

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI  
INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**Rivestimenti a bagnabilità controllata su superfici  
metalliche per condensazione a gocce**

*Relatore: Prof. Alessandro Martucci*

*Correlatori: Dott. Marco Sturaro*

*Dott. Riccardo Parin*

*Laureando: MICHELE RIGON*

ANNO ACCADEMICO 2016 - 2017



*Logic will get you from A to B.  
Imagination will take you everywhere.*

*A. EINSTEIN*

*As engineers, we were going to be in a  
position to change the world - not just  
study it.*

*H. PETROSKI*



# Riassunto

In questo lavoro di Tesi sono stati analizzati diversi rivestimenti sol-gel depositati mediante metodo d'immersione su superfici metalliche destinate allo scambio termico.

Lo scopo di tali rivestimenti è modificare la bagnabilità superficiale del campione per ottenere un regime di condensazione a gocce, vantaggioso in termini di coefficiente di scambio termico rispetto alla condensazione a film.

La scarsa durata degli attuali rivestimenti ha portato ad indagare inoltre sull'ottimizzazione delle proprietà meccaniche al fine di ambire ad un tempo di vita compatibile con le operazioni industriali.

I migliori risultati sono stati ottenuti utilizzando una sintesi in catalisi acida di miscele di precursori organo-alcossidici della silice (TEOS, MTES, PhTES), ottenendo un notevole progresso della tecnica, anche se non ancora soddisfacente per l'applicazione su scala industriale.

Ulteriori indagini sono richieste per studiare l'effetto sulla resistenza del film alle condizioni operative di diversi gruppi sostituenti organici.



# Sommario

Capitolo 1 .....	1
1.1 Introduzione.....	1
1.2 Processo sol-gel .....	3
1.2.1 Precursori per le preparazioni sol-gel.....	4
1.2.2. Metodi di preparazione degli alcossidi e proprietà chimico-fisiche.....	7
1.3 La chimica dell'idrolisi e della condensazione.....	8
1.3.1 La chimica dell'idrolisi e della condensazione del silicio.....	10
1.4 Metodi di deposizione .....	13
1.4.1 Deposizione per immersione .....	14
1.5 Essiccamento e densificazione .....	16
Bibliografia.....	19
Capitolo 2 .....	21
2.1 Bagnabilità di una superficie ed angolo di contatto .....	21
2.2 La condensazione .....	28
2.2.1 Condensazione a film su superficie verticale .....	29
2.2.2 Condensazione a gocce su superficie verticale.....	30
Bibliografia.....	35
Capitolo 3 .....	37
3.1 Introduzione.....	37
3.1.1 Metodo di Stöber .....	38
3.2 Materiali e metodi.....	42
3.2.1 Nomenclatura dei campioni.....	43
3.3 Risultati e discussione .....	44
3.3.1 Deposizione su lastrina di alluminio .....	44
3.3.2 Prove in impianto .....	54
3.3.2.1 Campione realizzato secondo Sintesi 2 .....	54
3.3.2.2 Campione realizzato secondo la Sintesi 1 .....	57
3.4 Conclusioni.....	57
Bibliografia.....	59
Capitolo 4 .....	61
4.1 Introduzione.....	61
4.2 Materiali e metodi.....	63
4.2.1 Nomenclatura dei campioni.....	65

