Lee, D. Park, Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition, *Journal of Hazardous Materials* 73 (2000) 199
- [20] E. Bannier, G. Darut, E. Sánchez, A. Denoirjean, MC. Bordes, MD. Salvador, et al., Microstructure and photocatalytic activity of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings on steel and glass substrates, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 378
- [21] J. Chen, C-S. Poon, Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications, *Building and Environment* 44 (2009) 1899

- [22] NS. Allen, M. Edge, J. Verran, J. Stratton, J. Maltby, C. Bygott, Photocatalytic titania based surfaces: environmental benefits, *Polymer Degradation Stability* 93 (2008) 1632
- [23] S. Biryukov, An experimental study of the dry deposition mechanism for airborne dust, *Journal of Aerosol Science* 29 (1998) 129
- [24] EF. Cuddihy, Theoretical considerations of soil retention, *Solar Energy Materials* 3 (1980) 21
- [25] G. He, C. Zhou, Z. Li, Review of self-cleaning method for solar cell array, *Chemical Engineering and Processing* 16 (2011) 640
- [26] K. Nishioka, K. Nabemoto, Y. Sakurada, Y. Ota, K. Takami, H. Nagai, et al., Antisoiling layer coated on PMMA Fresnel lens for concentrator photovoltaic modules. In: Proceedings of the 36th IEEE photovoltaic specialists conference, Seattle, New York (2011)
- [27] YB. Park, H. Im, M. Im, Y-K. Choi, Self-cleaning effect of highly water-repellent microshell structures for solar cell applications, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 633
- [28] O-U. Nimittrakoolchai, S. Supothina, Deposition of organic-based superhydrophobic films for anti-adhesion and self-cleaning applications, *Journal of European Ceramic Society* 28 (2008) 947
- [29] J. Grobe, K. Stoppek-Langner, Grundlagenforschung im Dienst des Bautenschutzes, Nachrichten aus Chemie, *Tech Lab* 41 (1993) 1233
- [30] HA. Meinema, Cl. Spee, MA. Aegerter, In: Proceedings of the 3rd international conference on coated glass (3rd-ICCG), Veenendaal, The Netherlands: Universal Press (2000)
- [31] H. Schmidt, Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surfaces, *Journal of Non-Crystalline Solids* 178 (1994) 302

- [32] H. Schmidt, New type of non-crystalline solids between inorganic and organic Materials, *Journal of Non-Crystalline Solids* 73 (1985) 681
- [33] G. Schottner, Hybrid sol-gel derived polymers: applications of multifunctional Materials, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3422
- [34] DR. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, JM. Boulton, G. Teowee, Solgel derived coatings on glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 218(1997) 113
- [35] K-H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, G. Schottner, Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCERAs) and their combination with vapor deposited inorganic thin films, *Surface and Coatings Technology* 111 (1999) 72
- [36] AJ. Kinloch, The science of adhesion, *Journal of Material Science* 15 (1980) 2141
- [37] L. Hupa, R. Bergman, L. Froberg, S. Vane-Tempest, M. Hupa, T. Kronberg, et al., Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces, *Surface Science* 584 (2005) 113
- [38] S. Ebnasajjad, Characteristics of adhesive materials. In: Handbook of adhesives and surface preparation, Amsterdam: *Elsevier* 137 (2011) 83
- [39] WC. Wake, Theories of adhesion and uses of adhesives: a review, *Polymer* 19 (1978) 291
- [40] V. Bellido-Gonzalez, N. Stefanopoulos, F. Deguilhen, Friction monitored scratch adhesion testing, *Surface and Coatings Technology* 74 (1995) 884
- [41] SJ. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, *Surface and Coatings Technology* 50 (1991) 25
- [42] V. Jardret, P. Morel, Viscoelastic effects on the scratch resistance of polymers: relationship between mechanical properties and scratch properties at various temperature, *Progress in Organic Coatings* 48 (2003) 322

- [43] F. Awaja, M. Gilbert, G. Kelly, B. Fox, P.J. Pigram, Adhesion of polymers, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 948
- [44] M. Barletta, D. Bellisario, Manufacture and characterization of free-standing epoxy-polyester films, *Progress in Organic Coatings* 70(2011) 259
- [45] N. Balabanava, R. Wierzbicki, M. Zielecka, Z. Rymuza, Effect of roughness on adhesion of polymeric coatings used for micro grippers, *Microelectronic Engineering* 84 (2007) 1227
- [46] R. Polini, Chemically vapour deposited diamond coatings on cemented tungsten carbides: substrate pretreatments, adhesion and cutting performance, *Thin Solid Films* 515 (2006) 4
- [47] Y. Bautista Y, MP. Gómez, C. Ribes, V. Sanz, Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic e inorganic hybrid coatings, *Progress in Organic Coatings* 70 (2011) 358
- [48] J. Van den Brand, S. Van Gils, PCJ. Beentjes, H. Terryn, V. Sivel, JHW. de Wit, Improving the adhesion between epoxy coatings and aluminum substrates, *Progress in Organic Coatings* 51 (2004) 339
- [49] TL. Metroke, O. Kachurina, ET. Knobbe, Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMOeTEOS, Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition, *Progress in Organic Coatings* 44 (2002) 295
- [50] M. Chen, M. Shen, S. Zhu, F. Wang, X. Wang, Effect of sand blasting and glass matrix composite coating on oxidation resistance of a nickel-based super alloy at 1000C, *Corrosion Science* 73 (2013) 331
- [51] VE. Basin, Advancing in understanding the adhesion between solid substrates and organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 12 (1984) 213

- [52] H. Benkreira, The effect of substrate roughness on air entrainment in dip Coating, *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 2745
- [53] T. Kronberg, AC. Ritschkoff, R. Mahlberg, J. Mannila, M. Kallio, A. Vesa, et al. Soilresistant surfaces for traditional ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 1775
- [54] M. Zielecka, E. Bujnowska, Silicone-containing polymer matrices as protective coatings: properties and applications, *Progress in Organic Coatings* 55 (2006) 160
- [55] M. Licchelli, SJ. Marzolla, A.Poggi, C. Zanchi, Crosslinked fluorinated polyurethanes for the protection of stone surfaces from graffiti, *Journal of Cultural Heritage* 12 (2011) 34

6.3 Progettazione, produzione e caratterizzazione di un rivestimento ibrido flessibile: valutazione comparativa

6.3.1 Introduzione [1-14]

L'alluminio è un materiale di estremo interesse in numerose applicazioni del settore industriale automobilistico per via della possibilità di sostituzione di materiali più pesanti e più costosi, come le leghe ferrose ad elevate prestazioni. Le leghe di alluminio devono soddisfare requisiti specifici di resistenza all'ossidazione e alla corrosione rispetto a diverse sostanze chimiche con cui il pezzo può venire a contatto durante la sua vita utile. Fino ad ora, la protezione delle leghe di alluminio è stata principalmente basata su processi di cromatura che implicano l'uso di cromo esavalente [1]. La cancerogenicità e la tossicità per gli esseri umani e l'ambiente di tale classe di materiali è stata più volte dimostrata nella letteratura scientifica e tecnica [2]. A questo proposito, molti sforzi sono stati compiuti per trovare alternative più sicure e più ambientalmente sostenibili. Per applicazioni ingegneristiche, le alternative emergenti comprendono la progettazione di materiali innovativi a base di polimeri organici [3] [4] [5] [6] [7] o materiali più promettenti quali gli ibridi organici-inorganici. I materiali ibridi sono costituiti da uno scheletro principale di silicio inorganico dotato di gruppi laterali organici. La modulazione della frazione organica può conferire specifiche proprietà allo scheletro inorganico, che sono un buon compromesso tra la rigidità delle catene inorganiche e la duttilità e la flessibilità delle sostanze organiche [8]. Di conseguenza, le proprietà del materiale possono essere adattate variando il rapporto tra frazione inorganica e organica, e una migliore aderenza sul metallo sottostante può essere raggiunta con l'aggiunta sullo scheletro silossanico di gruppi organici funzionali come -OH e / o -SH [7]. Questi gruppi idrossili possono reagire con quelli del substrato di alluminio passivato, con la conseguente formazione di legami covalenti -Si-O-Al, i quali garantiscono una migliore adesione tra rivestimento il substrato sottostante [8] [9] [10]. In effetti, l'adesione al substrato sottostante e la duttilità intrinseca sono requisiti fondamentali per la progettazione di un materiale duro, antigraffio e resistente all'usura, nonché dotato di

una buona resistenza chimica [10]. Le proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione dei rivestimenti ibridi inorganici organici sono stati oggetto di approfonditi studi [8] [9] [10] [11] [12] [13]. Durezza, adesione, flessibilità, resistenza all'usura e grado di cross linking sono state studiate in funzione del rapporto frazione organica / inorganica. Han et al. [11] hanno mostrato che la fragilità di un rivestimento ibrido TEOS-polianilina può essere fortemente amplificata con l'aumento del rapporto fase inorganica / organica. Questo risultato è stato associato a cambiamenti nella morfologia del rivestimento, che passa da essere estremamente regolare a porosa per elevate concentrazioni di TEOS [11]. Nel 2009 anche Han et al. hanno indagato la resistenza al graffio di un rivestimento ibrido deducendo una stretta dipendenza tra fragilità del rivestimento e la quantità di TEOS presente nella miscela [12]. Essi hanno inoltre trovato che formulazioni più ricche in acrilato portano ad un aumento del comportamento duttile in virtù della loro natura organica [12]. La forte correlazione tra durezza e quantità dei componenti inorganici e organici all'interno di un materiale è stato anche sottolineato da Chattopadhyay et al. [13]. Gli studi condotti da Chattopadhyay hanno dimostrato un aumento della durezza del rivestimento per un maggiore contenuto di TEOS impiegato nella miscela. L'aumento del contenuto della frazione inorganica (TEOS) è inoltre responsabile dell'aumento della temperatura di transizione vetrosa T_g e del miglioramento della proprietà di stabilità termica. Al contrario un'adeguata quantità di ammina nel rivestimento può aumentare la flessibilità del materiale, inficiando però in maniera negativa la temperatura di transizione vetrosa T_g e la stabilità termica [13]. Il rapporto tra frazione organica e inorganica all'interno di un rivestimento ibrido è stato studiato anche rispetto alla proprietà di resistenza alla corrosione. Nel 2010, Bajat et al. hanno descritto il modo col quale un rivestimento ibrido VTEOS / resina epossidica depositato su alluminio si comporta in termini di resistenza alla corrosione [8]. La frazione inorganica del materiale del rivestimento (VTEOS) è risultata essere strettamente ancorata al substrato di alluminio sottostante attraverso la formazione di legami covalenti [8]. I gruppi OH densamente distribuiti sulla superficie dell'alluminio assicurano lo stabilirsi di un elevato grado di adesione interfacciale. Questo perché i legami covalenti che si creano tra substrato e

vernice, e che quindi sono responsabili dell'elevata adesione del rivestimento, evitano le possibili infiltrazioni all'interfaccia del rivestimento delle specie chimiche aggressive.

Il presente studio esamina l'idoneità di una resina siliconica fenil-metil disponibile in commercio come decorativa e protettiva su substrati in alluminio pretrattati. Il lavoro sperimentale ha comportato l'analisi di due differenti tecnologie di deposizione, spruzzo e immersione, seguite da una reticolazione termica. Le caratteristiche morfologiche dei rivestimenti risultanti sono stati misurati per contatto diretto mediante un profilometro, e visivamente grazie alla microscopia a scansione elettronica. La resistenza al graffio e all'usura è stata testata eseguendo prove di scratch e prove tribologiche. Infine è stata valutata la resistenza alla corrosione contro i prodotti chimici. Lo scopo dell'applicazione richiede inoltre un rivestimento finale altamente flessibile, tale da poter resistere a sforzi di trazione e flessione. La lavorabilità di substrati in alluminio rivestiti è stata sperimentalmente simulata da test statici di trazione e piegatura a tre punti. Le prestazioni del rivestimento in resina metil fenil siliconica sono state valutate e messe a confronto con quelle di un poliuretano convenzionale e di un rivestimento epossidico, polimeri organici ampiamente utilizzati in vari domini industriali per le loro eccezionali proprietà di elasticità [14] e di isolamento chimico [10].

6.3.2 Preparazione e applicazione del rivestimento

La preparazione dei campioni oggetto dello studio è stata composta da diversi passaggi. Nel seguente studio i rivestimenti sono stati depositati su profilati tubolari in alluminio. Come primo passo i substrati sono stati sottoposti a un trattamento meccanico di sabbiatura. Lo scopo del trattamento è stato quello di migliorare l'adesione tra superfici e rivestimento per aumentare la resistenza meccanica e quella alla corrosione. Il trattamento è stato effettuato utilizzando piccole sfere di vetro in una sabbiatrice manuale (mod. 0580, Fervi S.R.L, Modena). Dopo il trattamento, i campioni sono stati opportunamente lavati con acetone in un bagno a ultrasuoni per eliminare qualsiasi

traccia di polvere o residui di trattamenti precedenti. Le dimensioni del substrato sono state misurate prima e dopo la verniciatura per calcolare lo spessore del rivestimento. I campioni sono stati preparati utilizzando due diverse tecniche di verniciatura: immersione o spruzzo. I parametri utilizzati per le tecniche di deposizione a spruzzo e ad immersione sono stati ottimizzati in modo da ottenere i valori di spessore desiderato.

I rivestimenti sono stati curati con parametri tempo e temperatura di indurimento diversi a seconda della resina applicata. Per il rivestimento silossanico le condizioni di cura sono state: 250 °C-45 min; per il rivestimento epossidico 180 °C -15 min, mentre per quello a base di poliuretano 180 °C-30 min.

In questo studio sono stati considerati solo i campioni con spessore del rivestimento compreso tra 40-60 micron.

6.3.3 Caratterizzazione del rivestimento

Nella tabella 6.5 sono riportati i parametri utilizzati per la caratterizzazione dei rivestimenti. Al fine di poter svolgere un'analisi comparativa tra le differenti tipologie di resina i parametri di prova sono stati ottimizzati e mantenuti inalterati su tutti i campioni analizzati.

Analisi profilometrica (mappe 3D)	Area scansionata	16	Risoluzione	2		
	mm ²		μm			
Analisi profilometrica (profili)	Area scansionata	10	Risoluzione	1		
	mm ²		μm			
Scratch test	Punta	Rockwell	800	Velocità	Carico 2 N	Lunghezza
	μm			1mm/min		traccia 2
						mm

Test di usura	Distanza 2-5-10-25- 100-200-500 m	Frequenza 3 Hz	Carico 1 N	Lunghezza traccia 6 mm
Test di trazione	Velocità di prova 20 mm/min			
Test di flessione a tre punti	Angolo di piegatura 90°	Carico 100 N		
Test di resistenza chimica	Resistenza in ambiente acido (CH ₃ COOH 3 wt %)	Resistenza in isopropanolo	Resistenza ai tensioattivi a 40 °C	

Tabella 6.5: parametri dei test di caratterizzazione

6.3.4 Analisi della morfologia superficiale [15-17]

La figura 6.40 mostra le mappe 3D della morfologia dei substrati di alluminio sabbiati e non sabbiati. Dalla figura in esame si nota la presenza sulla superficie del tubo non sabbiato delle striature derivanti dal processo di calibrazione del diametro esterno del tubo. Dopo la sabbiatura queste striature scompaiono lasciando posto ad una superficie tipica dei processi di sabbiatura caratterizzata dalla sovrapposizione di picchi e di valli uniformemente distribuiti lungo tutta l'area del campione, e che aumentano notevolmente la rugosità del substrato. Quest'aumento della rugosità superficiale dovrebbe favorire notevolmente il fenomeno del bloccaggio meccanico tra substrato e rivestimento per effetto di un meccanismo noto come hook-and-eye [15]. Infatti, la presenza di numerose e pronunciate asperità sulla superficie da rivestire dovrebbe consentire l'ancoraggio del coating per effetto di quella parte di film che finisce intrappolata tra un picco e il successivo.

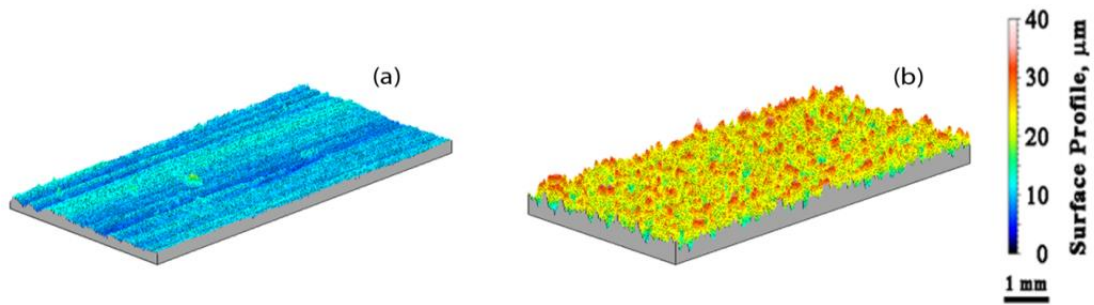


Figura 6.40: mappe 3D a) Provino non trattato b) Provino sabbiato

In figura 6.41 è riportato il valore delle rugosità media dei substrati di alluminio per tutti e tre i tipi di rivestimenti analizzati e per entrambe le tecnologie di deposizione.

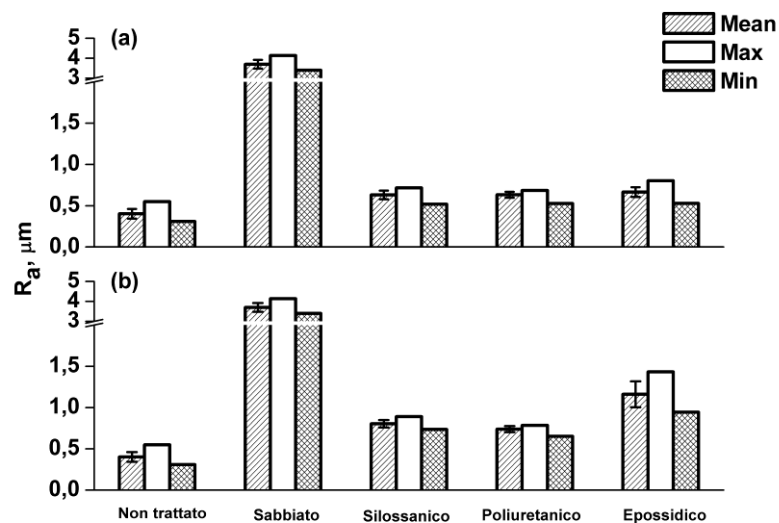


Figura 6.41: rugosità media a) deposizione a spruzzo; b) deposizione a immersione

Si nota come il processo di sabbiatura determina un sostanziale aumento della Ra che passa da 0,4 μm della superficie non sabbiata ai 4 μm di quella sabbiata. Tuttavia dopo il processo di deposizione i valori della rugosità ritornano in linea con quelli del campione

non trattato. Le rugosità medie per tutti gli scenari indagati ritornano a valori più modesti, per lo più al di sotto di 1 μm . Tale risultato è attribuibile alla capacità delle resine diluite di fluire tra le micro-corrugazioni della superficie e di riempire i vuoti tra le asperità. Il fenomeno si riscontra in entrambi i processi di rivestimento studiati (immersione e deposizione a spruzzo). Un ulteriore livellamento della resina all'interno della superficie corrugata è assicurata dal processo di reticolazione come è stato già dimostrato in precedenti studi [16] [17]; infatti, durante il riscaldamento in forno a convezione, la temperatura della resina aumenta notevolmente e la sua viscosità diminuisce in modo significativo. Questa maggiore fluidità conferita dalla temperatura alla resina le permette alla resina stessa di scorrere maggiormente tra le asperità del substrato e di circondarle in maniera più uniforme. In questo modo le morfologie risulteranno più uniformi indipendenti dal particolare processo di deposizione e dalla tipologia di resina utilizzata. Nell'immagine 6.42 vengono riportate le mappe delle morfologie 3D per le diverse resine e tecnologie di applicazione coinvolte. Sebbene la morfologia del coating sia caratterizzata da un basso valore della rugosità media superficiale per effetto dei fenomeni reologici sopra spiegati, il processo di cura e il conseguente ritiro del polimero fanno sì che la morfologia dei coating risultati riporti memoria del substrato sottostante. Dalla attenta osservazione delle immagini di figura 6.42 si nota il profilo corrugato della superficie dei campioni, che ricordano quello del substrato sabbato non rivestito.