4.3 Risultati e discussione .....	65
4.3.1 Indagine preliminare sulla velocità di estrazione .....	65
4.3.2 Analisi preliminari sui rivestimenti .....	67
4.3.2.1 Caratterizzazione della superficie di alluminio lappata a specchio .....	67
4.3.2.2 Caratterizzazione preliminare dei coating .....	70
4.3.2.3 Perché eseguire la filtrazione.....	73
4.3.2.4 Stabilità della soluzione di coating .....	74
4.3.3 Caratterizzazione dei film e prove di scambio termico.....	74
4.3.3.1 Film M5T5 trattato a 200°C .....	75
4.3.3.2 Film M7T3 trattato a 200°C .....	79
4.3.3.3 Film M7T3 trattato a 300°C .....	88
4.3.3.4 Film M7T3 trattato a 400°C .....	89
4.4 Conclusioni.....	93
Bibliografia.....	97
Capitolo 5 .....	99
5.1 Introduzione .....	99
5.2 Materiali e metodi .....	99
5.2.1 Nomenclatura dei campioni .....	101
5.3 Risultati e discussione .....	101
5.3.1 Stabilità della soluzione di coating.....	101
5.3.2 Caratterizzazione dei film e prove di scambio termico.....	102
5.3.2.1 Film P7T3 Diluizione A trattato a 200°C .....	102
5.3.2.2 Film P7T3 Diluizione B trattato a 200°C .....	103
5.3.2.3 Film P7T3 Diluizione B trattato a 400°C .....	112
5.4 Conclusioni.....	116
Bibliografia.....	119
Conclusioni.....	121
Appendice A.....	A-1
A.1 Lista degli acronimi.....	A-1
A.1.1 Acronimi reagenti.....	A-1
A.1.2 Acronimi strumenti.....	A-1
A.2 Sintesi di film di nanoparticelle di silice funzionalizzate con gruppi metilici .....	A-2
A.3 Sintesi di film di silice funzionalizzati con gruppi metilici.....	A-3
A.4 Sintesi di film di silice funzionalizzati con gruppi fenilici .....	A-4
Appendice B.....	B-1
B.1 Microscopio a forza atomica ( <i>Atomic Force Microscope</i> , AFM) .....	B-1
B.1.1 Modalità a contatto .....	B-3

---

B.1.2 Modalità a contatto dinamico.....	B-3
B.1.3 Modalità in assenza di contatto.....	B-4
B.2 Microscopio elettronico a scansione ( <i>Scanning electron microscope</i> , SEM).....	B-4
B.3 Spettrofotometria infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) .....	B-8
B.4 Ellissometria .....	B-10
B.5 Misura dell'energia libera superficiale .....	B-11
B.6 Determinazione dell'angolo di contatto.....	B-13
Bibliografia.....	B-15
Appendice C .....	C-1
C.1 Programma Matlab per la determinazione degli angoli di contatto tramite software. C-1	
Appendice D .....	D-1
D.1 Apparato sperimentale per lo scambio termico .....	D-1
D.2 Trattamento dei dati sperimentali .....	D-4
D.3 Procedimento per i test sperimentali.....	D-7



# Didascalia figure

<b>Figura 1.1:</b> Descrizione schematica del processo di Chemical Vapour Deposition.....	2
<b>Figura 1.2:</b> Schema del processo sol-gel. Si nota che a seconda del trattamento che si sceglie di eseguire si ottengono dei prodotti con proprietà molto diverse. ....	3
<b>Figura 1.3:</b> Diagramma di fase ternario di TEOS-acqua-EtOH (curva nera) e ES40-acqua-EtOH (curva rossa) a 25°C. ....	10
<b>Figura 1.4:</b> Rappresentazione schematica dell'effetto del pH nella crescita e nella struttura di una soluzione sol-gel.....	11
<b>Figura 1.5:</b> Meccanismo d'idrolisi in catalisi acida. ....	12
<b>Figura 1.6:</b> Meccanismo di condensazione in catalisi acida. ....	12
<b>Figura 1.7:</b> Meccanismo d'idrolisi in catalisi basica.....	12
<b>Figura 1.8:</b> Meccanismo di condensazione in catalisi basica.....	13
<b>Figura 1.9:</b> Schema della sezione del film durante la deposizione per dip coating. ....	14
<b>Figura 1.10:</b> Schema riassuntivo del processo di rivestimento per immersione. ....	15
<b>Figura 1.11:</b> Formazione di rottura locali a causa di differente stress di trazione generato nei pori.....	17
<b>Figura 2.1:</b> Rappresentazione schematica della dipendenza della bagnabilità della superficie in funzione dell'energia superficiale solida e liquida. ....	23
<b>Figura 2.2:</b> Angolo di contatto in una goccia sessile.....	24
<b>Figura 2.3:</b> Comportamento di una goccia su una superficie reale inclinata .....	25
<b>Figura 2.4:</b> Goccia di liquido su superficie rugosa nello stato di Wenzel.....	26
<b>Figura 2.5:</b> Goccia di liquido su una superficie rugosa nello stato di Cassie-Baxter.....	27
<b>Figura 2.6:</b> Rappresentazione della formazione di condensazione a film.....	29
<b>Figura 2.7:</b> Variazione del flusso di calore in funzione del sottoraffreddamento del substrato. Si nota che per condensazione a goccia i flussi sono più elevati rispetto alla condensazione a film. ....	31