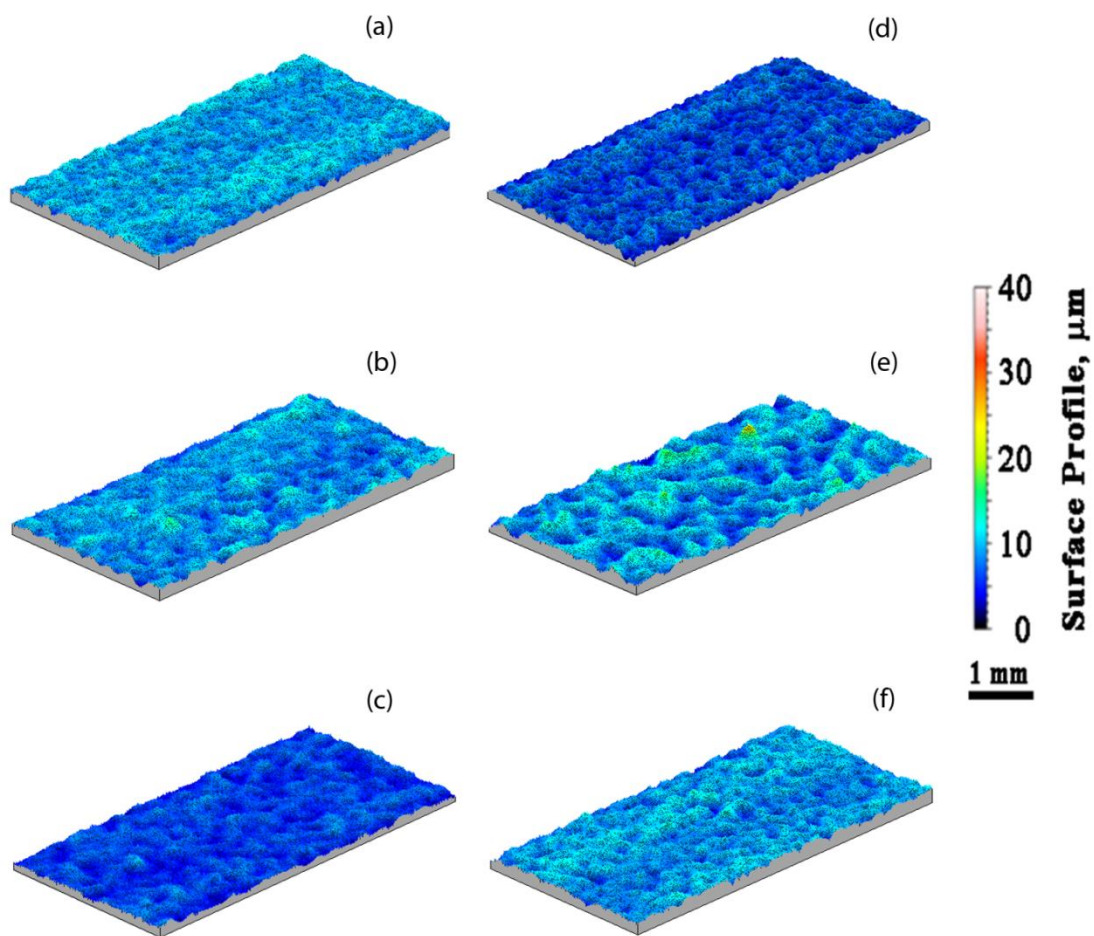


Figura 6.42: mappe 3D a) Poliuretana spray b) Epossidica spray c) Silossanica spray d) Poliuretana dipping e) Epossidica dipping f) Silossanica dipping

6.3.5 Resistenza al graffio [18-25]

La capacità dei rivestimenti di resistere al danno da scratch è stata investigata mediante l'esecuzione di prove di scratch condotte a carico incrementale. In figura 6.43 sono mostrate le tracce residue delle prove di scratch per i campioni il cui rivestimento è stato depositato mediante tecnologia spray.

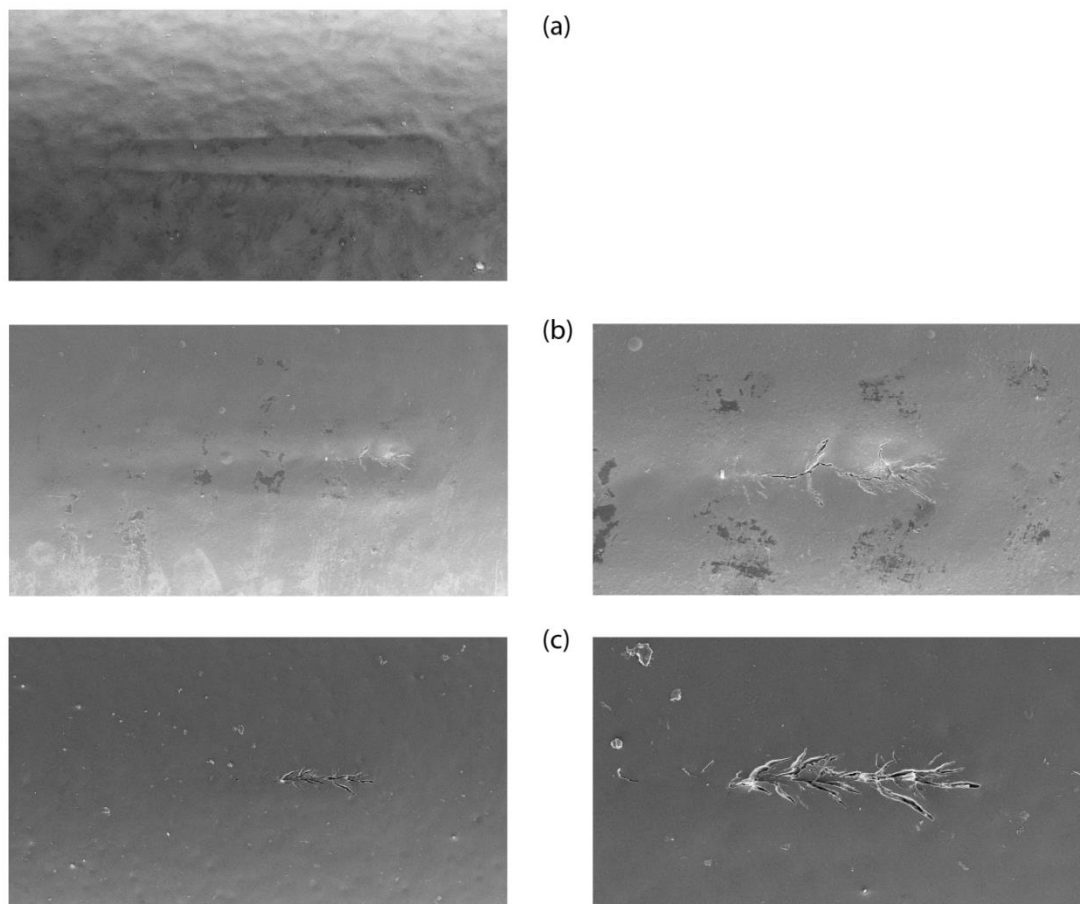


Figura 6.43: SEM delle tracce residue di scratch; a) Silossanica, b) Epossidica, c) Poliuretanic

Una piccola deformazione residua è presente ai lati e davanti all'impronta lasciata dalla punta come risultato dell'accumulo di materiale del rivestimento deformatosi durante la prova e spostato dal penetratore ad opera del suo moto di avanzamento. Le tracce di scratch dei rivestimenti epossidici e poliuretanic mostrano un evidente e significativo fenomeno di cracking. La presenza di cricche a forma di C inizia già a carichi bassi per il rivestimento poliuretanic, mentre a carico più intermedio per quello epossidico; qui le cricche si innescano dal fondo del film per poi estendersi verso i lati della traccia residua. Il meccanismo di tensile cracking mostrato da tali rivestimenti è in accordo con i meccanismi proposti da Bull [18]. La zona sottoposta alla pressione esercitata

dall'indetatore può essere soggetta a tensioni di trazione o di compressione; infatti, la punta nel suo moto di avanzamento tira dietro di sé il rivestimento, generando nello stesso una sollecitazione di trazione; al contrario, la zona di materiale davanti alla punta è sottoposta a compressione [19]. Quando la sollecitazione di trazione supera il limite di rottura del materiale si innesca nel rivestimento una rottura a forma di C tipica del danno da scratch. E' possibile avere anche una frattura lineare che si forma sul fondo del traccia residua e si propaga lungo la direzione di avanzamento del penetratore. Questo fenomeno può essere attribuito all'azione di taglio esercitata dalla punta all'interfaccia rivestimento-substrato. La pressione di taglio esercitata dal penetratore e la profondità di penetrazione hanno il loro valore massimo in corrispondenza della zona centrale della traccia; questo è dovuto alla geometria della punta che in corrispondenza di questa particolare zone esercita la massima pressione di contatto sul sistema rivestimento-substrato. Il tagliente può quindi tagliare linearmente il rivestimento generando una frattura parallela alla direzione di avanzamento della punta e che si estende per tutta la lunghezza della traccia. Nel rivestimento poliuretano è possibile notare fratture piuttosto severe e ampie sia di tipo lineare che a forma di C. Tuttavia, il rivestimento poliuretano è capace di recuperare gran parte della deformazione imposta lungo il test a carico progressivo, mentre il rivestimento epossidico che presenta fratture meno severe e meno ampie mostra una maggiore, seppur lieve, deformazione residua ai lati e nella zona finale della traccia di scratch, esibendo così secondo Rossi et al. un migliore aspetto estetico finale [20]. Osservando le tracce residue si può ancora notare il comportamento esibito dal rivestimento silossanico con modifica fenolica; rilevante rispetto ai casi già esaminati è la presenza di deformazione plastica, tuttavia, in questo caso vi è la totale assenza di danno da frattura. Riassumendo, nel caso dei rivestimenti depositati mediante tecnologia spray, la resina silossanica è quella che presenta maggiore deformazione residua ma anche assenza di danno da frattura; la resina poliuretano mostra tra quelle esaminate il maggiore danno da cracking e da frattura lineare ma allo stesso tempo assenza di deformazione plastica residua, mentre la resina epossidica è quella che esibisce un comportamento intermedio tra quelli sopra citati. L'ottimo comportamento a scratch esibito dalla resina silossanica con modifica fenolica, e in particolare le differenze

con gli altri rivestimenti esaminati sono attribuiti alla capacità delle resine ibride organica-inorganica di stringere un meccanismo di aderenza supplementare col substrato. I gruppi OH presenti sulla superficie del metallo creano insieme al gruppo Si del coating un tipico legame covalente Si-OH [21][22]; in questo caso vi è quindi la presenza di due meccanismi di aderenza: un bloccaggio meccanico generato dalla presenza della sabbiatura e un bloccaggio chimico dovuto alla presenza del legame covalente formatosi. Il ruolo dell'aderenza nella prova di scratch risulta di fondamentale importanza per la prevenzione di fenomeni di rottura [23]; quando il rivestimento è ben adeso al substrato l'insieme del sistema coating-substrato può opporsi congiuntamente all'azione del penetratore; al contrario, in caso di scarsa aderenza il rivestimento deve rispondere da solo all'avanzamento della punta con la possibilità di fratture precoci anche a carichi bassi. Di conseguenza, non dovrebbe sorprendere che resine organiche mostrino la presenza di cricche a forma di C e di cricche lineari nella direzione di avanzamento della punta. Alla luce di ciò, è stato concluso che il comportamento meccanico dei rivestimenti analizzati è attribuibile in maggior misura alla capacità del film di aderire al supporto e non alle caratteristiche intrinseche del materiale del rivestimento stesso. Nella figura 6.44 sono riportati gli andamenti delle profondità di penetrazione e delle profondità residua al variare della forza normale applicata per le prove a carico progressivo per i rivestimenti depositati con tecnologia a spruzzo

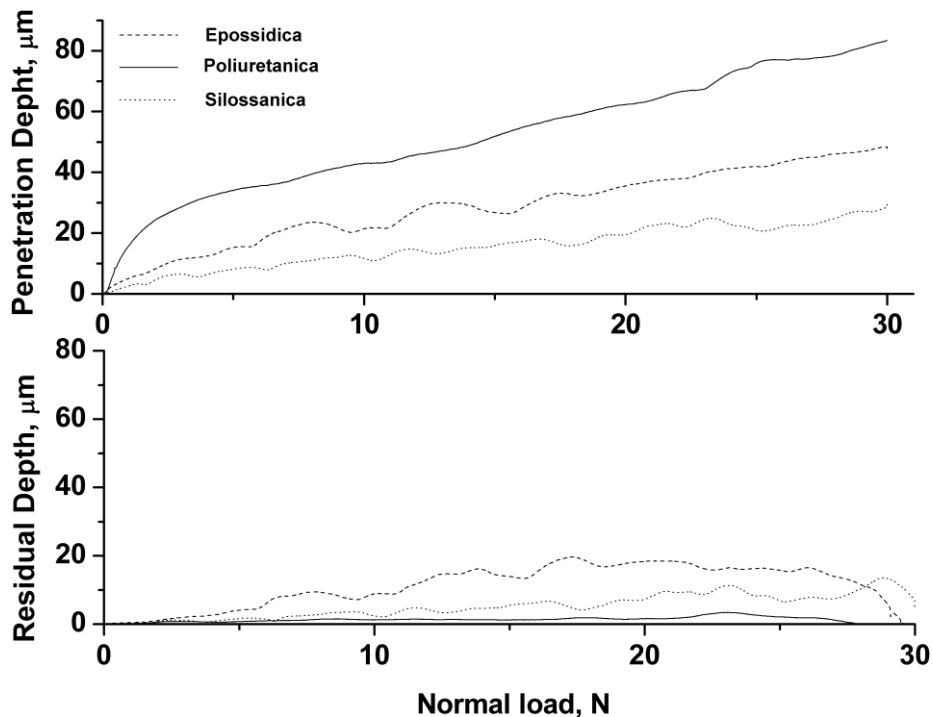


Figura 6.44: andamento della profondità di penetrazione (Pd) e della profondità residua (Rd) per le tre tipologie di resine studiate depositate mediante tecnologia a spruzzo

Come si evince dal grafico mostrato nella figura 6.44 gli andamenti della profondità di penetrazione rispecchiano i fenomeni osservati al SEM. I rivestimenti poliuretanic ed epossidici sono meno resistenti alla penetrazione dell'indentatore. La differenza di adesione dei materiali del rivestimento organico e ibrido al substrato metallico sottostante può essere cruciale e può spiegare la differenza nella resistenza di penetrazione sotto carico. La resina silossanica risponde meglio all'avanzamento del penetratore contro di essa perché è sostenuta e intimamente legata al substrato duro e tenace, che assorbe parte del carico esercitato dalla punta sul materiale del rivestimento. I rivestimenti organici devono resistere all'azione del penetratore con un sostegno più debole del metallo sottostante a seguito del basso livello di adesione stabilito (solo interblocco meccanico all'interfaccia rivestimento-substrato) e si deformano di più sotto l'applicazione dei carichi stessi. Osservando l'andamento delle deformazioni residue delle

resine esaminate si può notare che il migliore comportamento è esibito dalla resina poliuretana; tale rivestimento è capace di recuperare quasi completamente la deformazione subita dopo il rilascio del carico (93% di recupero elastico). I rivestimenti epossidici e silossanici hanno un recupero di quasi 40% in campo elastico dopo l'eliminazione del carico. Di conseguenza il rivestimento epossidico è quello che più si deforma; inoltre, la presenza di cricche, che partendo dal fondo del rivestimento rimangono confinate all'interno dell'area di contatto tra indentatore e materiale del film, permette di dire che quest'ultimo esibisce un comportamento plastico e allo stesso tempo fragile. Le figure 6.45 e 6.46 riportano le immagini SEM e gli andamenti della profondità di penetrazione e della deformazione residua delle tre resine studiate i cui rivestimenti sono ottenuti con modalità di applicazione dipping. I fenomeni osservati nella immagini SEM permettono di dire che le modalità di frattura dei rivestimenti sono pressoché simili a quanto visto nel caso di deposizione spray. Le differenze più evidenti sono mostrate dalla resina epossidica che presenta eventi di frattura decisamente più severi.

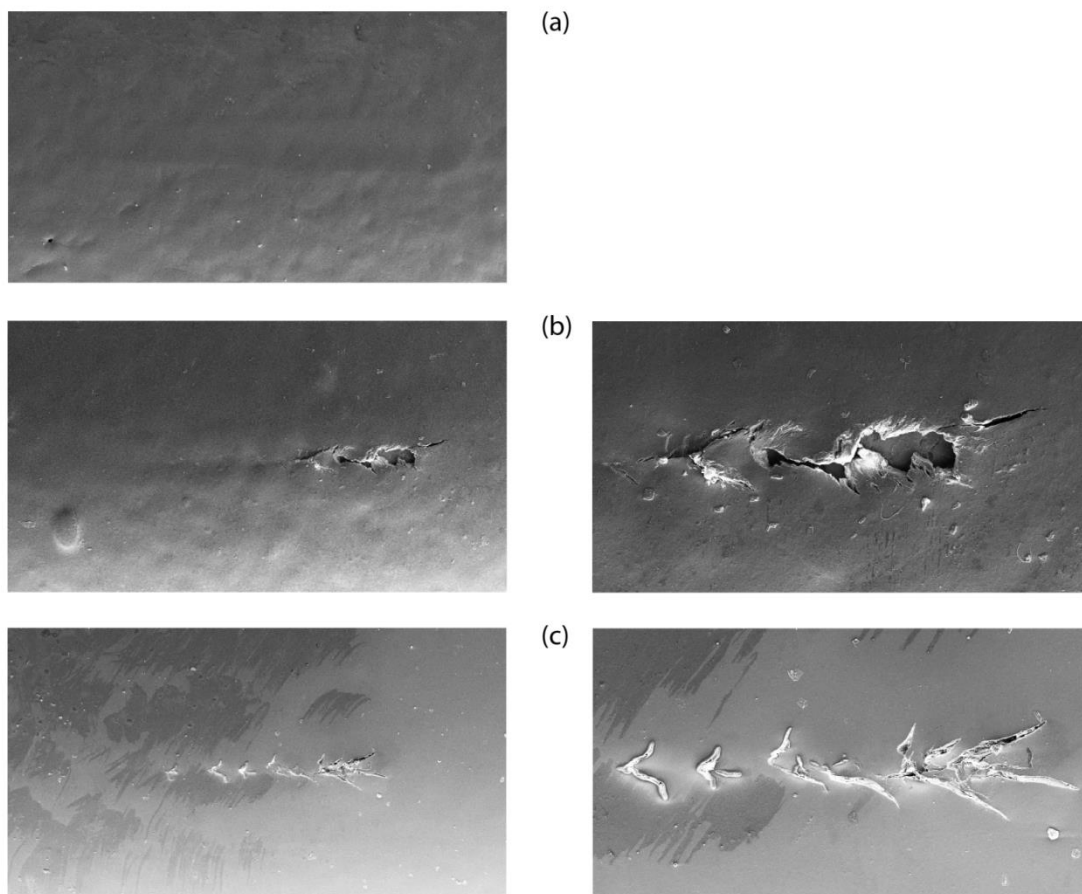


Figura 6.45: SEM delle tracce residue di scratch; a) Silossanica, b) Epossidica, c) Poliuretana

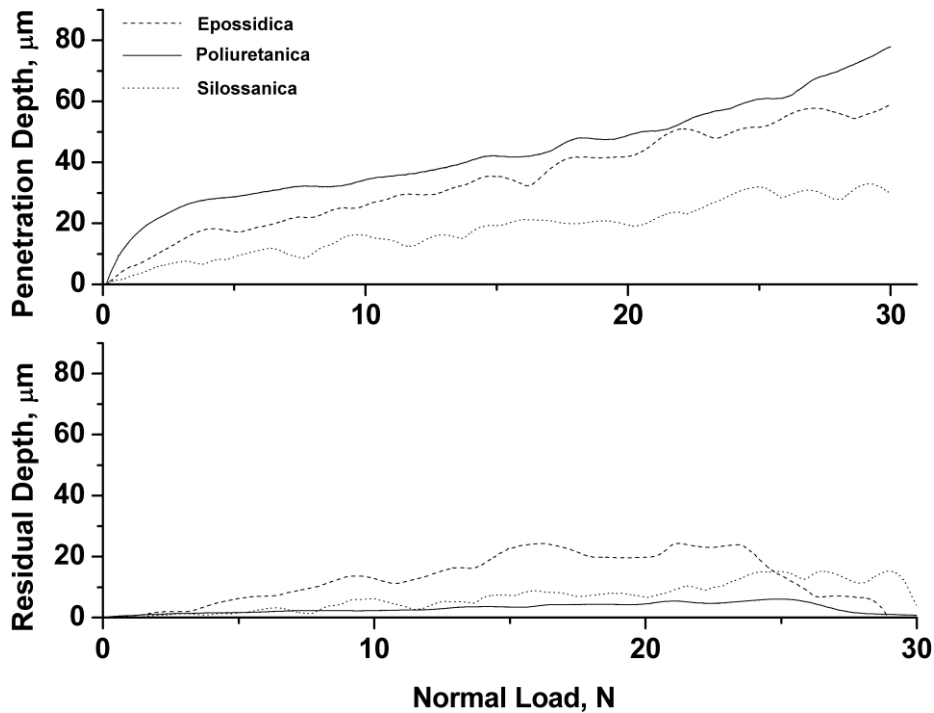


Figura 6.46: andamento della profondità di penetrazione (P_d) e della profondità residua (R_d) per le tre tipologie di resine studiate depositate mediante tecnologia a spruzzo

Nella figura 6.45 per la resina epossidica si vede la presenza del fenomeno della delaminazione; il rivestimento si solleva e si distacca dal metallo sottostante. L'evento è così severo da rendere visibile il substrato nudo. La causa di questa sostanziale differenza di comportamento del rivestimento epossidico tra le due modalità di applicazione si crede risieda nella capacità della resina di bagnare il substrato. Nel caso di tecnica di deposizione spray il materiale da rivestire viene investito da una nuvola di goccioline di resina che, spinta dall'alta pressione, riesce a penetrare in tutte le micro asperità della superficie legandosi saldamente con esse. Nella deposizione ad immersione, la resina riesce solo a circondare parzialmente le asperità del metallo essendo depositata senza alcuna forza di spinta sul substrato. Per questo motivo, la resina può bagnare meno intimamente la sottostante superficie metallica, mostrando così caratteristiche adesive

deboli, che si traducono in maggiori eventi di cracking durante le prove di scratch a carico progressivo.

6.3.6 Resistenza all'usura [26]

L'analisi tribologica è stata eseguita sottoponendo il campione ad un test di usura su diverse distanze di percorrenza. Le tracce di usura sono state poi analizzate grazie ad un profilometro per ricavare una ricostruzione topografica del traccia residua e calcolare il volume asportato dalla controparte durante il test. In figura 6.47 viene riportato l'andamento dei volumi di usura asportati per tutte le distanze di percorrenza e per entrambe le metodologie di applicazione del rivestimento studiate.

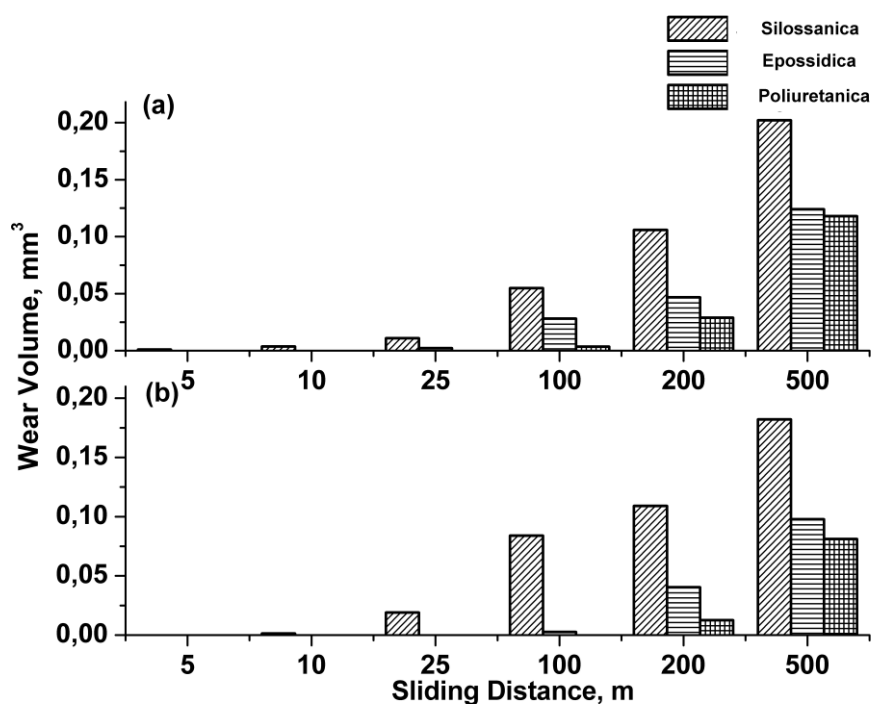


Figura 6.47: volume di materiale asportato durante le prove di usura; a) rivestimento ottenuto con deposizione a spruzzo b) rivestimento ottenuto con deposizione per immersione

Si può dire, come già noto in letteratura, che la capacità di un materiale di resistere a fenomeni di usura dipende fortemente dalle caratteristiche intrinseche del materiale stesso; tuttavia, le condizioni di ancoraggio tra rivestimento e substrato, nonché le interazioni che si vengono a creare tra quest'ultimi possono essere di notevole rilevanza nella spiegazione di fenomeni di usura, soprattutto in condizioni di prova severe. Dall'osservazione del grafico dei volumi di usura è possibile osservare che non ci sono differenze significative tra le due metodologie di applicazione del rivestimento. Al contrario, le resine studiate esibiscono comportamenti dissimili tra loro. In particolare, la resina silossanica con modifica fenolica si usura più velocemente della epossidica e della poliuretanic. Nelle prima parte del test, quindi per basse distanza percorse, il contatto tra contropunta e rivestimento coinvolge solo gli stati più esterni del materiale interessato; per questa ragione, i legami adesivi tra rivestimento e coating diventano di secondaria importanza. Viceversa, le proprietà intrinseche del materiale devono svolgere un ruolo importante per contrastare la controparte e minimizzare l'erosione [26]. Come osservato nel grafico 6.46 il rivestimento poliuretanic si oppone meno alla penetrazione dell'indentatore; quindi, anche in questo caso, la controparte sarà capace di generare una deformazione maggiore nel rivestimento andando ad interessare deformazioni e aree di contatto maggiori. Questo si traduce una minore pressione di contatto tra i corpi contudenti e volumi minori di materiale rimosso. Come detto precedentemente, tale differenza è molto forte durante le fasi iniziali delle prove tribologiche. Infatti, dopo 10 m di distanza percorsa solo il rivestimento ibrido mostra segni visibili di usura. Dopo 25 m i sistemi epossidici cominciano a mostrare segni visibili di usura e, ancora di più, dopo 100 m i rivestimenti organici cominciano a consumarsi in modo visibile, anche se i rivestimenti a base di silicone presentano un volume abraso sicuramente maggiore. Dopo distanze di scorrimento superiori ai 100 m i volumi di usura iniziano a crescere notevolmente anche per i rivestimenti ibridi; a tale distanza la controparte è già arrivata a coinvolgere strati più interni del materiale del rivestimento andando a penetrare ben dentro il materiale stesso. Per tale ragione, la natura e la forza adesiva del sistema substrato-rivestimento iniziano a giocare un ruolo fondamentale nella risposta all'usura. Di conseguenza, essendo i rivestimenti ibridi organici-inorganici meglio adersi al substrato, essi cominciano a

migliorare la loro risposta per lunghe distanze di usura e offrono prestazioni paragonabili a quelle dei rivestimenti organici.

6.3.7 Risultati delle prove statiche [27]

La possibilità di applicazione dei rivestimenti nei processi industriali dipende fortemente dalla sua lavorabilità, per cui, oltre l'aspetto estetico e la resistenza a graffi e usura, i rivestimenti qui indagati devono essere progettati per resistere a elongazione e piegatura.

Al fine di valutare la capacità del rivestimento di resistere a sollecitazioni di tipo assiale è stato eseguito un test di trazione; lo scopo delle prove è stato registrare il valore di allungamento percentuale che genera l'insorgenza del fenomeno di frattura nel materiale del rivestimento [27]. Per questo tipo di test è stata utilizzata una comune macchina di trazione; la prova è stata eseguita imponendo una velocità di deformazione di 20 mm/min in condizioni ambientali. La macchina è stata sincronizzata con una telecamera ad alta risoluzione; in tal modo, registrando la prova, ed estraendo da essa fotogrammi; in questo modo è stato possibile calcolare la deformazione percentuale che genera il cedimento del rivestimento. Il valore d'interesse è riportato in tabella 6.6.

RESINA/ TECNICA DI DEPOSIZIONE	ELONGAZIONE %
Poliuretana/Immersione	57,86
Poliuretana /Spruzzo	53,79
Epossidica/ Immersione	18,87
Epossidica/ Spruzzo	23,90
Silana/Immersione	15,75
Silana/Spruzzo	19

Tabella 6.6: elongazione dei rivestimenti nelle prove di trazione

In figura 6.48 sono riportati solo i particolari dei rivestimenti spray dei provini sottoposti al test di trazione e alla prova di flessione. Il comportamento migliore alla prova di trazione è palesemente esibito dal rivestimento poliuretano; non sono presenti sulla superficie del coating fenomeni di frattura, al contrario la capacità di allungamento del rivestimento poliuretano prima di raggiungere il carico critico è addirittura superiore a quello del substrato stesso, il quale giunge prima a rottura. Questo comportamento, che sembra essere discorde con i fenomeni di frattura osservati nella prova di scratch, è attribuibile al diverso valore della pressione di contatto a cui è sottoposto del rivestimento. I rivestimenti epossidici mostrano presenza di fratture già a basse deformazioni; il fenomeno di cracking investe l'intera superficie del rivestimento, con fratture perpendicolari alla direzione di applicazione del carico; aumentando ulteriormente il carico le fratture si infittiscono in corrispondenza del collo di bottiglia. Il rivestimento silossanico esibisce un comportamento analogo a quello della resina epossidica. Numerose fratture ortogonali alla direzione di applicazione del carico sono presenti sulla superficie del rivestimento; il fenomeno diventa più severo con l'applicazione di carichi maggiori.

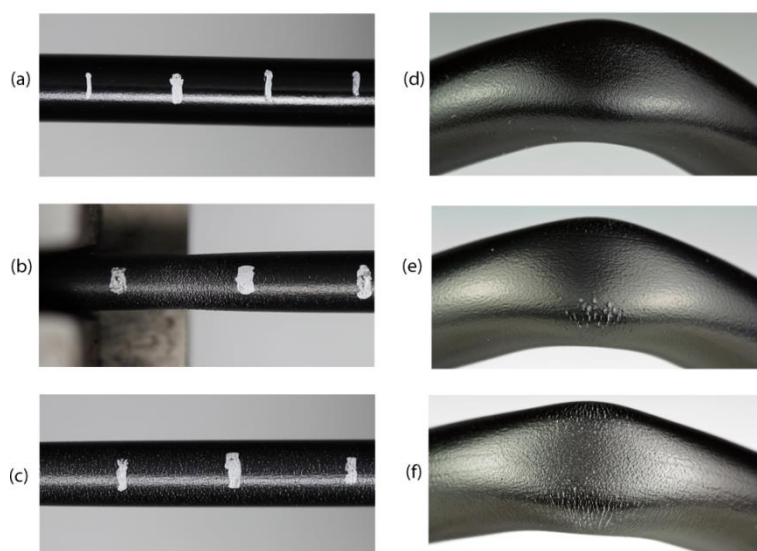


Figura 6.48: particolari dei rivestimenti sottoposti a elongazione e piegatura; a) d) rivestimento poliuretano; b) e) rivestimento epossidico; c) f) rivestimento silossanico

Il migliore comportamento della resina poliuretana è confermato dai valori della profondità residua trovati nella prova di scratch; che indicano un'elevata estensione del campo elastico del materiale.

Per valutare la tenuta del rivestimento i campioni sono stati sottoposti a prove di flessione fino ad un angolo di piegatura di 90°. In figura 9 sono riportate le immagini dei provini sottoposti al test. Ancora una volta la resina poliuretana non mostra l'insorgenza di danno in prossimità della zona più sollecitata del rivestimento neanche in corrispondenza di un angolo di flessione di 90°; mentre sia il rivestimento epossidico che quello silossanico presentano evidenti fenomeni di frattura già per angoli di flessione minori.

6.3.8 Valutazione della resistenza chimica [28-31]

Per valutare la capacità del rivestimento di resistere alla corrosione sono state effettuate tre tipi di prove:

- resistenza chimica in ambiente acido (acido acetico al 3 %);
- resistenza chimica ad un prodotto specifico di uso commerciale (liquido lavavetri);
- resistenza all'isopropanolo.

Le prove sono state condotte immergendo il sistema rivestimento-substrato nelle soluzioni sopra riportate per 120 h ad una temperatura di 40 °C. I campioni sono stati monitorati con un intervallo di frequenza di 24 h. La figura 6.49 mostra i risultati delle prove chimiche condotte nelle modalità descritte.

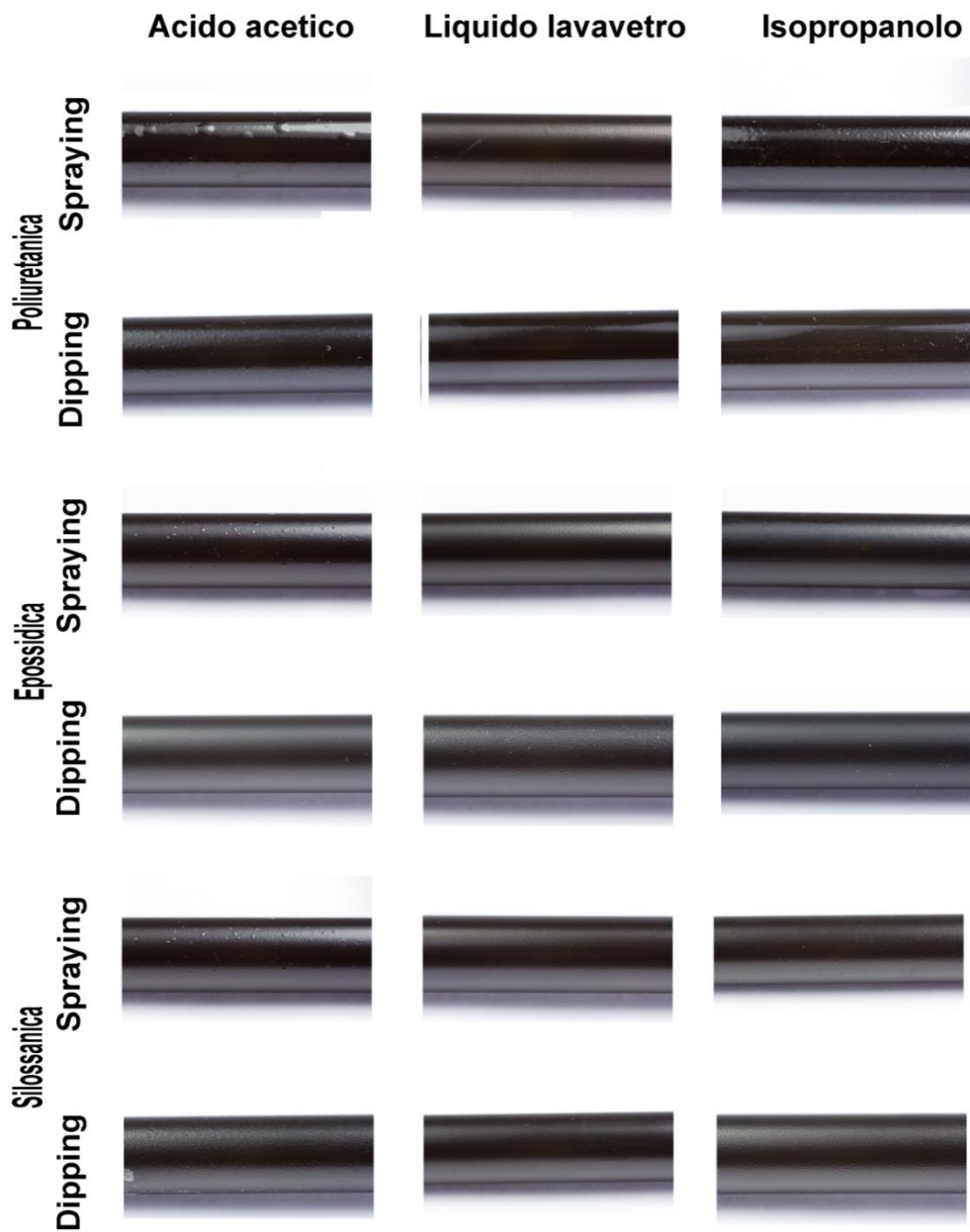


Figura 6.49: immagini dei rivestimenti dopo l'aggressione chimica

Dall'immagine si osserva che quasi tutti i rivestimenti mostrano una buona capacità di resistere al liquido lavavetri e all'isopropanolo, mentre la soluzione in acido acetico provoca l'insorgenza di evidenti fenomeni di corrosione. La resistenza alla corrosione di un rivestimento è influenzata da tre parametri: adesione tra substrato e rivestimento,

spessore del rivestimento e uniformità del rivestimento. I rivestimenti organici sono i più attaccati dalla soluzione acida; il fenomeno è dovuto alla scarsa adesione che lega substrato e rivestimento [28] [29] [30] [31]. Quando il rivestimento non è ben adeso al substrato sottostante la soluzione può facilmente raggiungere l'interfaccia metallo rivestimento, dando così origine allo sviluppo dei prodotti della corrosione. Nel caso delle resine organiche analizzate l'effetto barriera esplicato dal materiale e il solo meccanismo di bloccaggio meccanico non sono sufficienti a garantire un'adeguata protezione del materiale metallico dalla soluzione acida; la corrosione nel caso in esame si esplica per i rivestimenti epossidici e poliuratanici nel fenomeno del pitting e nel caso del poliuretano anche nella presenza di una leggera solubilizzazione. Il rivestimento ibrido, che seppur per sua natura dovrebbe essere meno protettivo agli attacchi acidi, esibisce invece un migliore comportamento. In questo caso, l'azione congiunta delle forze chimiche e meccaniche di adesione al substrato metallico garantisce una migliore performance del rivestimento silossanico contro la corrosione da acidi. La modalità di applicazione dei rivestimenti non influenza le prestazioni chimiche delle resine studiate.

6.3.9 Conclusioni e sviluppi futuri

Gli studi effettuati hanno permesso di stabilire che i materiali ibridi rappresentano una valida alternativa ai tradizionali processi di rivestimento dell'alluminio con il cromo esavalente. Inoltre la comparazione tra i tre tipi di materiali studiati ha evidenziato che la resina epossidica silossanica è il materiale più resistente rispetto alle prove di scratch. Al contrario la migliore resistenza usura è mostrata dal rivestimento poliuretano. Tale rivestimento ben si adatta a tutte le applicazioni in cui è richiesta elevata flessibilità, come ad esempio in tutti quei processi produttivi in cui la verniciatura precede eventuali operazioni di piegatura. Una possibile linea di ricerca potrebbe riguardare l'introduzione di prodotti flessibilizzanti all'interno della resina ibrida, tali quindi da migliorare le prestazioni di quest'ultima rispetto alla prova statica di flessione. Questo consentirebbe di

estendere il campo di utilizzo di tali materiali a molte di quelle applicazioni dove attualmente le resine organiche sono le uniche utilizzate.

6.3.10 Riferimenti bibliografici

[1] J. Zhao , L. Xia, A. Sehgal, D. Lu ,RL. McCreery , GS. Frankel , Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3, *Surface and Coating Technology* 140 (2001) 51

[2] AK. Shanker, B. Venkateswarlu, Chromium: environmental pollution health effects and mode of action. In: Nriagu Jerome, editor. Encyclopedia of environmental health. Department of Environmental and Industrial Health, University of Michigan, USA, *Elsevier* 650 (2011) 9

[3] KL. Edwards, A designers' guide to engineering polymer technology, *Materials and Design* 19 (1998) 57

[4] RL. Twite, GP. Bierwagen, Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys, *Progress in Organic Coatings* 33 (1998) 91

[5] ZZ. Lazarevic, VB. Miskovic-Stankovic, Z. Kacarevic-Popovic, DM. Drazic, Determination of the protective properties of electrodeposited organic epoxy coatings on aluminum and modified aluminum surfaces, *Corrosion Science* 47 (2005) 823

[6] N. Guerhazi, K. Elleuch, HF. Ayedi, V. Fridrici, Ph. Kapsa, Tribological behaviour of pipe coating in dry sliding contact with steel, *Materials and Design* 30 (2009) 3094

[7] N. Guerhazi, K. Elleuch, HF. Ayedi, The effect of time and aging temperature on structural and mechanical properties of pipeline coating, *Materials and Design* 30 (2009) 2006

- [8] JB. Bajat, I. Milosev, Z. Jovanovic, VB. Miskovic-Stankovic , Studies on adhesion characteristics and corrosion behaviour of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminum, *Applied Surface Science* 256 (2010) 3508
- [9] G. Schottner, Hybrid sol–gel derived polymers: applications of multifunctional materials, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3422
- [10] YJ. Dua, M. Damrona, G. Tang , H. Zheng , C-J. Chua , JH. Osborne, Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates, *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 226
- [11] Y-H. Han, A. Taylor, KM. Knowles, Characterization of organic–inorganic hybrid coatings deposited on aluminum substrates, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 1859
- [12] Y-H. Han, A. Taylor, KM. Knowles, Scratch resistance and adherence of novel organic–inorganic hybrid coatings on metallic and non-metallic substrates, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 2871
- [13] DK. Chattopadhyay, AD. Zakula, DC. Webster, Organic–inorganic hybrid coatings prepared from glycidyl carbamate resin, 3-aminopropyl trimethoxy silane and tetraethoxyorthosilicate, *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 128
- [14] Desmodur/Desmophen handbook, Bayer, Munich, Germany; 1975
- [15] AJ.Kinloch, The science of adhesion, *Journal of Materials Science*, 15 (1980) 2141
- [16] DC. Andrei, JN.Hay, JL. Keddie, RP. Sear, SG. Yeates, Surface levelling of thermosetting powder coatings: theory and experiment, *Journal of Physics D Applied Physics* 33 (2000) 1975
- [17] SS. Lee, HZY. Han, JG. Hilborn, J-AE. Manson, Surface structure build-up in thermosetting powder coatings during curing, *Progress in Organic Coatings* 36 (1999) 79

- [18] S.J. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, *Surface and Coatings Technology* 50 (1991) 25
- [19] A. Krupicka, M. Johansson, A. Hult. Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings, *Progress in Organic Coatings* 46 (2003) 32
- [20] S. Rossi, F. Deflorian, E. Scrinzi, Reduction of aesthetical properties of organic coatings caused by mechanical damage, *Materials and Design* 30 (2009) 1511
- [21] A. Pepe, P. Galliano, M. Aparicio, A. Duran, S. Cere, Sol–gel coatings on carbon steel: electrochemical evaluation, *Surface and Coating Technology* 200 (2006) 3486
- [22] M. Qian, A. McIntosh Soutar, X.H. Tan, X.T. Zeng, S.L. Wijesinghe, Two-part epoxysiloxane hybrid corrosion protection coatings for carbon steel, *Thin Solid Films* 517 (2009) 5237
- [23] M. Barletta, A. Gisario, G. Rubino, Scratch response of high-performance thermoset and thermoplastic powders deposited by the electrostatic spray and ‘hot dipping’ fluidized bed coating methods: the role of the contact condition, *Surface and Coating Technology* 205 (2011) 5186
- [24] M. Barletta, D. Bellisario, Manufacture and characterization of free-standing epoxy–polyester films, *Progress in Organic Coatings* 70 (2011) 259
- [25] M. Barletta, A. Gisario, F. Trovalusci, S. Vesco, Visual appearance and scratch resistance of high performance thermoset and thermoplastic powder coatings. *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 244
- [26] P. Samyn, P. De Baets, G. Schoukens, A.P. Van Peteghem, Large-scale tests on friction and wear of engineering polymers for material selection in highly loaded sliding systems, *Materials and Design* 27 (2006) 535

- [27] JM. Park, WG. Shin, DJ. Yoon, A study of interfacial aspects of epoxy-based composites reinforced with dual basalt and SiC fibres by means of the fragmentation and acoustic emission techniques, *Composites Science and Technology* 59 (1999) 355
- [28] TL. Metroke, O. Kachurina, ET. Knobbe, Spectroscopic and corrosion resistance characterization of GLYMO–TEOS Ormosil coatings for aluminum alloy corrosion inhibition, *Progress in Organic Coatings* 44 (2002) 295
- [29] I. De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet, T. Van Schaftingen, H. Terryn, Silane coating of metal substrates: complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties, *Progress in Organic Coatings* 59 (2007) 224
- [30] A. Tiwari, J. Zhu, LH. Hihara, The development of low-temperature hardening silicone ceramer coatings for the corrosion protection of metals, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 4620
- [31] Li Ying-Sing, N. Vecchio, Studies of thiol additions of silane coupling agents by vibrational spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* 67 (2007) 1321

6.4 manifattura e caratterizzazione di materiali composti a base di Polieterchetone e resina polisilossanica

6.4.1 Introduzione [1-22]

Il Polieterchetone (PEEK) è un eccellente ma costoso materiale polimerico, che è particolarmente utile per proteggere le superfici metalliche in ambienti erosivi e corrosivi, soprattutto in presenza di temperature elevate [1]. Il PEEK può essere depositato su substrati metallici utilizzando un certo numero di tecnologie quali la spruzzatura termica [2] [3] [4] [5], tecniche di stampa [6] o la deposizione elettroforetica [7] [8]. Queste tecnologie implicano sempre procedure dispendiose in termini di tempo, sono spesso estremamente costose e richiedono attrezzature specifiche. Inoltre, i rivestimenti in PEEK risultanti possono avere prestazioni limitate a causa della scarsa adesione del materiale termoplastico sul substrato metallico. La spruzzatura termica è generalmente riconosciuta come la soluzione più praticabile per depositare le polveri PEEK sui metalli. Essa comporta la propulsione di polveri PEEK parzialmente ammorbidito verso il bersaglio (di solito, un substrato metallico). Le polveri sono rammollite per combustione o plasma e, allo stesso tempo, dirette verso il bersaglio per mezzo di un getto di aria o gas ad alta pressione [3]. Le particelle di PEEK parzialmente ammorbidito si deformano a seguito dell'impatto sulla superficie di destinazione e, rapidamente, si raffreddano e consolidano nella forme di particelle oblunghe [9]. Pertanto, la progressiva sovrapposizione di particelle sul bersaglio genera la crescita del rivestimento. Tuttavia, la spruzzatura termica forma spesso rivestimenti altamente difettosi, caratterizzati da bassa omogeneità e possibili porosità. La cristallizzazione del polimero può anche essere un problema serio, poiché dipende dal raffreddamento del materiale durante l'impatto col substrato, che è molto difficile da controllare. Il grado di cristallizzazione del polimero può infatti gravemente influenzare le proprietà finali dei rivestimenti, in particolare la loro adesione al supporto e la resistenza all'usura [3] [6] [10]. Una ricottura o post-trattamento termico dei rivestimenti spruzzati termicamente e un'adeguata preparazione della superficie del substrato sono quindi spesso necessari per ripristinare le proprietà del materiale [11] o promuovere l'adesione

interfacciale coating-substrato [12] [13] [14]. Ovviamente, i trattamenti supplementari hanno costi elevati, che sono spesso inaccettabili, essendo le polveri di PEEK già estremamente costose. Molti dei trattamenti del substrato, quali la sabbiatura lo sgrassaggio e l'incisione chimica su campioni in acciaio inox AISI 304 destinati ad un rivestimento in PEEK sono stati studiati da Patel et al. [14]. Essi hanno scoperto che la corrugazione del metallo potrebbe aumentare l'adesione del metallo con un rivestimento in PEEK, per via del collegamento meccanico tra le asperità presenti sulla superficie del metallo e il polimero, inoltre un post-trattamento laser dei rivestimenti potrebbe comportare la compattazione degli strati PEEK ottenuti con spruzzatura termica [3]. Tuttavia, il trattamento laser dei rivestimenti richiede più scansioni e una calibrazione accurata dei parametri di irradiazione per prevenire l'assorbimento preferenziale di energia da parte delle imperfezioni del rivestimento, che potrebbero causare la degradazione locale del materiale. Oltretutto vi è da considerare che il laser non è intrinsecamente omogeneo a causa della differenza di densità di potenza tra il centro ed i bordi dello spot laser, cosa che può influenzare significativamente l'efficacia del trattamento sulla superficie del rivestimento.