<b>Figura 2.8:</b> (a) Rappresentazione schematica della ciclicità della condensazione a gocce su un substrato verticale; (b) evoluzione dimensionale delle gocce osservata su un substrato di vetro rivestito con octil-decil-tricoloro-silano e simulata al computer. ....	31
<b>Figura 3.1:</b> Nanoparticelle di silice sintetizzate tramite il metodo di Stöber al variare del rapporto metanolo/TEOS prima e dopo calcinazione. I rapporti di sintesi e lo stato non calcinato/calcinato sono riportati in seguito: (a) 300/non calcinato, (b) 750/non calcinato, (c) 1125/non calcinato, (d) 1500/non calcinato, (e) e (f) 1500/calcinato.....	39
<b>Figura 3.2:</b> Dimensione finale delle nanoparticelle di silice ottenute dalla reazione di TEOS con concentrazione 0,28M al variare delle concentrazioni di acqua ed ammoniaca in etanolo. ....	39
<b>Figura 3.3:</b> Rappresentazione schematica della struttura delle molecole di: (a) TEOS, (b) MTES .....	41
<b>Figura 3.4:</b> Morfologia superficiale dei film di nanoparticelle di silice funzionalizzate con gruppi metilici preparati tramite un rapporto molare di metanolo/MTES pari a 19,1 ad ingrandimento di: (a) 500x; (b) 5000x .....	41
<b>Figura 3.5:</b> Effetto del trattamento termico sull'angolo di contatto di campioni trattati secondo Sintesi 2: MTES_5_250 (a) angolo di avanzamento, (b) angolo di recessione; MTES_14_350 (c) angolo di avanzamento, (d) angolo di recessione. ....	45
<b>Figura 3.6:</b> Effetto delle diverse condizioni di sintesi sull'angolo di contatto di campioni trattati a 350°C: MTES_11_350 (a) angolo di avanzamento, (b) angolo di recessione; MTES_14_350 (c) angolo di avanzamento, (d) angolo di recessione; MTES_17_350 (e) angolo di avanzamento, (f) angolo di recessione. ....	46
<b>Figura 3.7:</b> Grafico riassuntivo degli angoli di contatto di avanzamento e recessione dei campioni trattati termicamente a 250°C.....	48
<b>Figura 3.8:</b> Grafico riassuntivo degli angoli di contatto d'isteresi dei campioni trattati termicamente a 250°C. ....	49
<b>Figura 3.9:</b> Grafico riassuntivo degli angoli di contatto di avanzamento e recessione dei campioni trattati termicamente a 350°C.....	49
<b>Figura 3.10:</b> Grafico riassuntivo degli angoli di contatto d'isteresi dei campioni trattati termicamente alla temperatura di 350°C.....	50
<b>Figura 3.11:</b> Immagine SEM del campione MTES_4_250 dopo il trattamento termico, ingrandimento 1000x.....	51