Diversamente le polveri di PEEK potrebbero essere applicate sul metallo dopo la dispersione in un mezzo liquido, ad esempio una resina termoindurente. Questo porterebbe alla formazione di un materiale composito che può essere depositato sul substrato mediante una tecnica di spruzzatura convenzionale. Il consolidamento del rivestimento potrebbe essere ottenuto per via della polimerizzazione ad alta temperatura della resina dopo il processo di deposizione. Mentre la preparazione di compositi a base di PEEK non può essere considerata una novità in sé, l'idea di depositare le polveri di PEEK sul metallo mediante un veicolo liquido costituito da una resina termicamente reticolabile non è mai stata esplorata prima. Tuttavia, altri tentativi di combinare termoplastici e resine termoindurenti son presenti in letteratura. Nel 1995, Frigione et al. hanno mescolato un filler di polistirene all'interno una resina epossidica [15]. L'incompatibilità apparente delle due fasi ha portato alla formazione di un interfase costituita da monomeri termoindurenti incorporati nella massa della fase termoplastica. E' stato

trovato che il composito risultante possiede proprietà meccaniche intermedie tra il termoindurente e il termoplastico. Pham et al. hanno trovato che la durezza di una resina epossidica può essere migliorata utilizzando un filler termoplastico che presenta alta affinità con la resina termoindurente come butadiene e suoi copolimeri con acrilonitrile [16]. Più recentemente, Ollier et al. hanno dimostrato che la presenza di un materiale termoplastico, ad esempio policaprolattone, all'interno di un estere vinilico termoindurente, può migliorare la durezza, la rigidità e la frattura del composito [17]. Altri materiali compositi a base di resina polisilossaniche sono stati recentemente studiati [18] [19].

Questi risultati incoraggianti circa la miscelazione di termoplastici e termoindurenti, nonché la necessità di trovare una strada semplice per la deposizione delle polveri di PEEK sul metallo hanno quindi ispirato questo lavoro. Le polveri di PEEK sono state disperse all'interno di una matrice termoindurente, ovvero un una resina ibrida polisilossanica con una parte organica di polisilossano e una inorganica costituita da gruppi metili e fenili (MPP). Queste resine MPP vantano un'elevata affinità con la maggior parte dei metalli per la formazione di legami covalenti ottenuti dalle reazioni di idrolisi e condensazione [20] [21] [22]. Pertanto, le resine MPP garantiscono una più forte adesione del composito PEEK-MPP con il substrato metallico. Inoltre, l'elevata affinità chimica di MPP e PEEK, data della presenza di gruppi fenilici sulle catene laterali dello scheletro polisilossanico, dovrebbe garantire un forte interazione tra i due materiali, anche senza la comparsa di legami covalenti. Il raggiungimento di un composito PEEK-MPP dovrebbe quindi consentire di progettare un nuovo materiale, le cui proprietà sono un compromesso tra: affinità su metallo, elevata inerzia chimica e durezza, unita ad ottima resistenza termica, all'usura e all'abrasione. A questo proposito, è stata studiata la produzione di rivestimenti a base di resina Metil Fenil Polisilossanica single e multi-strato rinforzati con (polietere etere chetone) PEEK. Le particelle di PEEK (~ 80 micron diametro) sono state disperse nella resina termoindurente. E' stato poi valutato l'effetto dei parametri di processo e di cura sull'aspetto visivo, le caratteristiche morfologiche e la risposta meccanica dei rivestimenti. Risultati sperimentali dimostrano che la cura di MPP potrebbe promuovere

la creazione di un materiale composito molto duro e resistente, ben adeso al metallo e in grado di trattenere efficacemente la fase PEEK di rinforzo. I materiali compositi si sono mostrati estremamente interessanti in termini di proprietà termiche e meccaniche, soprattutto quando testati in condizioni di esercizio severe.

6.4.2 Piano di sperimentale

Per valutare le proprietà della resina fenil metil polisilossanica, e il contributo del filler termoplastico sono stati presi in esame tre tipologie di rivestimenti. L'analisi delle prestazioni della resina tal quale ha richiesto la realizzazione di un rivestimento costituito da sola resina per tutte le temperature di cura prefissate. Il secondo scenario oggetto di studio è stato costituito dalla resina addizionata al filler termoplastico. Infine, considerata la dimensione del filler utilizzato, si è deciso di inserire un ulteriore scenario sperimentale, costituito da un sistema di due strati: il primo di resina termoindurente e PEEK, ed il secondo di sola resina. La scelta di studiare un sistema doppio layer deriva dalla necessità di realizzare un rivestimento che abbinasse alla funzionalità protettiva quella decorativa, che nello scenario resina con PEEK potrebbe essere compromesso a causa delle notevoli dimensioni del filler. Per ogni tipologia di rivestimento sono state studiate quattro temperature di cura, che sono state scelte in funzione delle caratteristiche termiche del filler e di quelle della matrice. Nella tabella 6.7 sono riassunti gli scenari oggetto della seguente sperimentazione.

Nome del campione	Tipologia rivestimento	Spessore (μm)	T ($^{\circ}\text{C}$)
R250	Resina	50 \pm 10	250
R300	Resina	50 \pm 10	300
R350	Resina	50 \pm 10	350
R400	Resina	50 \pm 10	400
P250	Resina + PEEK	110 \pm 10	250

P300	Resina + PEEK	110±10	300
P350	Resina + PEEK	110±10	350
P400	Resina + PEEK	110±10	400
T250	Resina + PEEK + topcoat	110±10	250
T300	Resina+ PEEK + topcoat	110±10	300
T350	Resina + PEEK + topcoat	110±10	350
T400	Resina + PEEK + topcoat	110±10	400

Tabella 6.7: riassunto degli scenari sperimentali

6.4.3 Preparazione del substrato

Il processo di preparazione della superficie da verniciare è stato eseguito mediante una serie di step sperimentali; partendo dalla preparazione delle formulazioni si è proceduto con la preparazione dei campioni. Prima della fase di deposizione delle soluzioni liquide (resina e resina+PEEK) i campioni sono stati sottoposti ad una serie di pretrattamenti superficiali. I supporti rettangolari metallici sono stati sottoposti ad un pretrattamento di tipo meccanico ed a un successivo pretrattamento chimico. Una prima operazione di rimozione meccanica dei contaminanti superficiali è stata eseguita mediante un'operazione di lappatura. Lo scopo del pretrattamento è stato quello di eliminare gli ossidi della superficie metallica mediante asportazione meccanica causata dall'utilizzo di opportune carta abrasiva (P80). In questo modo è possibile andare a depositare il rivestimento protettivo direttamente sul substrato metallico, migliorando così il livello di adesione del rivestimento sul substrato.

Al termine del processo di lappatura i campioni sono stati opportunamente lavati con acetone, in modo da rimuovere eventuali tracce di polvere presenti sul substrato metallico dovute al pretrattamento meccanico. Successivamente i campioni sono stati sottoposti ad pretrattamento chimico per mezzo di una soluzione basica. La realizzazione del pretrattamento chimico è stato costituito da tre step sperimentali:

1. immersione del campione per 1 minuto in una soluzione basica a 70 °C a base di idrossido di sodio e fosfato di sodio;
2. rimozione dell'eccesso di soluzione mediante immersione acqua demineralizzata;
3. asciugatura del campione in forno convettivo.

Come ben noto, le prestazioni meccaniche erogate da un rivestimento dipendono fortemente dallo spessore del coating depositato. Per tale ragione è stato necessario misurare i campioni da studiare prima e dopo la deposizione del rivestimento. A tale scopo sono stati presi sui campioni quattro ben specifici punti, opportunamente distanziati tra loro, a partire da un'estremità del supporto rettangolare metallico. I valori dello spessore di tali punti sono stati acquisiti prima e dopo la deposizione del rivestimento in modo tale da poter valutare, per differenza, lo spessore di coating depositato sul substrato. Lo strumento utilizzato per il monitoraggio degli spessori è stato un palmer digitale della Mitutoyo della serie 293 MDC-MX. È uno strumento micrometrico, che presenta sul corpo un indicatore elettronico digitale che rileva lo spostamento dell'asta di misurazione.

6.4.4 Verniciatura dei campioni

Al termine della preparazione della miscela e del pretrattamento del substrato si è proceduto alla fase di deposizione delle soluzioni liquide. La deposizione del rivestimento è stata eseguita con tecnica spray, utilizzando un mini aerografo della "Asturo MEC" modello ES/RV. Per il processo di deposizione è stata utilizzata una pressione di alimentazione dell'aria di 2 bar e un ugello di diametro 0,7 mm.

6.4.5 Il processo di cura

Dopo la fase di deposizione del rivestimento i campioni hanno subito un processo di cura termica. Come già illustrato nella sezione riguardante gli scenari oggetto di studio il range

di temperatura utilizzato è stato da 250 a 400 °C con incrementi di 50 °C. Per facilitare l'evaporazione del solvente dalla soluzione liquida ed evitare l'insorgenza di porosità dovute ai gas di reazione del coating il processo di cura termica è stato preceduto da una fase di fuori polvere. Si tratta di una pratica piuttosto comune nella realizzazione dei rivestimenti, utilizzata per favorire i processi di degasaggio, che se non completi possono causare numerose porosità all'interno del rivestimento, provocando prematuri collassi del coating e compromettendo la finitura estetica. Nel caso in esame, prima del processo di cura termica i rivestimenti, ancora allo stato liquido, sono stati sottoposti ad una fase di fuori-polvere di 30 minuti a 60 °C. Nel caso del doppio strato il rivestimento ha subito un unico processo di cura termica, in modo da poter comparare i risultati ottenuti con quelli degli altri scenari. Tuttavia per favorire il fenomeno del degasaggio prima della deposizione del secondo strato di rivestimento il campione è stato sottoposto ad una fase di fuori polvere analoga a quella dei campioni singolo strato. Un analogo processo di fuori polvere è stato eseguito anche dopo la deposizione del secondo layer. La dinamica di evacuazione dei gas all'interno del coating è legata alla reologia del coating stesso. Infatti durante le prime fasi della cura termica la densità del coating subisce una forte diminuzione, dando tempo ai gas di reazione di fluire attraverso lo spessore del coating ed evitando la formazione di porosità. Se il processo di cura avviene a temperatura troppo elevata l'evacuazione dei gas diventa più difficile. In questo caso lo strato più esterno del coating, essendo il primo a reticolare, forma una pellicola dura ed impermeabile al passaggio dei gas, bloccando così la diffusione di questi ultimi verso l'esterno. Ne consegue che il rivestimento può presentare porosità all'interno del suo spessore, oppure crateri superficiali dovuti al passaggio del gas in superficie, che durante l'attraversamento dello strato esterno di coating finiscono per danneggiarlo irrimediabilmente. Alla luce di quanto detto risulta evidente che i processi di cura che utilizzano temperature di reticolazione molto alte, quali quelle utilizzate per la realizzazione dei campioni oggetto di studio, devono necessariamente essere abbinati a processi di fuori polvere a temperatura ambiente o a blande temperature.

6.4.6 Caratterizzazione dei rivestimenti

La caratterizzazione meccanica e termica degli scenari oggetto di studio è stata condotta utilizzando i macchinari riportati nella sezione relativa ai metodi. Di seguito viene riportata una tabella con i parametri di prova utilizzati nella seguente caratterizzazione.

Mappe 3D			Area scansionata 16 mm ²		Risoluzione 2 µm	
Analisi profilometrica			Area scansionata 10 mm ²		Risoluzione 2 µm	
Calorimetria scansione differenziale	a	Intervallo temperatura 450 °C	di 30- C/min	Tasso scansione 5° C/min	di 5°	
Analisi FT-IR		Spettro acquisizione 4000- 600 cm ⁻¹	di Risoluzione cm ⁻¹		2	
Scratch test		Punta 800 µm	Rockwell	Velocità 0,1-1-5- 25-100 mm/min	Carico 0,1- 30 N	Lunghezza traccia 3mm
Scratch test		Punta 800 µm	Rockwell	Velocità mm/min	1 20 N	Carico Lunghezza traccia 2mm
Test di usura		Distanza 100-250 m	5-10-25-	Frequenza 3 Hz	Carico 2 N	
Test di resistenza chimica ad immersione					Soluzioni aggressive: HCl 5% NaOH 5%	
Voltammetria lineare		Velocità scansione 4 mV/s	di	Potenziale max pari a 4000 mV		

Tabella 6.8: parametri utilizzati per l'esecuzione delle prove di caratterizzazione

6.4.7 Analisi termica del PEEK e scelta delle temperature di cura [23-25]

La figura 6.50 mostra i risultati sperimentali dell'analisi DSC delle particelle di PEEK. Lo scopo del seguente studio è valutare la degradazione termica del PEEK a seguito del trattamento termico ad alta temperatura in modo da scegliere le temperature più idonee al processo di cura.

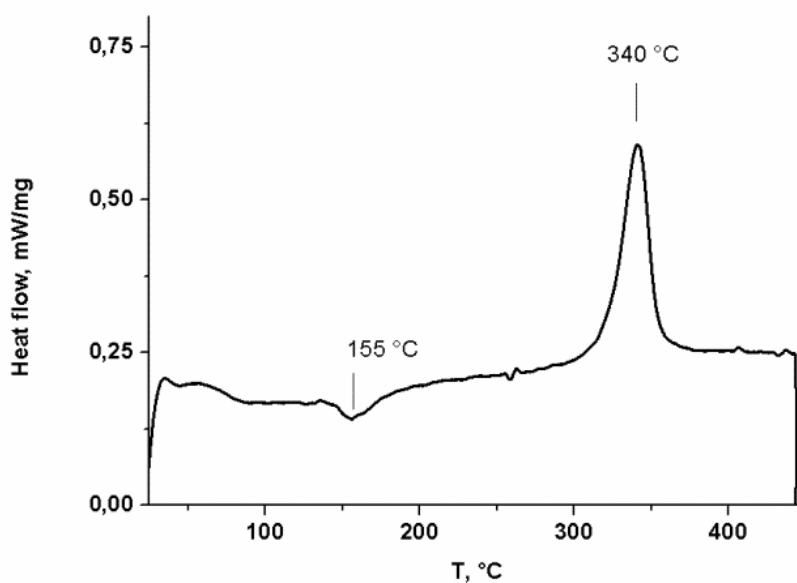


Figura 6.50: andamento del flusso di calore in funzione della temperatura

Come già illustrato in letteratura [23] il PEEK presenta una Tg (temperatura di transizione vetrosa) in corrispondenza dei 145 °C, mentre il suo picco di cristallizzazione si attesta in corrispondenza dei 155°C. A 340 °C l'analisi termica ad DSC presenta un picco di calore endotermico, attribuibile alla degradazione dei legami chimici e quindi alla fusione del polimero termoplastico. Alla luce del risultato sopra esposto sono state scelte quattro differenti temperature di cura (250, 300, 350 e 400 °C) per la realizzazione dei campioni. La scelta di tali temperature è stata suggerita dai risultati mostrati nell'analisi DSC del PEEK, che presenta una temperatura di melting in corrispondenza dei 340 °C. Sono state quindi prese in esame due temperature inferiori alla temperatura di fusione del polimero

(T_m) e due temperature maggiori della T_m . Nel primo caso si suppone che il PEEK all'interno della matrice termoindurente agisca come da filler, andando a rappresentare una fase separata rispetto a quella della matrice, e contribuendo a migliorarne le prestazioni chimico-meccaniche. Nel secondo caso l'idea è quella di portare a fusione il PEEK in modo che esso si colleghi intimamente alla resina e si vada a formare un'interfase costituita dai due polimeri [24]. In entrambi i casi analizzati si tratterebbe di un rivestimento del tutto innovativo. Infatti, la scelta di un veicolo di deposizione del PEEK (resina fenil-metil-polisilossanica), quale una dispersione liquida di resina attraverso una comune e semplice metodologia di deposizione spray, non è mai stata studiata fino ad ora. La fase di progettazione del rivestimento è stata seguita da una fase di ottimizzazione dei parametri di processo quali spessori dei rivestimenti, fattore di diluizione e tipologia di solventi utilizzati. Come già illustrato in precedenza gli spessori dei rivestimenti oggetto di studio sono, nel caso del campione costituito da sola resina 50 μm , mentre nei casi in cui è stato utilizzato il PEEK 120 μm . La figura 6.51 riporta le immagini della superficie dei campioni al termine del processo di cura. Come si nota dall'immagine la temperatura di cura più alta (400 °C) causa l'infrangimento del rivestimento e la formazioni di numerose fratture.

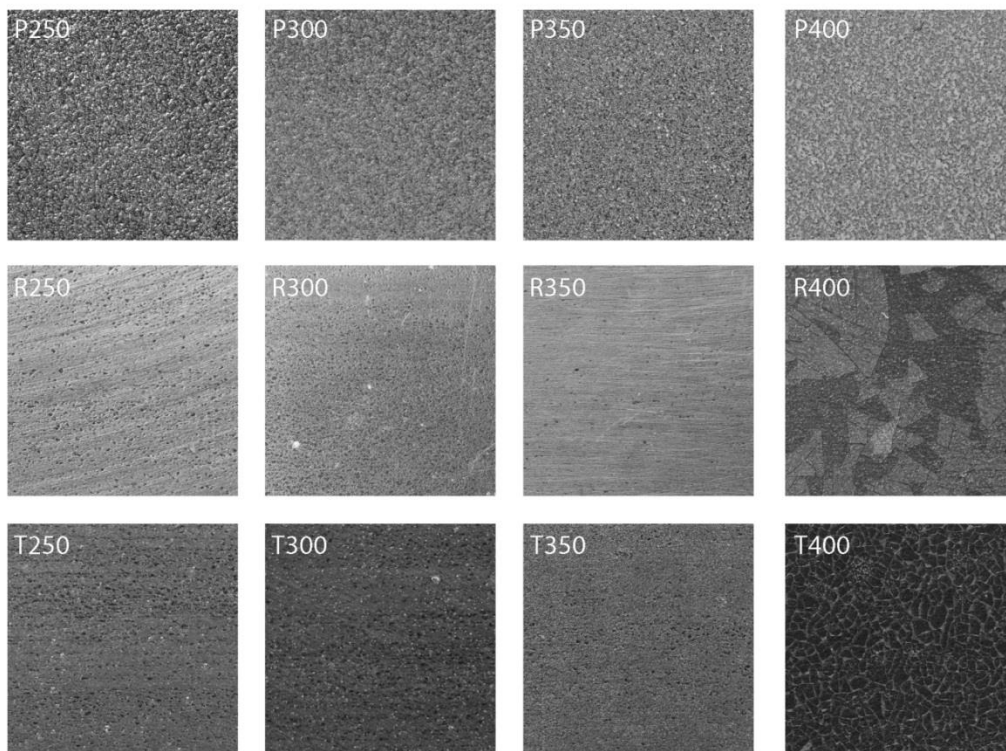


Figura 6.51: immagine dei campioni

Il fenomeno è attribuito al meccanismo di mineralizzazione che coinvolge la struttura organica delle resine ibride. Infatti nella maggior parte delle resine polisilossaniche l'alta temperatura può portare alla mineralizzazione della resina. L'elevata temperatura può causare la parziale degradazione della frazione organica della resina, lasciando delle vacanze sulla catena inorganica; a seguito di ciò, lo scheletro polisilossanico è libero di formare molti più legami Si-O-Si, rispetto a quelli che avrebbe formato rispetto alla sua struttura iniziale, aumentando così il comportamento vetroso del materiale [25].

6.4.8 Caratterizzazione della struttura chimica dei rivestimenti [26-30]

La risposta del PEEK ai trattamenti termici necessari per la realizzazione dei vari scenari è stata studiata mediante spettroscopia IR. In figura 6.52 vengono riportati gli spettri relativi a campioni di PEEK sottoposti a diverse temperature di cura.

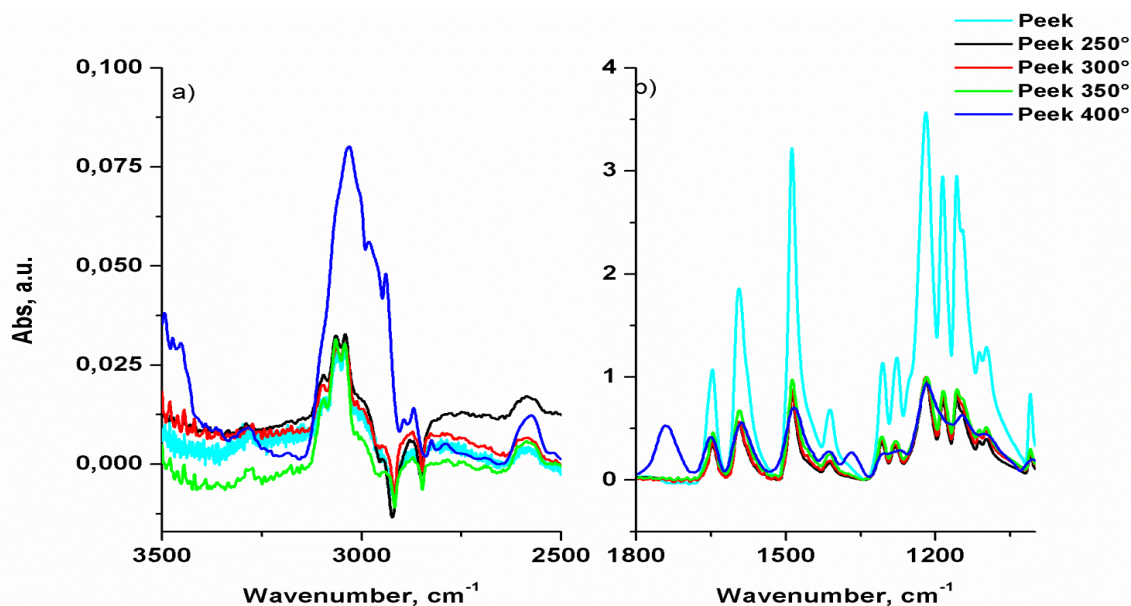


Figura 6.52: FT-IR del polimero PEEK a temperatura ambiente e dopo il ciclo di riscaldamento

Come si vede dall'immagine 6.52 il profilo dello spettro eseguito sul PEEK privo di trattamento termico segue l'andamento descritto e riportato in letteratura [26] [27]. Dall'analisi del grafico è possibile riconoscere i gruppi funzionali caratteristici: le vibrazioni dei gruppi C-H aromatici tra $3100-2900\text{ cm}^{-1}$, lo stretching del gruppo carbonile a 1651 cm^{-1} , oltre alle vibrazioni nella zona della finger print: $1593, 1485, 1410\text{ cm}^{-1}$, ed alla deformazione del piano dei legami aromatici C-H presenti come un tripletto con assorbimenti a $1215, 1183\text{ ed }1150\text{ cm}^{-1}$. Si trova inoltre molto ben visibile, a 925 cm^{-1} , la banda relativa al diphenyl ketone.

Analizzando lo spettro del PEEK sottoposto a trattamento termico con le temperature di $250, 300\text{ e }350\text{ °C}$ non si riscontrano sostanziali differenze rispetto al campione privo di

trattamento termico. Quest'ultimo a 400 °C determina invece una variazione significativa dello spettro IR. In corrispondenza dei 1740 cm^{-1} e di 1366 cm^{-1} vi è la comparsa di un nuovo picco (Figura 6.52). Il primo picco è relativo alla formazione di nuovi gruppi carbonilici che evidenziano la degradazione del polimero. Il meccanismo di formazione dei nuovi gruppi deriva infatti dalla rottura dei legami tra carboni e carbonio α a seguito della reazione di questi, in forma radicalica, con l'ossigeno presente nell'aria [28]. Il secondo picco (1366 cm^{-1}) è anch'esso rappresentativo della degradazione del polimero ed è legato alla formazione di strutture di tipo estere. La degradazione dei legami proprio in corrispondenza del carbonile potrebbe portare infatti ad una ricombinazione di questo con molecole di tipo organico. Ai fenomeni di degradazione del polimero si affianca inoltre la diminuzione sostanziale della frazione cristallina, manifestata dallo spettro IR con la coalescenza dei doppietti presenti nella zona della finger print quali 1305-1276 e 1109-1097 cm^{-1} .

L'analisi IR è stata eseguita anche sui coating realizzati nelle condizioni ottimizzate per i vari scenari. Per l'esecuzione della prova i rivestimenti sono stati realizzati come free standing film, e sono stati poi analizzati con la tecnica ATR. La figura 6.53 riporta gli spettri dello scenario sola resina per differenti valori di lunghezza d'onda. Analizzando il grafico è possibile osservare attorno a 3000 cm^{-1} il sistema di bande relative alla vibrazione di stretching dei legami aromatici H-C; inoltre, spostandoci verso lunghezze d'onda più basse (2000-1600 cm^{-1}) si può osservare il sistema di bande relativo alle vibrazioni di over-tone dello stesso legame, sovrapposto alle vibrazioni di stretching dei legami C=C che interessano la zona tra 1600-1450 cm^{-1} [29].

L'assorbimento 1273 cm^{-1} (Figura 6.53) è dovuto al legame C-H dei gruppi metilici attaccati direttamente su un atomo silicio; a lunghezze d'onda più basse (zona 1150-943 cm^{-1}) si osservano tutte le vibrazioni dello scheletro Si-O-Si;. Inoltre, l'assorbimento a 1080 cm^{-1} è relativo alla formazione di legami Si-O-Si derivanti dalla condensazione di gruppi Si-OH. In corrispondenza di 912 cm^{-1} si può osservare un'altra banda di assorbimento dovuta al moto di stretching dei gruppi Si-OH [30.] L'aumento della temperatura di cura causa la mineralizzazione del rivestimento; gli spettri IR mostrano

infatti per temperatura maggiore dei 300 °C la scomparsa di segnali relativi alle vibrazioni di stretching tipiche degli anelli benzenici (sistema di bande vibrazionali nella zona a cavallo di 3000 cm⁻¹ e vibrazioni di stretching C=C tra 1600-1450 cm⁻¹) ed un aumento dell'assorbimento dovuto alla condensazione dei legami Si-OH nell'intervallo 1111-1057 cm⁻¹ per la temperatura di cura superiore 350 °C.

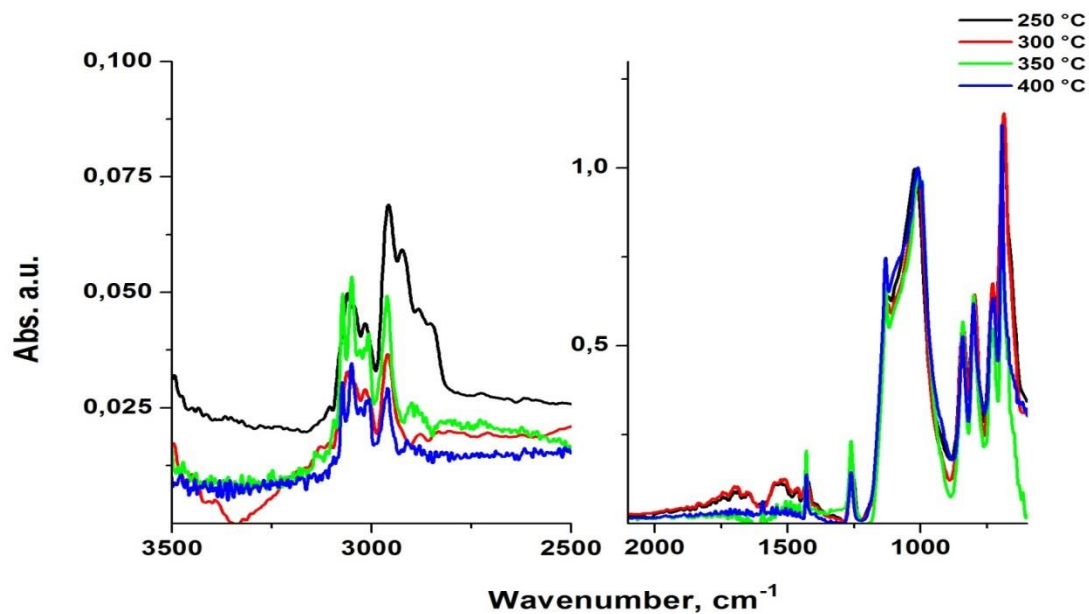


Figura 6.53: FT-IR della resina fenil-metil-polisilossanica dopo il ciclo termico

Infine sono stati analizzati gli spettri IR dei rivestimenti compositi resina+PEEK e sono stati confrontati con quelli della sola resina, in modo da valutare le possibili interazioni chimiche tra filler e matrice. In figura 6.54 sono riportati di assorbimento per le temperature di 250 e 400 °C.

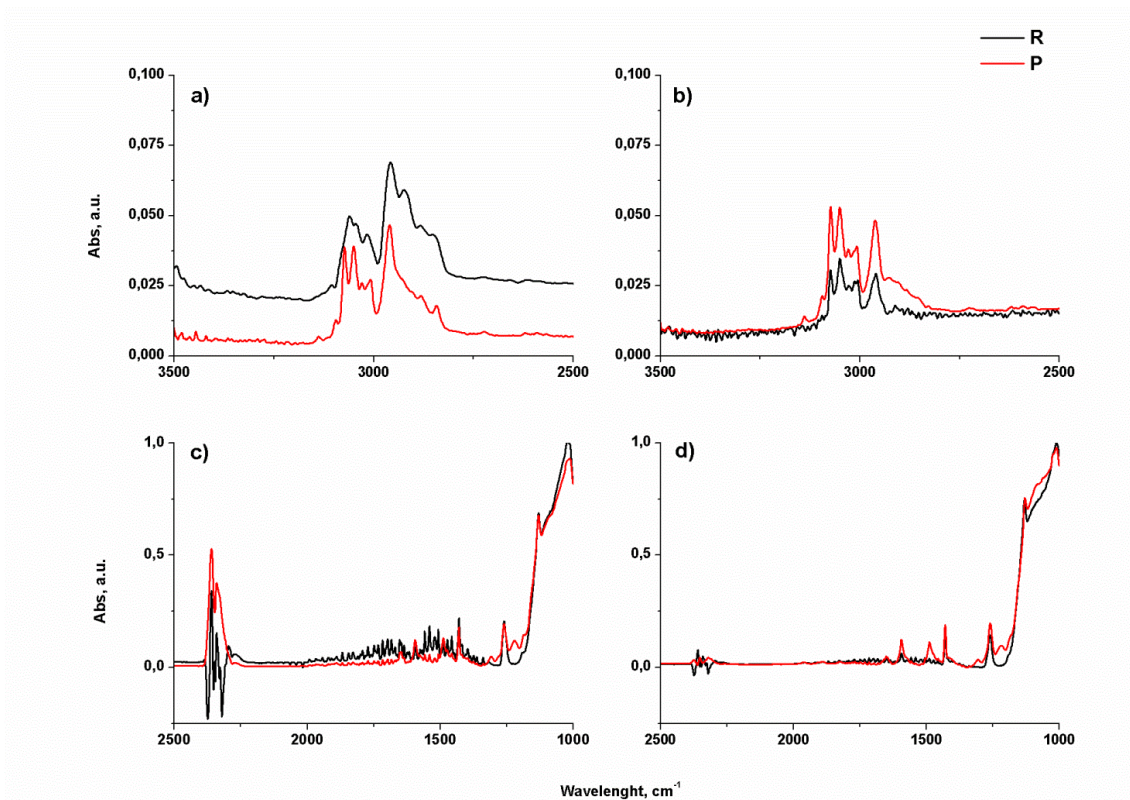


Figura 6.54: spettri FT-IR degli scenari R250 e P250 alle temperature di 200 e 400°C. a) c) 250; b) d) 400 °C.

Dall'osservazione dei grafici si nota che lo spettro della resina con PEEK non mostra la presenza di bande che potrebbero far pensare alla formazione di legami chimici tra resina e filler. Anche per la temperatura di cura più elevata (400 °C) i picchi dello spettro sono attribuibili alla presenza della sola resina o all'aggiunta del filler. Per tale ragione è possibile affermare che le interazioni tra il filler termoplastico e la resina termoindurente avvengono solo in virtù della comune presenza dei gruppi fenilici, presenti sia sulle catene laterali dello scheletro silossanico che sul PEEK.

6.4.9 Analisi morfologica [24, 31]

Sono state registrate le immagini SEM della superficie degli scenari presi in esame nel presente studio. La funzionalità dei rivestimenti è infatti fortemente legata alla realizzazione di uno strato continuo, compatto ed accettabile; inoltre nella maggior parte delle applicazioni di utilizzo dei rivestimenti protettivi allo scopo funzionale si aggiunge quello decorativo, motivo per il quale l'analisi morfologia intende valutare anche le caratteristiche estetiche del coating. La figura 6.55 mostra le morfologie SEM degli scenari esaminati.

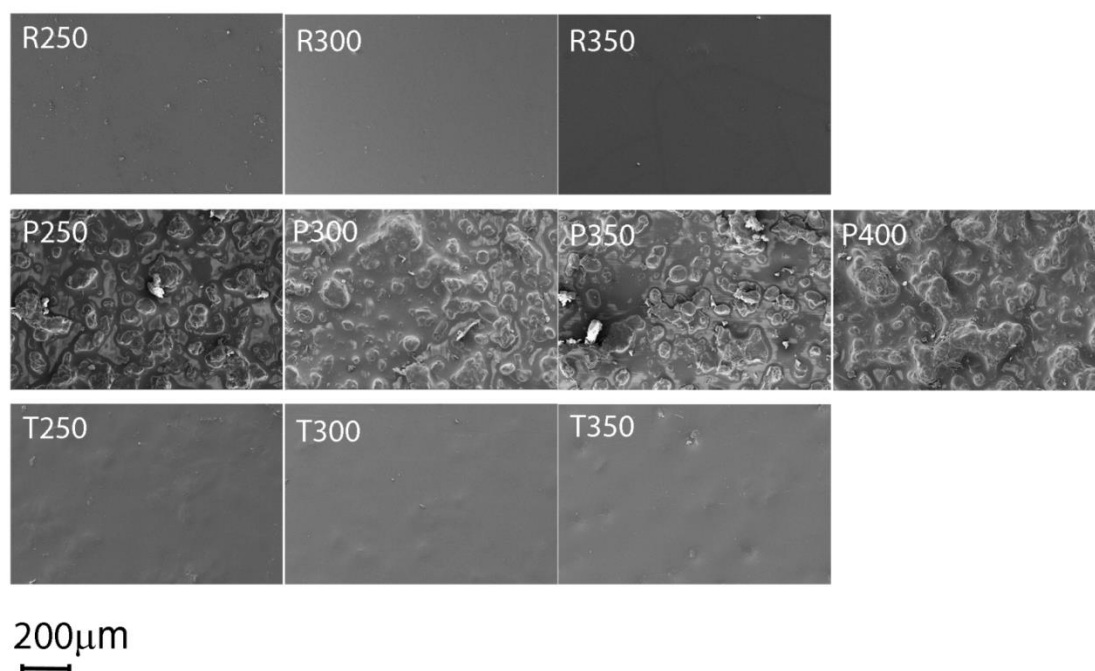


Figura 6.55: morfologie SEM dei diversi scenari resina fenil metil silossanica con PEEK

L'osservazione delle immagini relative alla superficie degli scenari di riferimento, costituiti da sola resina, mostra un'elevata capacità di quest'ultima di aderire in maniera continua ed omogenea al substrato metallico, grazie all'elevata affinità delle resine polisilossaniche per i supporti metallici. La resina fenil-metil-polisilossanica è in grado di reagire con la

superficie del substrato metallico formando con essa legami covalenti a seguito di una reazione di idrolisi e condensazione. Inoltre l'ottimizzazione dei componenti della miscela (fattore di diluizione) ha permesso il corretto livellamento del rivestimento evitando così la formazione di difetti superficiali. Per gli scenari R250 e R300 la morfologia del rivestimento non sembra dipendere dalla temperatura di cura, in quanto per queste temperature il rivestimento si presenta omogeneo, continuo e privo di difetti superficiali. Osservando la morfologia del caso R350 si nota invece la presenza di numerose fratture sul rivestimento. Sebbene il coating rimanga ancora adeso al substrato, a differenza di quanto visto per il caso R400, la temperatura di cura infragilisce la struttura della resina causando la comparsa di un fenomeno di cracking. L'introduzione del PEEK all'interno della resina influenza notevolmente la morfologia del coating risultante; infatti nel caso "resina + PEEK" la superficie è caratterizzata da una morfologia superficiale estremamente corrugata, in cui è chiaramente visibile il profilo delle particelle di polimero termoplastico disperse all'interno della matrice termoindurente [31]. Inoltre dall'osservazione dei dettagli dell'immagine, ed in particolare della colorazione assunta dalla superficie delle particelle e dal loro immediato intorno, si nota che il polimero silossanico tende ad accumularsi sulle particelle di PEEK, le quali risultano interamente ricoperte di resina per via all'elevata affinità tra i due materiali attribuibile alla comune presenza di gruppi fenilici. L'elevata affinità tra i due polimeri in esame impedisce una corretta ricopertura del substrato metallico che, pur essendo estremamente affine allo scheletro polisilossanico, non riesce a competere con l'affinità che intercorre tra PEEK e resina. Per tale ragione nello scenario resina+PEEK la temperatura di cura gioca un ruolo fondamentale nella morfologia del substrato finale, influenzando fortemente il comportamento della resina polisilossanica e ancor di più del polimero termoplastico. Si può infatti osservare che la temperatura di cura più elevate, 400 °C, permette una migliore coalescenza delle singole particelle di PEEK, le quali, livellandosi in maniera più efficiente sul piano del metallo, riducono drasticamente le discontinuità nel rivestimento. Al contrario di altri trattamenti termici, la temperatura di cura della resina non ha tuttavia lo scopo di ottenere uno strato continuo ed omogeneo di PEEK, ma è mirata ad inglobare in maniera più efficiente il filler termoplastico all'interno della resina termoindurente con

la formazione di un'interfase [24] e l'aumento della tenacità del rivestimento che, in virtù della presenza della parte organica, potrebbe causare a temperature di cura elevate una mineralizzazione troppo spinta. L'estrema reticolazione della resina termoindurente, impedisce infatti il completamento del processo di levelling delle particelle che restano bloccate all'interno della rete polimerica in via di solidificazione, causando nel contempo la formazione di agglomerati piuttosto voluminosi.

I campioni ottenuti mediante la terza modalità di deposizione presentano una morfologia drasticamente diversa rispetto a quella della "resina + PEEK". Nel caso in esame la procedura di realizzazione del rivestimento prevede l'applicazione di uno strato sigillante (top coat) costituito da sola resina. La presenza del top-coat, è sufficiente a livellare gli spazi e le discontinuità che intercorrono tra le diverse particelle di filler, rendendo la morfologia superficiale molto più simile a quella dei campioni costituita da sola resina. Anche in questo caso il parametro temperatura non influenza la morfologia del sistema. Inoltre le possibili modifiche morfologiche dello strato resina+PEEK vengono coperte dallo strato più esterno di sola resina che riempie i numerosi avvallamenti della resina+PEEK livellando la superficie. A sostegno di questa ipotesi va l'osservazione dei parametri di rugosità, per cui l'andamento visibile di tali ondulazioni, peraltro trascurabili, non segue un andamento univoco con la temperatura.

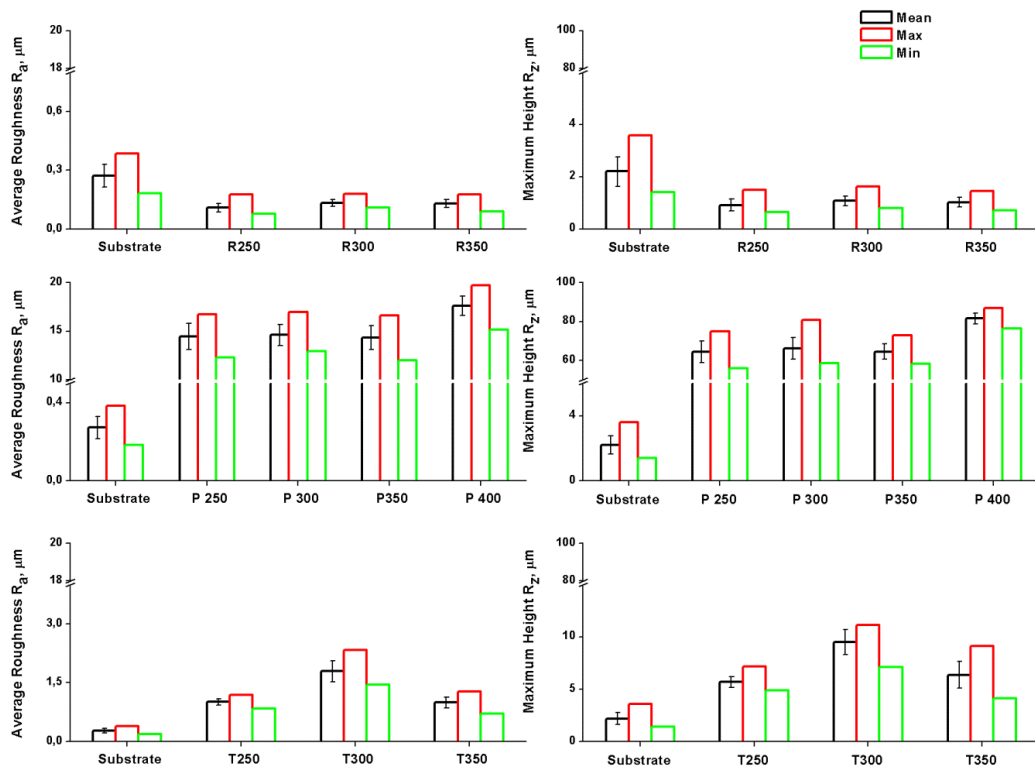


Figura 6.56: andamento dei parametri di rugosità R_a e R_z

In figura 6.57 sono riportate le immagini 3D della morfologia dei campioni.

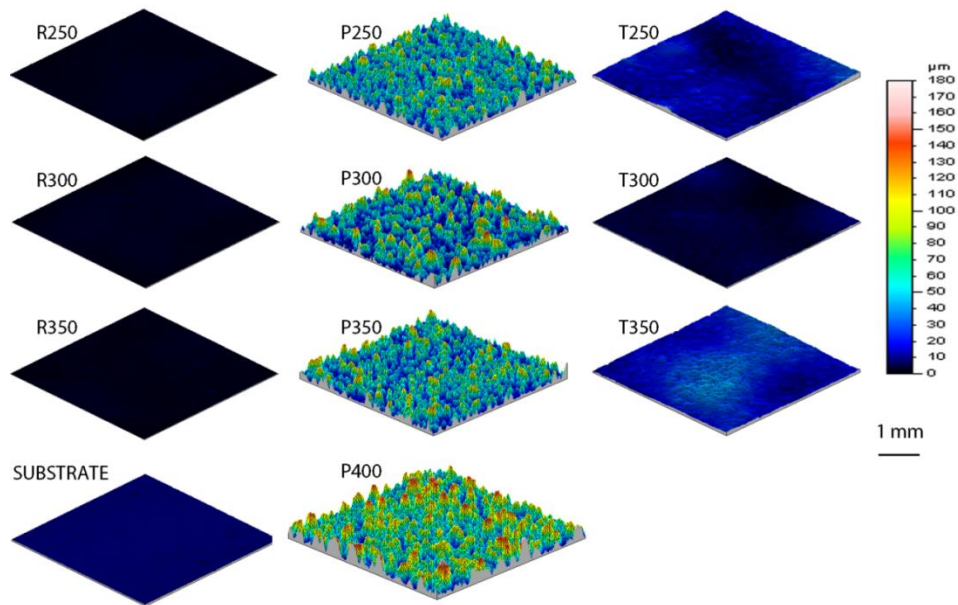


Figura 5.57: mappe 3D dei campioni esaminati

Osservando la colorazione delle mappe 3D è possibile osservare l'indipendenza della morfologia degli scenari resina e top coat dalla temperatura di cura. Quanto detto è vero anche per lo scenario resina+PEEK che mostra infatti una morfologia sostanzialmente identica per i tre rivestimenti realizzati con temperature comprese tra 250 °C e 350 °C. Solo il caso P400 mostra una colorazione leggermente più chiara dovuta alla presenza di agglomerati più voluminosi. Le osservazioni condotte finora si riflettono nell'andamento dei parametri di rugosità misurati. Il caso resina presenta valori di R_a pari a 0,1 µm ed un valore di R_z che oscilla tra 0,9 e 1,0 µm per tutte le temperature di cura, confermando così l'assoluta indipendenza della rugosità superficiale rispetto alla temperatura. Per le temperature di 250, 300 e 350 gli scenari "PEEK + resina" presentano valori di R_a attorno ai 14 µm (14, 4, 14,6, 14,38 µm per gli scenari P250, P300 e PR350 rispettivamente). Come già in precedenza detto solo il caso P400 risente dell'influenza della temperatura. L'aumento della temperatura di cura causa infatti la formazione di cluster di PEEK non completamente livellati che influenzano il valore di R_a , che aumenta fino al valore di 17,7 µm. L'aumento della rugosità, legato in primo luogo all'agglomerazione delle particelle di

PEEK, si riflette in maniera ancora più evidente nell'aumento della R_z . Questa, stabilita attorno a valori di circa 65 μm per le temperature più basse (64,4, 66,0, 65,5 μm per gli scenari P250, P300 e P350 rispettivamente), aumenta bruscamente ad un valore di 81,4 μm per il campione ottenuto a 400 °C. Per gli scenari con il top coat (tipo T) i valori di R_a si attestano intorno a 1, 0,5, ed 1 μm per T250, T300 e T350 rispettivamente. Tuttavia la variazione del parametro rugosità media sembra essere dovuta ad una variabilità del campione piuttosto che ad una dipendenza della morfologia dalla temperatura di cura. Quanto detto è avvalorato dal fatto che i parametri di rugosità dei singoli strati di cui è composto lo scenario top coat risultano indipendenti dal parametro temperatura.

6.4.10 Analisi meccanica [31-35]

Cross cutting Test

In figura 6.58 vengono riportate le immagini della superficie dei campioni sottoposta al cross cutting Test secondo la normativa ASTM D3359.

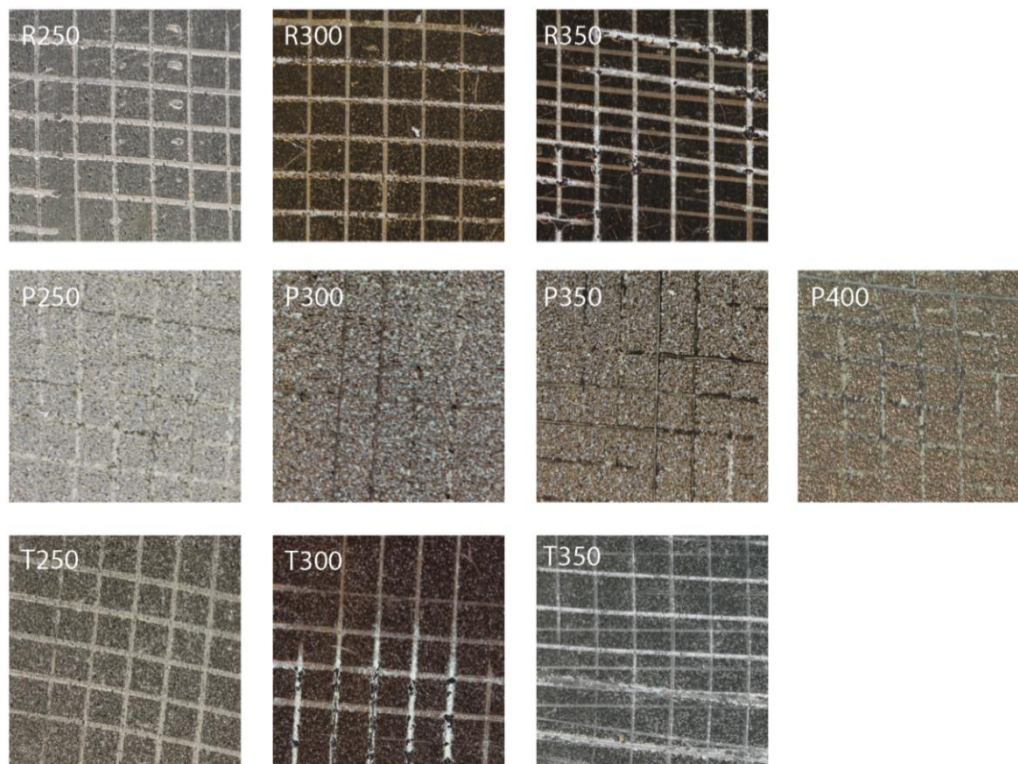


Figura 6.58: immagini dei campioni dopo il cross cutting test

Tutti i rivestimenti studiati appartengono alla classe 0, infatti come è possibile osservare dall'immagine 6.58 per nessuno dei campioni esaminati il test di adesione causa il distaccamento del coating, evidenziando così l'ottimo grado di affinità esistente tra il substrato metallico e la matrice silossanica. L'analisi dello stato dell'arte ha mostrato che l'adesione è uno dei maggiori problemi relativi all'utilizzo di rivestimenti in PEEK, e che per tale ragione è spesso necessario implementare all'interno del processo di deposizione flame spray un trattamento di pre o post riscaldamento [4]. Lo studio in esame ha quindi dimostrato l'efficacia di un sistema bifasico, che utilizza come veicolo di deposizione una resina fortemente affine al PEEK e allo stesso tempo al substrato metallico.

Scratch Test

Prove di scratch a carico progressivo

Per analizzare la resistenza a graffio dei rivestimenti sono state eseguite prove a carico progressivo (0-30 N) con indentatore Rockwell di diametro 800 μm . La figura 6.59 mostra le immagini SEM delle tracce residue lasciate sui rivestimenti dopo l'esecuzione delle prove di scratch.

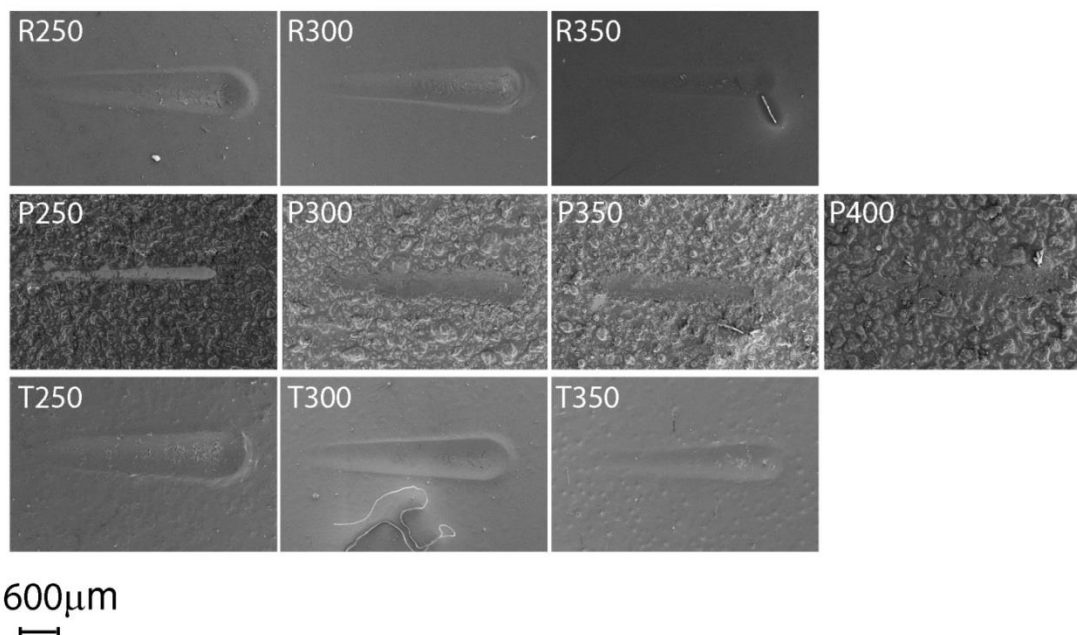


Figura 6.59: immagini SEM delle tracce di scratch in modalità carico progressivo (0-30 N) punta 800 μm

Le tracce presentano con una tipica forma a goccia con accumulo di materiale deformato lungo i bordi della traccia e in corrispondenza della zona finale, dove il carico presenta il suo massimo valore. Il materiale del coating evidenzia un comportamento di tipo duttile, che tuttavia è fortemente influenzato dalla temperatura di cura. Il caso resina reticolato a 250 $^{\circ}\text{C}$ (scenario R250) mostra in corrispondenza dei 18 N l'inizio del fenomeno di cracking; dal centro della traccia partono piccole cricche a forma di C disposte in direzione opposta a quella di avanzamento della punta. La tipologia di danno illustrata è nota come Tensile Cracking ed è tipica di un comportamento elasto-plastico del materiale [32]. Il danno è dovuto allo stress di trazione a cui è sottoposto il materiale alle spalle

dell'indentatore. Quando il valore dello stress di trazione all'interno del materiale supera il carico ultimo di rottura insorge nel polimero il fenomeno di cracking. Aumentando la temperatura di reticolazione (scenario R300) il materiale esibisce nuovamente un comportamento duttile, con il tipico profilo a goccia, ma minore accumulo di materiale deformato lungo i bordi della traccia. L'aumento della rigidità è dovuto alla maggiore temperatura adottata durante il processo di cura; tuttavia anche nel caso in esame in corrispondenza dei 18 N si può osservare la presenza di fenomeno di cracking, con meccanismo analogo a quanto visto per il caso R250. Un ulteriore aumento della temperatura gioca un ruolo positivo nella risposta a scratch, infatti la traccia residua del campione R 350 °C non mostra per alcun valore del carico la presenza di meccanismi di frattura. Inoltre il rivestimento esibisce una maggiore rigidità, presentando un profilo a goccia meno marcato, con minore quantità di materiale deformato lungo i bordi della traccia. Il comportamento esibito dalla resina al variare della temperatura di cura è legato al processo di mineralizzazione del materiale del coating (vale a dire ai processi di degradazione della frazione organica della resina polisilossanica) e ai fenomeni di idrolisi e condensazione che avvengono tra resina e substrato. L'aumento della temperatura di cura infatti causa la degradazione delle frazione organica della resina, vale a dire dei gruppi laterali organici, quali i fenili o i metili che si trovano sulla catena inorganica Si-C-Si, e che sono responsabili della flessibilità della struttura polimerica. Così lo scheletro inorganico risulta più snello e più pronto a reagire formando una struttura molecolare più densa e di conseguenza più rigida. Inoltre l'aumento della temperatura di cura favorisce inoltre i fenomeni di idrolisi e condensazione tra i gruppi idrossilici della resina e quelli del substrato metallico promuovendo così l'adesione interfacciale [33], e migliorando la capacità del coating di trasferire gli stress al substrato sottostante [33].

La figura 6.60 riporta i diagrammi della profondità di penetrazione e della profondità residua.

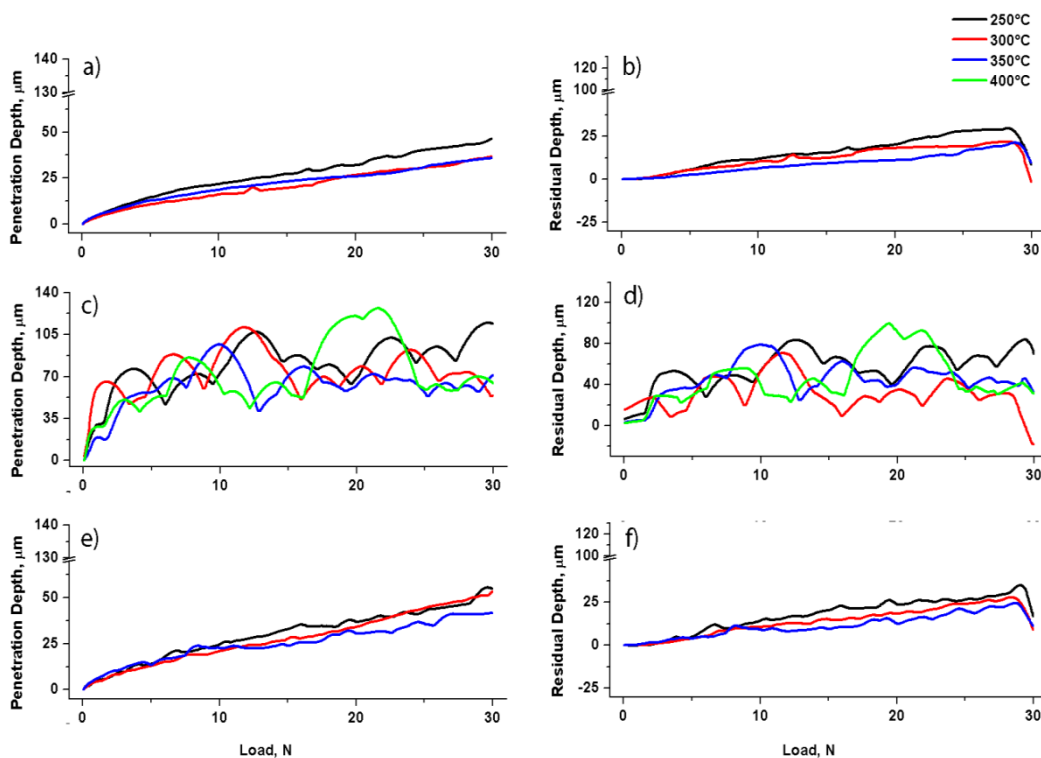


Figura 6.60: diagrammi della profondità di penetrazione e della profondità residua. a) b) scenario R; c) d) scenario P; e) f) scenario T

Gli andamenti della profondità di penetrazione confermano l'aumento di rigidità connesso all'aumento della temperatura di cura; infatti per il caso R250 la massima profondità di penetrazione è di 45 µm, contro i 35 µm dei casi R300 e R350.

Quando il polimero termoplastico viene aggiunto come agente di rinforzo le dinamiche di comportamento della resina metil-fenil-silossanica si modificano drasticamente.

Le immagini SEM del caso P sono riportate in figura 6.59. Come già visto durante l'analisi morfologica nello scenario P250, nonostante l'opportuna scelta della concentrazione di PEEK, che è piuttosto bassa per un filler non poroso (15 %) [31], la resina non è capace di coprire simultaneamente le particelle di PEEK e il substrato metallico, dando origine così a coating discontinuo e non omogeneo. Per tale ragione, la quantità di legante che tiene unite le particelle di PEEK al metallo è troppo poca per assicurare un buon livello di

adesione del coating , cosa che si traduce nella delaminazione del rivestimento durante la prova di scratch già per bassi valori del carico applicato. L'aumento della temperatura di cura migliora le caratteristiche estetiche e funzionali del coating permettendo di preservare la superficie metallica dal danno di scratch. I rivestimenti R 300 e R 350 mostrano un comportamento simile tra loro. Le tracce residue di tali campioni non presentano un vero e proprio meccanismo di danno, ma la presenza di un'elevata quantità di detriti disposta sui bordi della traccia. Il materiale del rivestimento, ed in particolar modo le particelle di PEEK che emergono dallo strato di resina, vengono schiacciate su se stesse per effetto del carico normale applicato dalla punta sul coating. Il miglior responso della risposta a scratch dei rivestimenti P300 e P350 é attribuibile esclusivamente ai fenomeni connessi con l'aumento della temperatura di cura già illustrati negli scenari resina, poiché la variazione del parametro temperatura di cura non sembra giocare alcun ruolo sul polimero termoplastico fino ai 350 °C, come già osservato nel paragrafo relativo alla caratterizzazione della struttura chimica. L'ulteriore aumento della temperatura di cura (caso P400) produce un conseguente miglioramento nella risposta a scratch ritardando l'inizio della deformazione plastica a carichi più elevati rispetto ai casi P300 e P350. Nel caso in esame l'aumento della performance a scratch è attribuibile al contributo simultaneo di resina e filler. L'elevato livello di mineralizzazione raggiunto durante il processo di cura, irrigidisce fortemente la resina, mentre l'elevata efficienza delle particelle di PEEK, che sono interessate da modifiche morfologiche, come dimostrano i diagrammi dei parametri di rugosità, genera un'elevata resistenza del sistema. La figura 6.60 riporta gli andamenti della profondità di penetrazione e della profondità residua per il caso PEEK; come si osserva da tali andamenti il profilo corrugato del rivestimento influenza i valori dei parametri di interesse (Pd e Rd) rendendo difficile fare considerazioni in merito alla rigidità del sistema e alla sua capacità di recuperare la deformazione subita durante la prova.

La prova di scratch è stata infine condotta sugli scenari doppio layer (scenario T), caratterizzati quindi dalla presenza di uno stato di top coat costituito da sola resina. Il caso del rivestimento di tipo T250 mostra un comportamento simile a quello osservato

per il rivestimento R250: In corrispondenza dei 17 N è possibile osservare la comparsa di piccole micro fratture localizzate all'interno di una piccola e ben localizzata area. Il meccanismo che porta alla formazione del danno è legato alla compressione del materiale legante del rivestimento che si trova davanti alla punta e alla contemporanea trazione del materiale alle sue spalle. L'aumento della temperatura di cura determina un aumento del grado di cross linking della resina e del suo livello di mineralizzazione aumentando così il grado di durezza della matrice, e generando l'aumento della prestazione globale del sistema. Ciò determina un ritardo nel fenomeno di frattura, che si presenta, per il rivestimento T300, intorno ai 20 N.

Un ulteriore aumento della temperatura di cura (caso T350) produce un ulteriore miglioramento della prestazione a scratch del rivestimento. La traccia corrispondente al caso in esame (Figura 6.59) non presenta il fenomeno di cracking per nessun valore del carico applicato, ma solo deformazione plastica. Questo conferma i risultati già trovati negli altri scenari rispetto all'effetto della temperatura di cura sulla risposta a scratch. L'irrigidimento causato dall'aumento della temperatura di cura è inoltre confermato dai tracciati della profondità di penetrazione, riportati in figura 6.60 e) e f). Per i campioni T250 e T 300 il valore massimo della profondità di penetrazione è di 50 μm , e raggiunge il valore di 35 μm per il caso T350.

Le considerazioni finora esposte permettono di affermare che il PEEK, già noto per le sue elevate proprietà di resistenza all'usura e di resistenza chimica [34], gioca un ruolo importante anche nella risposta allo scratch; in particolare l'aggiunta del polimero termoplastico all'interno della matrice polisilossanica aumenta le prestazioni della resina silossanica. Infatti, l'introduzione del PEEK all'interno della matrice silossanica, per via della sua capacità di resistere alle elevate temperature, genera un aumento della tenacità del rivestimento soprattutto alle alte temperature di cura, cosa difficilmente ottenibile con i più tradizionali filler termoplastici. Il caso P400 è esplicativo di quanto affermato. Infatti l'aumento della tenacità del rivestimento, dato dall'introduzione del filler, contribuisce all'aumento delle proprietà meccaniche del sistema matrice-filler, come è evidente dal minor danno riportato dagli scenari P.

Come si osserva dalle immagini SEM delle tracce di scratch i meccanismi di frattura esaminati nello scenario T sono solo di tipo coesivo; per tale ragione è possibile affermare che l'utilizzo di un'innovativa modalità di deposizione del PEEK, che utilizza come veicolo una resina molto affine ad esso, permette di risolvere il problema dell'adesione interfacciale resina/substrato, fortemente sentito nelle tradizionali modalità di applicazione del PEEK su substrati metallici.

Scratch test: prove a carico costante

Un'ulteriore analisi del comportamento a scratch è stata condotta sottoponendo il materiale dei rivestimenti a prove a carico costante. Lo scopo è stato quello di valutare la dipendenza del materiale dalla variazione della velocità di applicazione del carico, e quindi di valutare il suo comportamento visco-elastico.

Nella figura 6.61 sono mostrate le immagini SEM delle tracce a carico costante per le velocità di 0,2 e 100 mm/min, inoltre sono stati calcolati i valori della scartch hardness H_s per tutte le velocità di prova studiate (Figura 6.62).

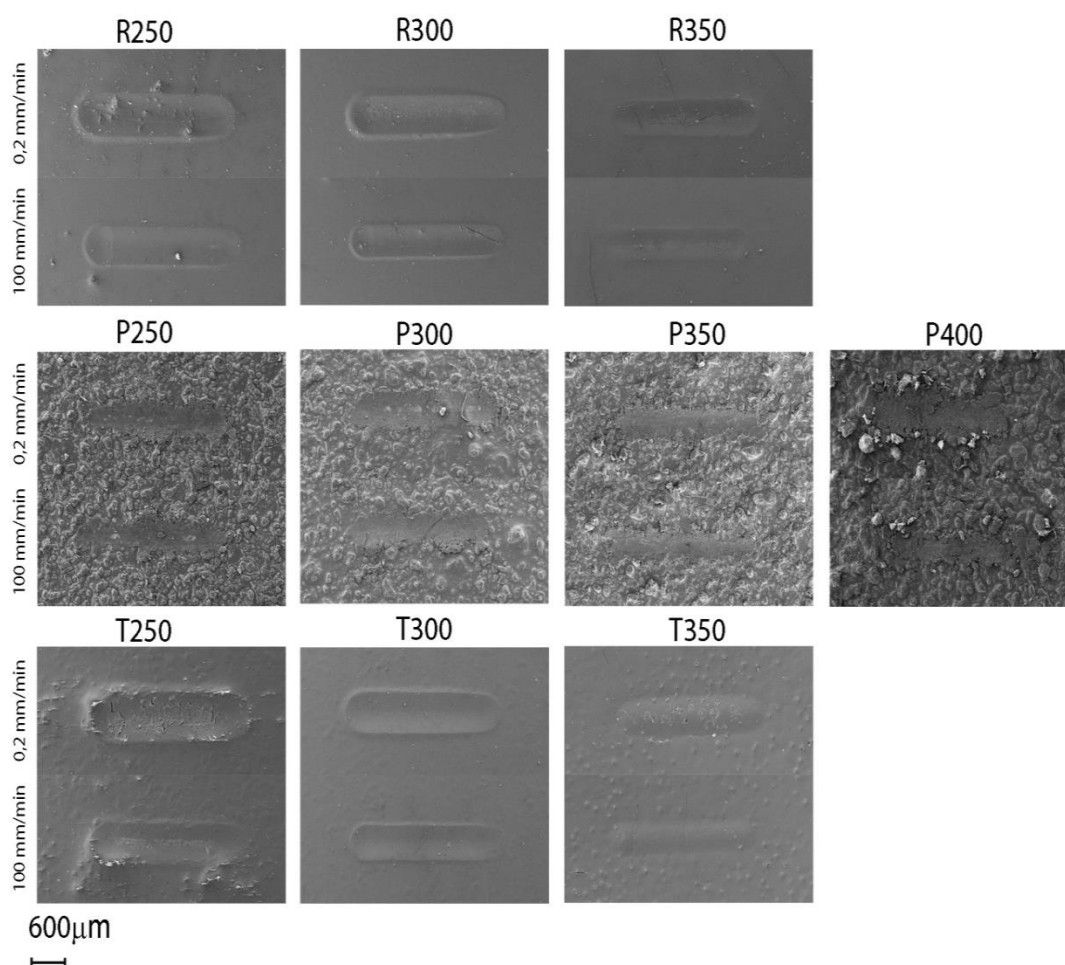


Figura 6.61: immagini SEM della tracce residue di scratch a carico costante

Le immagini SEM dei campioni R e T mostrano una marcata differenza del comportamento a scratch al variare della velocità di applicazione del carico per tutte le temperature di cura studiate, evidenziando così la transizione dallo stato rigido-solido a quello liquido-viscoso che subisce il materiale quando viene sottoposto ad una prova più severa (0,2 mm/min). L'osservazione delle tracce residue del caso resina+PEEK non permette di fare analoghe considerazioni a causa della morfologia della superficie del rivestimento.

La figura 6.62 riporta i valori della Scratch Hardness, che dipendono fortemente dipendente dalla velocità di applicazione del carico [35].

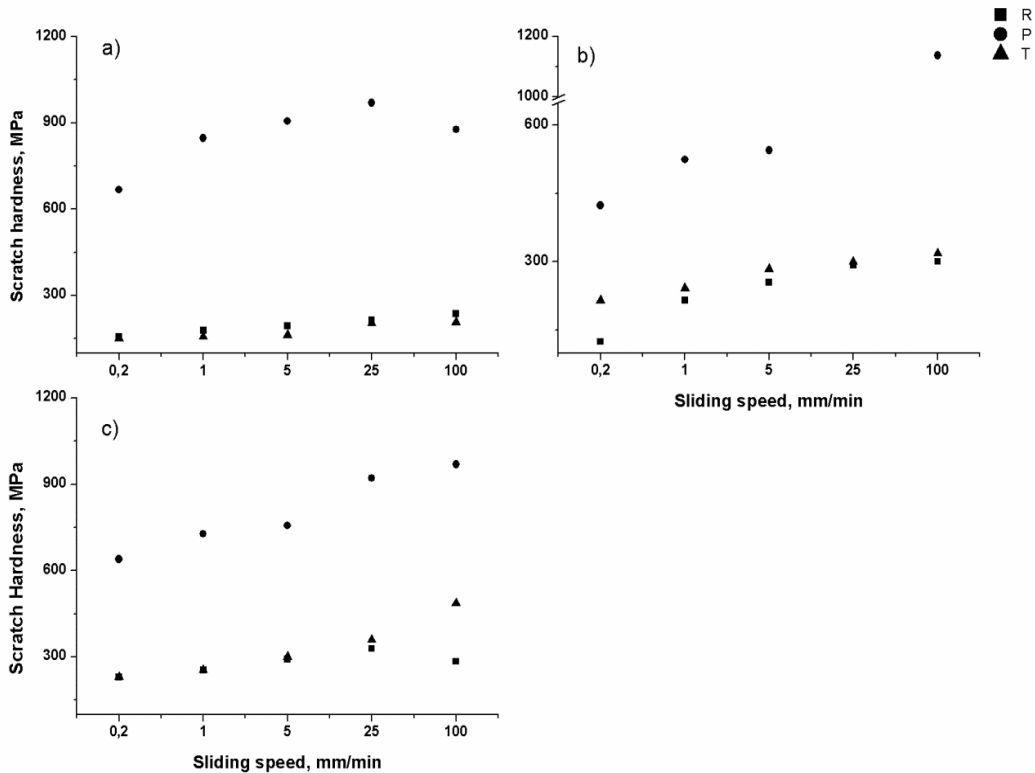


Figura 6.62: valori della scratch Hardness alle diverse temperature. a) 250 °C; b) 300 °C; c) 350 °C

Osservando il grafico è possibile notare l'elevata differenza dei valori di durezza dello scenario P rispetto a quelli degli scenari R e T. Questo è vero per tutte le temperature di cure analizzate essendo lo scenario P notevolmente più rigido degli altri. Tuttavia l'aumentare della temperatura di cura limita le differenze dei valori di Hs per via dell'effetto di mineralizzazione dato dall'aumento della temperatura che porta il valore di durezza della matrice più prossimo a quello del filler. Osservando il caso T ulteriori considerazioni possono essere fatte rispetto all'influenza della temperatura sui valori di Hs. L'elevata resistenza degli scenari T300e T350 è dovuta all'elevato grado di mineralizzazione della matrice e al contemporaneo contributo del filler; tuttavia per il campione realizzato con la più alta temperatura di reticolazione (caso T250) il valore di Hs si riduce drasticamente, ed è addirittura inferiore a quello della sola resina. Il

fenomeno è attribuibile al basso grado di mineralizzazione della matrice, che a basse temperature di cura non risulta abbastanza rigida da sostenere la presenza del filler.

Analisi tribologica

La figura 6.63 rappresenta l'andamento della volume di usura asportato in funzione della distanza percorsa dalla controparte sferica per le temperatura di cura analizzate.

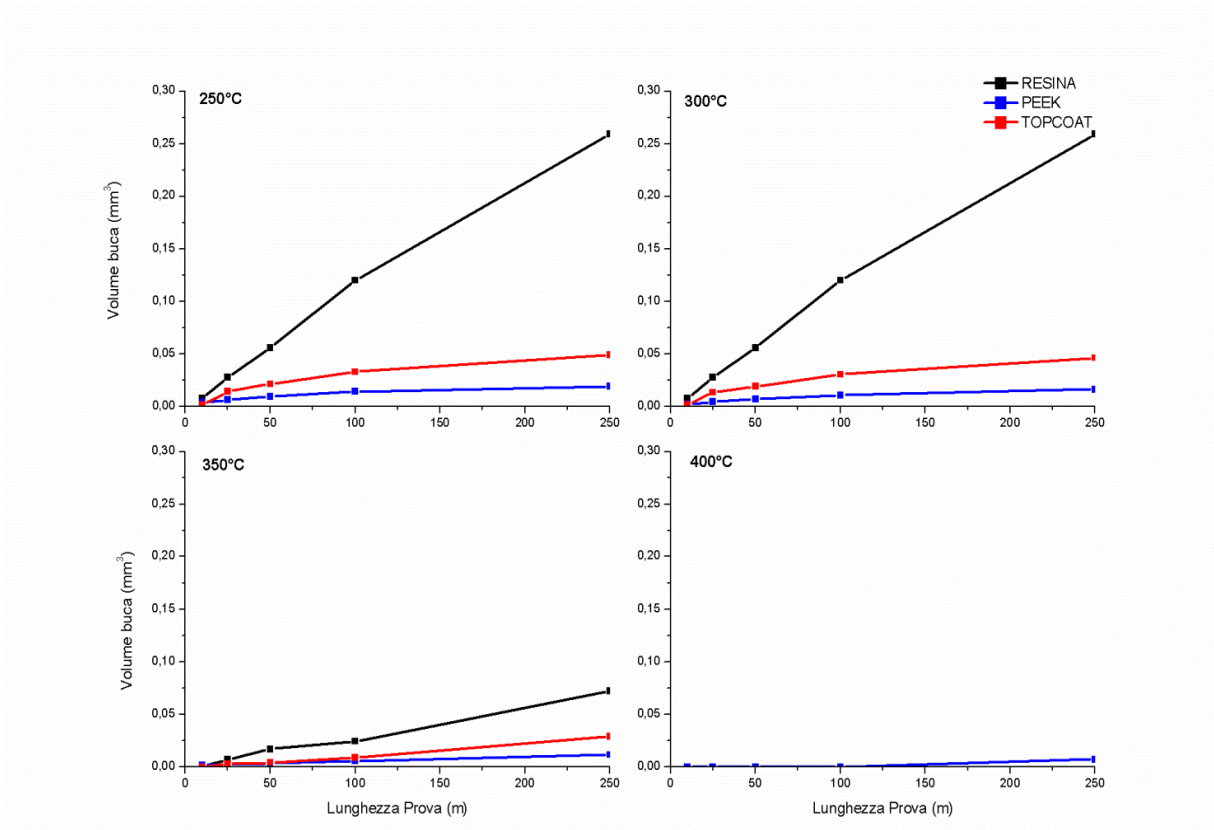


Figura 6.63: andamento del volume di usura asportato in funzione della distanza percorsa dalla controparte sferica

Come già ampiamente discusso in letteratura il polimero termoplastico in esame è noto per le elevate proprietà di resistenza all'usura. L'analisi della performance tribologica è stata eseguita per tutti scenari tipo di rivestimento-temperatura. Una prima analisi dei

grafici permette di evidenziare la forte dipendenza del comportamento ad usura rispetto alla temperatura di cura. L'aumento di quest'ultima migliora fortemente il comportamento dei rivestimenti; causando un dimezzamento del volume di usura asportato. Ciò è valido soprattutto per le prove più severe, che sottoponendo il materiale a cicli di usura più lunghi evidenziano maggiormente l'irrigidimento della struttura dovuto all'aumento della temperatura di cura. Inoltre, la presenza del PEEK all'interno della struttura del coating apporta notevoli benefici alla resistenza all'usura. I rivestimenti PEEK (P) e top coat (T) esibiscono i più bassi volumi di materiale asportato durante il test. In particolare il rivestimento P presenta in assoluto, per tutte le temperature di cura analizzate, il danno meno severo, esibendo per lo scenario P400 valori del volume di usura asportato esigui per tutte le prove con percorrenza inferiore ai 250m. Lo scenario top coat (T) mostra un comportamento intermedio rispetto alla sola resina (R) e allo scenario PEEK (P). Durante la prima parte della prova di usura la controparte sferica viene in contatto con la resina del layer più esterno e con qualche sporadico agglomerato di PEEK che emerge dal layer più interno di resina+PEEK. Con l'avanzare della prova la controparte sferica inizia a venire a contatto con un numero di particelle di PEEK sempre più numeroso, e la prova inizia a risentire della presenza del filler; per tale ragione l'andamento del volume di usura asportato, per lunghezza di prova superiori ai 25 m, è molto simile a quello dello scenario PEEK (P).

6.4.11 Risultati delle prove chimiche

Test di resistenza chimica ad immersione

La valutazione della resistenza chimica dei rivestimenti studiati è stata esaminata mediante prove chimiche a contatto diretto. Come già spiegato nella sezione materiali e metodi i test di resistenza alle soluzioni chimiche sono stati condotti ponendo i rivestimenti a contatto diretto con le soluzioni aggressive, e monitorando in maniera costante e periodica lo stato della superficie esposta. In figura 6.64 sono riportate le immagini della superficie dei rivestimenti al tempo zero.

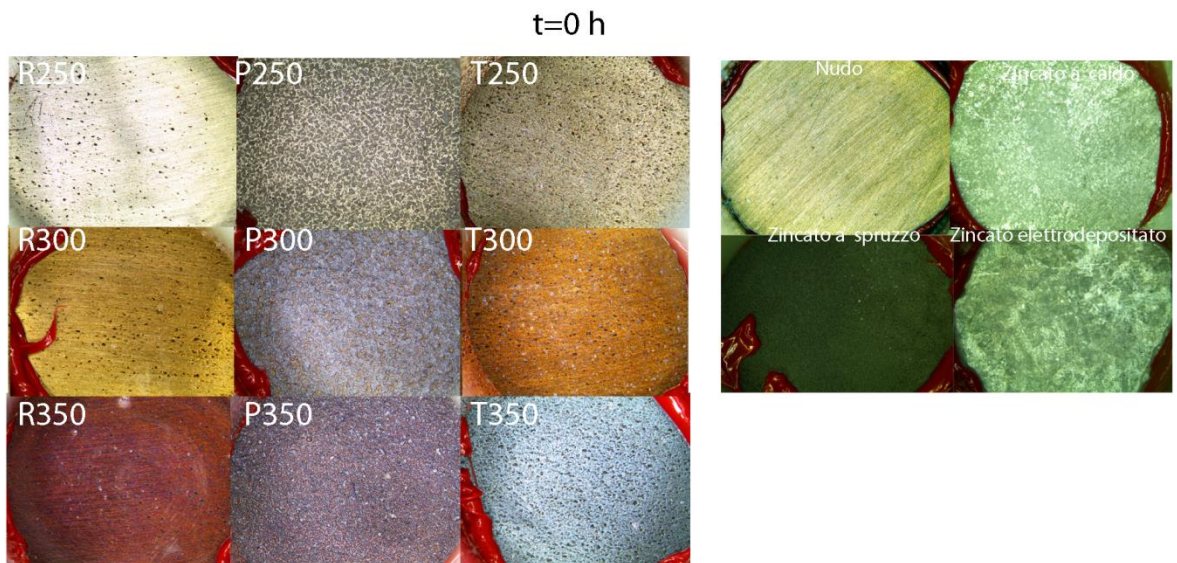


Figura 6.64: immagini delle superfici dei campioni al tempo zero

Dal confronto comparativo di tali superfici con le quelle dei campioni poste a contatto diretto con le soluzioni aggressive è infatti possibile determinare l'entità e la natura del danno che l'agente aggressivo causa sui rivestimenti. Inoltre, le prove di resistenza chimica sono state eseguite sui campioni protetti con le comuni metodologie di protezione dell'acciaio, in modo valutare l'effettiva capacità protettiva dei rivestimenti a base di resina polisilossanica rispetto a quelli tradizionali. Osservando nel dettaglio le immagini dei rivestimenti a base di PEEK (scenario P) è possibile osservare il colore brunito della superficie del metallo; si crede che il processo di cura termica a cui viene sottoposto il rivestimento sia causa dell'ossidazione delle porzioni di metallo non rivestite. Inoltre l'analisi dei risultati dovrà tener conto di un'ulteriore aspetto che interessa i rivestimenti dello scenario P. Considerata la struttura a zone di tale scenario è chiaro che la soluzione aggressiva entrerà in contatto con il metallo non rivestito e allo stesso tempo con la zona di bordo in cui PEEK e resina si legano al substrato rendendo così il test chimico più gravoso.

L'analisi dei risultati chimici della prova di resistenza all'acido cloridrico è mostrata in figura 6.66.

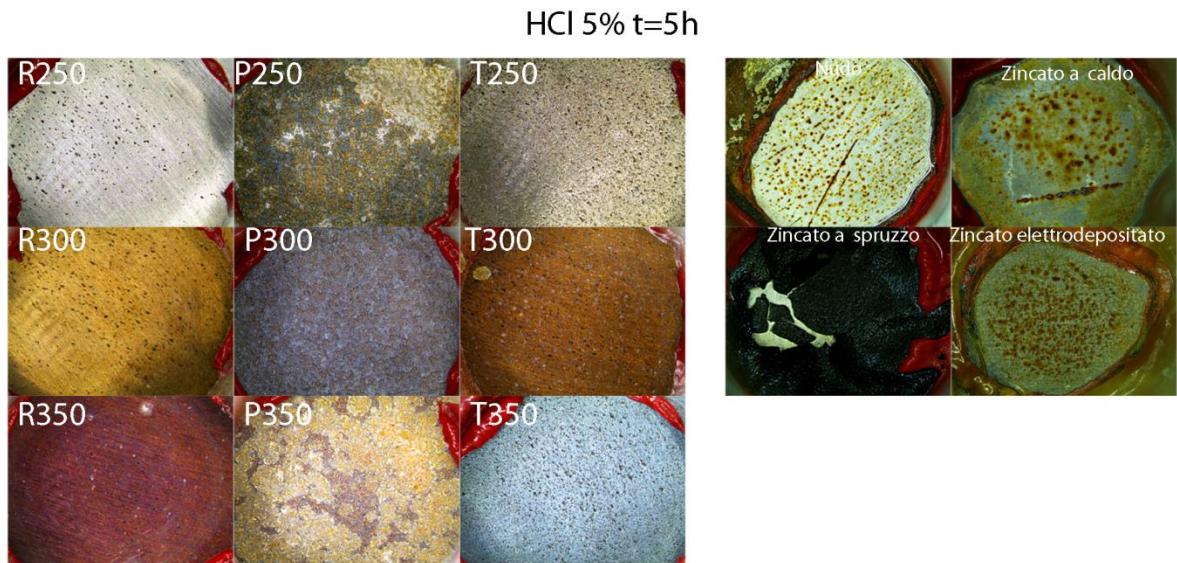


Figura 6.65: immagine della superficie dei campioni esposti alla soluzione acida dopo 5 ore di immersione

Le prove sono state condotte ponendo le soluzioni aggressive a contatto con i rivestimenti fino a 20 ore. Nell'immagine 6.65 vengono riportati i rivestimenti dopo 5 ore di osservazione, in quanto già in corrispondenza di tale tempo la soluzione di HCl al 5 % è capace di danneggiare in maniera ingente l'acciaio nudo ed i rivestimenti protettivi tradizionali. Al contrario, la maggior parte dei rivestimenti a base di resina ibrida non è interessata dai fenomeni corrosivi; solo lo scenario P, che come già detto, presenta una superficie discontinua, è soggetto all'attacco acido. Nel caso dei rivestimenti R la resina ibrida preserva in maniera eccellente la superficie del metallo, rimanendo completamente inerte rispetto alle specie chimiche aggressive per tutta la durata della prova (20 ore). La figura 6.66 mostra un lieve danneggiamento della superficie del campione T300, con la piccole delaminazioni del coating in corrispondenza di ben localizzate aree.



Figura 6.66: immagine della superficie dei campioni esposti alla soluzione acida dopo 20 ore di immersione

Le prove di resistenza chimica sono state condotte anche utilizzando una soluzione basica di NaOH al 5 %. Le immagini di figura 6.67 riportano la morfologia dei campioni dopo 5 ore di osservazione, ad esclusione del campione rivestito con zincatura a spruzzo, che già dopo 10 minuti di esposizione risulta gravemente danneggiato.

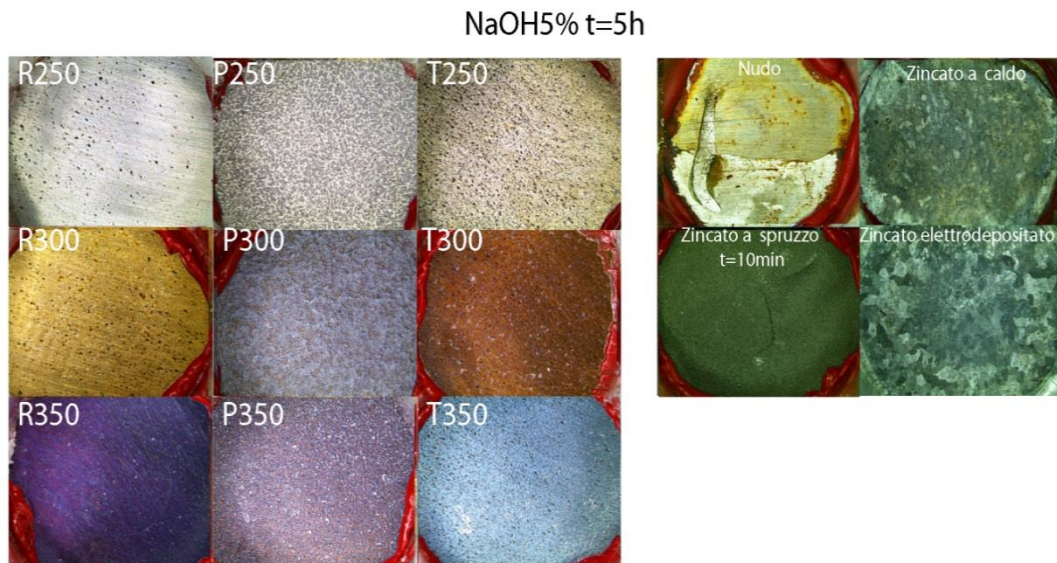


Figura 6.67: immagine della superficie dei campioni esposti alla soluzione basica dopo 5 ore di immersione

Dopo 5 ore di esposizione la superficie dell'acciaio nudo (campione non rivestito) risulta affetta dai fenomeni corrosivi, mentre il rivestimento ottenuto con zincatura a spruzzo presenta già dopo 10 minuti di esposizione fenomeni di bulging, a dimostrazione della bassa adesione interfacciale col substrato metallico. La zincatura a caldo e l'elettrodeposizione assicurano la protezione del metallo sottostante, in quanto non interessati dalla alcun tipo di danno. Osservando le superfici dei campioni ricoperti dai rivestimenti polisilossanici è possibile notare la elevata performance della resina ibrida. I rivestimenti protettivi risultano intatti per gli scenari R e T per tutta la durata dei test chimici (20 ore) (Fig. 6.68). Osservando nel dettaglio le immagini dei rivestimenti a base di PEEK (scenario P) è possibile osservare il colore brunito della superficie del metallo causato dell'ossidazione delle porzioni di metallo non rivestite. Tuttavia i rivestimenti in esame non presentano ulteriori fenomeni di corrosione neppur dopo 20 ore di osservazione

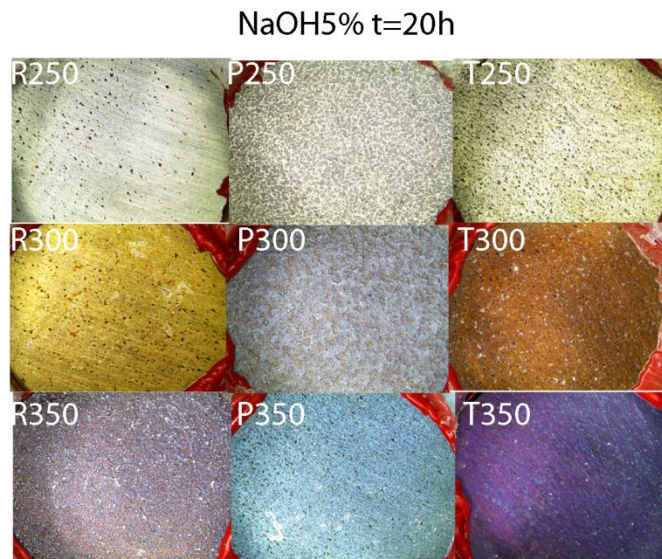


Figura 6.68: immagine della superficie dei campioni esposti alla soluzione basica dopo 20 ore di immersione

Infine sono state condotte prove di resistenza chimica rispetto all'ambiente salino. La figura 6.69 riporta le immagini delle superfici dei campioni dopo 20 ore di esposizione. L'acciaio nudo e il rivestimento elettrodepositato presentano evidenti fenomeni corrosivi, che si estendono a tutta l'area della superficie esposta; al contrario gli tipi di altri riferimenti e i campioni rivestiti con resina polisilossanica presentano una buona resistenza all'agente aggressivo. Solo i rivestimenti P250, T250 sono presentano punti di innesco di fenomeni corrosivi, probabilmente attribuibili a piccoli difetti dovuti alla manifattura del rivestimento, e non alla natura del rivestimento stesso.

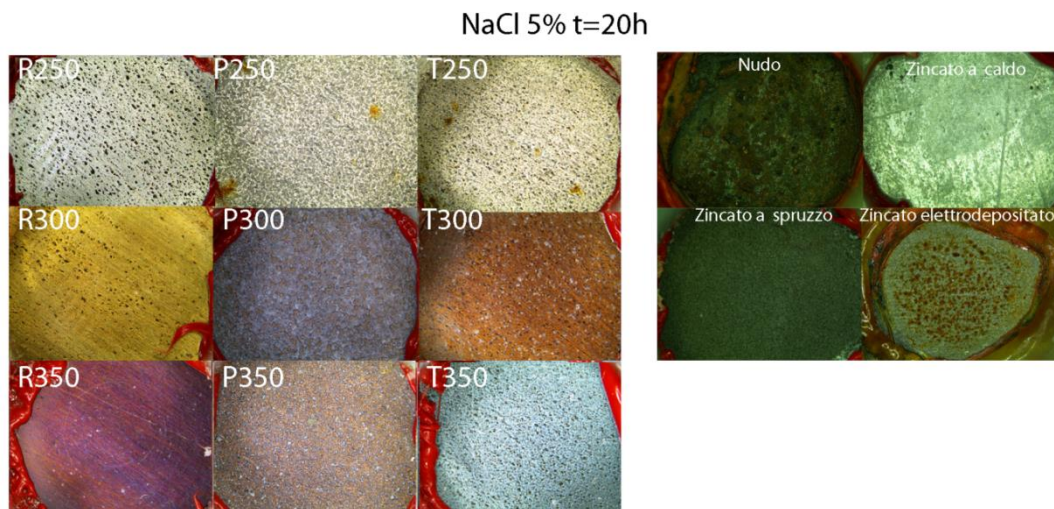


Figura 6.69: immagine della superficie dei campioni esposti alla soluzione salina dopo 20 ore di immersione

Voltammetria lineare

Un ulteriore studio dell'efficacia dei rivestimenti a base di resina fenil-metil-polisilossanica è stata condotta mediante voltammetria lineare in ambiente acido aggressivo. Il test è stato condotto ponendo i campioni da studiare in una soluzione di acido solforico (H_2SO_4), in quanto particolarmente aggressivo nei confronti dell'acciaio Fe 430 B. La presenza di difetti all'interno del rivestimento, e il suo grado di porosità, permettono alle specie ioniche derivanti dalla degradazione del substrato di fluire attraverso il materiale facendo così registrare un passaggio di corrente. La tecnica, basata sull'applicazione di un potenziale variabile (in maniera costante consente di valutare l'intensità di corrente che attraversa l'elettrodo di lavoro, che nel caso in esame è rappresentato dai campioni oggetto di studio. L'immagine 6.70 fornisce i diagrammi degli andamenti del potenziale in funzione dell'intensità di corrente che attraversa l'elettrodo.

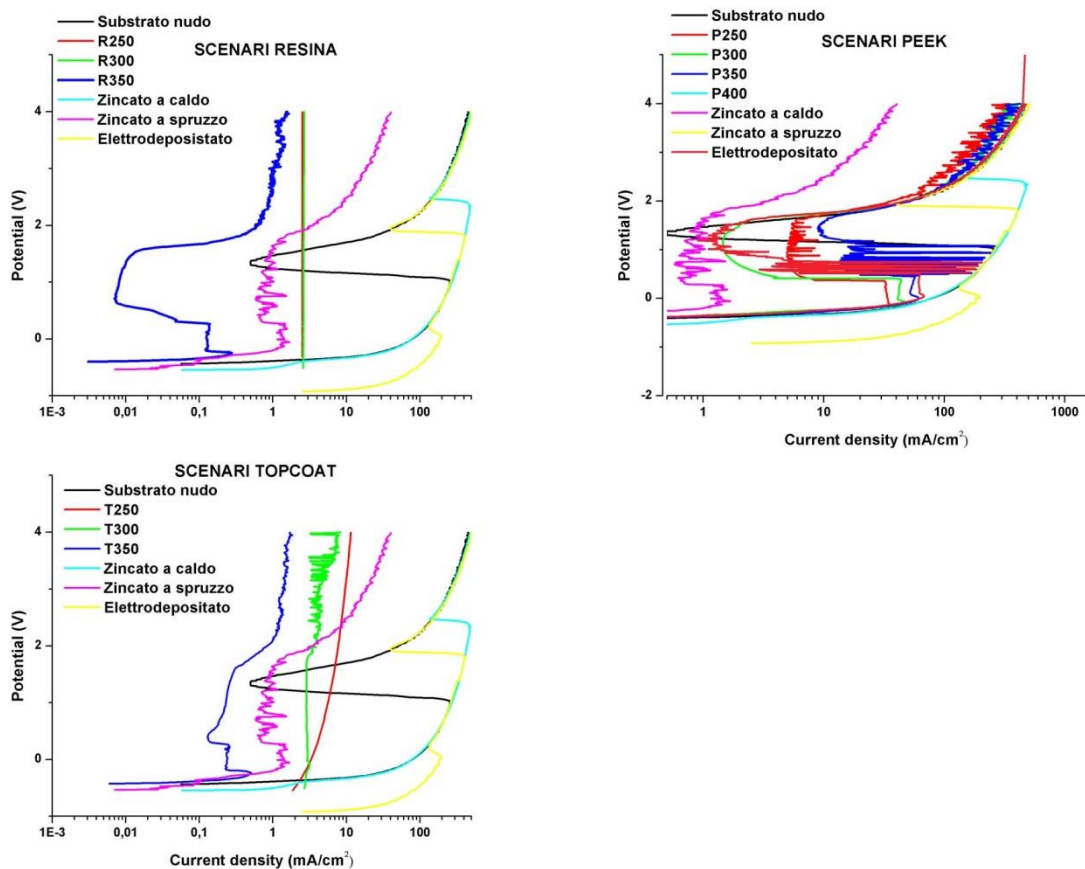


Figura 6.70: andamento del potenziale in funzione delle densità di corrente per la voltammetria lineare

Le prove sono state condotte, oltre che sui rivestimenti oggetto della seguente trattazione anche sui rivestimenti comunemente utilizzati per la protezione dell'acciaio. Osservando gli andamenti delle curve di polarizzazione dei campioni protetti con zincatura è possibile fare le seguenti considerazioni: le curve presentano un'iniziale passaggio di corrente dovuto alla corrosione dello strato sacrificale di zinco, successivamente il valore dell'intensità di corrente tende a diminuire a causa della formazione di uno strato di idrossido passivante che rende il materiale inerte entro un determinato intervallo di aumento di potenziale, tuttavia l'eccessivo accumulo all'interfaccia dei prodotti di ossidazione causa il sollevamento e la rottura dello strato

ossidante lasciando ossidare liberamente il metallo (potenziale di transpassivazione). Il metallo nudo presenta un andamento analogo a quello sopra descritto. La presenza della resina ibrida (metil-fenil-polisilossanica) sulla superficie metallica inibisce fortemente il passaggio di ioni aggressivi dalla soluzione alla superficie del metallo in maniera inversamente proporzionale alla porosità del materiale; questo si traduce in una minore densità di corrente di corrosione registrata a parità di potenziale applicato rispetto a quella presentata dall'acciaio nudo. Analizzando gli andamenti delle curve di polarizzazione dei campioni solo resina (scenario R) si nota l'ottimo comportamento esibito dai campioni R250 e R300. Per tali campioni si registra un valore di intensità di corrente costante per tutta la durata della prova, a conferma che la buona adesione del coating al substrato non genera il sollevamento dello stesso e assicura la protezione del substrato metallico. Il caso R350 presenta un andamento che si discosta da quello dei campioni R250 e R300. Per tale campione si registra un andamento del valore dell'intensità di corrente variabile, che presenta un primo tratto costante dovuto alla presenza dello strato di resina. Col proseguire della prova il rivestimento polimerico, già precedentemente danneggiato (come visto dalla morfologia dello scenario R350) si solleva dal substrato metallico, il quale a contatto con la soluzione acida si ossida rapidamente provocando una diminuzione del valore della corrente registrata. L'accumulo dei prodotti di ossidazione sulla superficie metallica genera il distacco dello strato di ossido con il conseguente aumento dell'intensità di corrente. Gli scenari P mostrano un andamento simile a quello dei campioni protetti con strato di zinco. Le curve potenziometriche mostrano un primo iniziale aumento della corrente, probabilmente legato alla degradazione del materiale polimerico che viene rimosso dalla superficie del substrato, lasciando così nudo il metallo sottostante. Per un piccolo intervallo di valori del potenziale la corrente rimane costante, fino a quando la formazione dello strato di ossido superficiale causa la diminuzione dell'intensità di corrente. Quando tutta la superficie del metallo è stata coperta dallo strato di ossido il valore della corrente che fluisce attraverso l'elettrodo di lavoro si assesta su un valore costante. L'eccessivo accumulo dei prodotti di reazione all'interfaccia causa la rottura dello strato di ossido e il suo conseguente distacco dalla superficie, che si traduce in un ulteriore incremento

del valore della corrente registrata. La figura 6.70 riporta inoltre gli andamenti delle curve di polarizzazione per lo scenario T. La resistenza del materiale ibrido all'ambiente acido e la tenacità con cui esso aderisce al metallo impediscono la corrosione del substrato metallico e inibiscono il passaggio di corrente. Solo il campione R350 evidenzia una leggera variazione del valore dell'intensità di corrente, tuttavia molto piccola se rapportata a quella del campione non rivestito e dei campioni protetti con le tradizionali metodologie di protezione.

6.4.12 Conclusioni e sviluppi futuri

Le caratterizzazioni eseguite sui campioni in esame hanno permesso di evincere le seguenti osservazioni:

- La temperatura di cura della resina fenil-metil-polisilossanica influenza fortemente il suo grado di mineralizzazione compromettendone la duttilità.
- L'introduzione del PEEK all'interno della matrice polisilossanica comporta un notevole aumento della tenacità del rivestimento; questo è dimostrato dallo scenario R400 che non presenta fenomeni di frattura a seguito del trattamento termico.
- L'utilizzo di un veicolo liquido di deposizione del PEEK (resina termoindurente) permette di risolvere i problemi di adesione interfacciale riscontrati nella deposizione thermal spray senza l'ausilio di un trattamento ausiliario (pre o post riscaldamento)
- L'introduzione di uno strato di top coat (scenario R) permette di migliorare la finitura del rivestimento a base di resina+PEEK, e di migliorare allo stesso tempo la resistenza all'usura del coating finale.

La linea di ricerca intrapresa potrebbe essere ulteriormente sviluppata andando a valutare l'effetto di una carica, di composizione chimico-fisica analoga a quella utilizzata, ma di dimensione più piccola. È noto infatti in letteratura, che le proprietà di un materiale

composito sono fortemente influenzate dalle dimensione del filler, e dalla sua interazione con la matrice. Si potrebbe inoltre pensare ad una possibile funzionalizzazione delle cariche, in modo da migliorare le interazioni chimiche filler-matrice e valutare l'effetto della funzionalizzazione in termini di resistenza meccanica e chimica.

6.4.13 Riferimenti bibliografici

[1] L. Simonin, H. Liao, Characterization of flame-sprayed PEEK coatings by FTIR-ATR, DSC and acoustic microscopy, *Macromolecular Materials and Engineering* 283 (2000) 153

[2] H. Liao, E. Beche, C. Coddet, in: C. Coddet (Ed.), Proceeding of ITSC 1998, ASM International, Materials Park, OH, (1998) 25

[3] J. Li, H. Liao, C. Coddet, Friction and wear behavior of flame-sprayed PEEK coatings, *Wear* 252 (2002) 824

[4] A. Soveja, P. Sallamand, H. Liao, S. Costil, Improvement of flame spraying PEEK coating characteristics using lasers, *Journal of Materials Processing Technology* 211 (2011) 12

[5] P. Fauchais, G. Montavon, M. Vardelle, J. Cedelle, Developments in direct current plasma spraying, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1908

[6] G. Zhang, H. Liao, H. Li, C. Mateus, J. M. Bordes, C. Coddet, On dry sliding friction and wear behaviour of PEEK and PEEK/SiC-composite coatings, *Wear* 260 (2006) 594

[7] R. Boccaccini, C. Peter, J. A. Roether, D. Eifler, S. K. Misra, E. J. Minay, *Journal of Material Science* 41 (2006) 8152

[8] C. Wang, J. Ma, W. Cheng, Formation of polyetheretherketone polymer coating by electrophoretic deposition method, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 271

- [9] K. Patel, C. S. Doyle, B. J. James, M. M. Hyland, Valence band XPS and FT-IR evaluation of thermal degradation of HVAF thermally sprayed PEEK coatings, *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 792
- [10] M. Hedayati, M. Salehi, R. Bagheri, M. Panjepour, F. Naeimi, Tribological and mechanical properties of amorphous and semi-crystalline PEEK/SiO₂ nanocomposite coatings deposited on the plain carbon steel by electrostatic powder spray technique, *Progress in Organic Coatings* 74 (2012) 50
- [11] G. Zhang, H. Liao, H. Yu, V. Ji, W. Huang, S.G. Mhaisalkar, C. Coddet, Correlation of crystallization behavior and mechanical properties of thermal sprayed PEEK coating, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 6690
- [12] I. Corni, N. Neumann, D. Eifler, A.R. Boccaccini, Polyetheretherketone (PEEK) coatings on stainless steel by electrophoretic deposition, *Advanced Engineering Materials* 10 (2008) 559
- [13] I. Corni, N. Neuman, S. Novak, K. König, P. Veronesi, Q. Chen, M.P. Rayan, A.R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of PEEK-nano alumina composite coatings on stainless steel, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1349
- [14] K. Patel, C. Doyle, D. Yonekura, B. J. James, Effect of surface roughness parameters on thermally sprayed PEEK coatings, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3567
- [15] M. E. Frigione, I. Mascia, D. Acierno, Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resins, *European Polymer Journal* 31 (1995) 1021
- [16] S. Pham, P. J. Burchill, Toughening of vinyl ester resins with modified polybutadienes, *Polymer* 36 (1995) 3279
- [17] R. Ollier, A. Stocchi, E. Rodriguez, V. Alvarez, Effect of Thermoplastic Incorporation on the Performance of Thermosetting Matrix, *Materials Sciences and Applications* 3 (2012) 442

- [18] B. Jiang, Y.D.Huang, Q.Wang, Synthesis and characterization of nanocomposites from amphipathy polyester grafted modified sericite and methylsilicone resin, *Materials Research Express* 1 (2014) 25
- [19] J.K. Lee, K. Char, H.W. Rhoc, Synthetic control of molecular weight and microstructure of processible poly(methylsilsesquioxane)s for low-dielectric thin film applications, *Polymer*, 2001,42(21), 9085-9089.
- [20] M. Barletta, A. Gisario, M. Puopolo, S. Vesco, Scratch, wear and corrosion resistant organic inorganic hybrid materials for metals protection and barrier, *Materials & Design* 69 (2015) 130
- [21] N. R. Mowrer, Performance Coatings and Finishes, Polysiloxanes, Ameron International, November, 2003
- [22] J. M. Keijman, High Solids Coatings: Experience in Europe and USA, in: Proceedings Protective Coatings Europe Conference, Paper 40, The Hague, The Netherlands, March, 1997.
- [23] S. Z. Cheng, M. Y. Cao, B. Wunderlich, Glass transition and melting behavior of poly (oxy-1, 4-phenyleneoxy-1, 4-phenylenecarbonyl-1, 4-phenylene)(PEEK), *Macromolecules* 19 (1986) 1868
- [24] J. A. Ramos, M. Blanco, I. Zalakain, I. Mondragon, Nanoindentation study of interphases in epoxy/amine thermosetting systems modified with thermoplastics, *Journal of Colloid and Interface Science* 336 (2009) 431
- [25] J.M. Keijman, Properties and use of inorganic polysiloxane hybrid coatings for the protective coatings industry, *2as Jornadas da Revista Corrosao e Proteccao de Materiais* (2000)
- [26] A. M. Voice, D. I. Bower, I. M. Ward, Molecular orientation in uniaxially drawn poly(aryl ether ether ketone): 2 Infra-red spectroscopic study, *Polymer* 34 (1993) 1164

- [27] F.D. Rzatki, D.V.D. Barboza, R.M. Schroeder, G.M. de O. Barra, C. Binder, A.N. Klein, J.D.B. De Mello, Effect of surface finishing, temperature and chemical ageing on the tribological behaviour of a polyether ether ketone composite/52100 pair, *Wear* 332 (2015) 844
- [28] K. Patel, C. S. Doyle, D. Yonekura, B. J. James, Effect of surface roughness parameters on thermally sprayed PEEK coatings, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3567
- [29] R.M. Silverstrein, G. Clayton Bassler, T. C. Morrill, Spectrophotometric identification of organic compounds, *John Wiley and Sons* (1991)
- [30] M. Naa, S. W. Rhee, Solution-processed crack-free oxide films formed using SiO₂nanoparticles and organoalkoxysiloxane precursors, *Applied Surface Science* 342 (2015) 168
- [31] Y. Wang, E. James, O. R. Ghita, Glass bead filled Polyetherketone (PEK) composite by High Temperature Laser Sintering (HT-LS), *Materials & Design* 83 (2015) 545
- [32] S. J. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, *Surface and Coating Technology* 50 (1991) 25
- [33] M. Barletta, A. Gisario, M. Puopolo, S. Vesco, Scratch, wear and corrosion resistant organic inorganic hybrid materials for metals protection and barrier, *Materials & Design* 69 (2015) 130
- [34] M. Berer, D. Tscharnuter, G. Pinter, Dynamic mechanical response of polyetheretherketone (PEEK) exposed to cyclic loads in the high stress tensile regime, *International Journal of Fatigue* 80 (2015) 397
- [35] B.J. Briscoe, P.D. Evans, S.K. Biswass, S.K. Sinha, The hardnesses poly(methylmethacrylate), *Tribology International* 29 (1996) 93