<b>Figura 3.12:</b> Immagine SEM del campione MTES_4_250 dopo il trattamento termico, ingrandimento 2000x.....	52
<b>Figura 3.13:</b> Immagine SEM del campione MTES_1_250 dopo il trattamento termico, ingrandimento 2000x.....	52
<b>Figura 3.14:</b> Immagine SEM del campione MTES_9_250 dopo trattamento termico, ingrandimento 20000x.....	53
<b>Figura 3.15:</b> Immagine SEM del campione MTES_18_350 dopo trattamento termico, ingrandimento 25000x.....	54
<b>Figura 3.16:</b> Evoluzione temporale della degradazione del rivestimento prodotto secondo la Sintesi 2. Le immagini sono riferite ad un tempo dall'inizio della condensazione di: (a) 0 minuti, (b) 53 minuti, (c) 95 minuti, (d) 276 minuti.....	55
<b>Figura 3.17:</b> Immagine SEM del rivestimento sul provino da impianto dopo l'esposizione al vapore. ....	56
<b>Figura 3.18:</b> Microscopia ottica del rivestimento sul provino da impianto dopo l'esposizione al vapore: (a) nella zona (1), (b) nella zona (2). ....	57
<b>Figura 4.1:</b> Rappresentazione schematica di un ibrido organico-inorganico sol-gel a base di silice di classe I.....	62
<b>Figura 4.2:</b> Rappresentazione schematica di un ibrido organico-inorganico sol-gel a base di silice di classe II .....	63
<b>Figura 4.3:</b> Strumento utilizzato per eseguire il dipping. In questo strumento è la base che si muove tenendo fisso il substrato.....	66
<b>Figura 4.4:</b> Omogeneità dei rivestimenti ottenuta dopo l'estrazione dal sol con una velocità di: (a) 0,6cm/min, (b) 1,2cm/min, (c) 1,8cm/min, (d) 2,4cm/min, (e) 4,8cm/min. 67	
<b>Figura 4.5:</b> Determinazione analitica dell'energia libera superficiale dell'alluminio lappato, ottenuta mediante elaborazione dei dati degli angoli di contatto statici.....	68
<b>Figura 4.6:</b> Angoli di contatto su superficie di alluminio lappata a specchio: (a) angolo di avanzamento; (b) angolo di recessione.....	69
<b>Figura 4.7:</b> Microscopia della superficie di alluminio realizzata mediante microscopio ottico, con ingrandimento 500x.....	70
<b>Figura 4.8:</b> Angoli di contatto misurati su film ottenuti con una miscela di precursori di: solo TEOS (a) avanzamento, (b) recessione; M5T5 (c) avanzamento, (d) recessione; M7T3 (e) avanzamento, (f) recessione.....	71

<b>Figura 4.9:</b> Immagine ottenuta al microscopico ottico a 200x di: (a) film di silice, (b) film di silice funzionalizzato con gruppi metilici, entrambi trattati a 200°C. La disomogeneità del film nel primo caso appare evidente.....	72
<b>Figura 4.10:</b> Micrografia SEM del film di silice funzionalizzata con gruppi metilici ad ingrandimento 5000x.....	73
<b>Figura 4.11:</b> Osservazione al microscopio ottico di un film M7T3 depositato: (a) senza aver eseguito la filtrazione; (b) dopo aver eseguito la filtrazione. ....	74
<b>Figura 4.12:</b> Spettro FT- IR riferito a M5T5_1_200 prima dell'esposizione in impianto. ....	77
<b>Figura 4.13:</b> Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film M5T5_1_200. ....	78
<b>Figura 4.14:</b> Determinazione analitica della tensione superficiale del campione M7T3 trattato a 200°C, ottenuta mediante elaborazione dei dati degli angoli di contatto statici. .	80
<b>Figura 4.15:</b> Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film M7T3_2_200. ....	81
<b>Figura 4.16:</b> Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film M7T3_3_200. ....	81
<b>Figura 4.17:</b> Fotografia della superficie di alluminio rivestita con silice funzionalizzata, con miscela di precursori M7T3: (a) prima dell'esposizione in impianto, (b) dopo l'esposizione in impianto. ....	83
<b>Figura 4.18:</b> Immagine microscopica del rivestimento M7T3 ad ingrandimento 200x: (a) prima dell'esposizione in impianto, (b) dopo l'esposizione in impianto di scambio termico. ....	84
<b>Figura 4.19:</b> Immagini AFM di una cavità con relativo sviluppo tridimensionale.....	84
<b>Figura 4.20:</b> Immagine SEM del rivestimento M7T3 ad ingrandimento 584x dopo elevata degradazione in impianto. ....	85
<b>Figura 4.21:</b> Spettro FT-IR riferito a M7T3_2_200 prima dell'esposizione in impianto..	86
<b>Figura 4.22:</b> Spettro FT-IR riferito a M7T3_2_200 dopo dell'esposizione in impianto. ...	87
<b>Figura 4.23:</b> Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film M7T3_4_300 a 200°C.....	88
<b>Figura 4.24:</b> Determinazione analitica dell'energia libera superficiale del campione M7T3 trattato a 400°C, ottenuta mediante elaborazione dei dati degli angoli di contatto statici. .	90

<b>Figura 4.25:</b> Spettro FT-IR riferito a M7T3_5_400 prima dell'esposizione in impianto. .	91
<b>Figura 4.26:</b> Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film M7T3_5_400. ....	92
<b>Figura 4.27:</b> Evoluzione del modo di condensazione sul rivestimento a causa della degradazione.....	93
<b>Figura 5.1:</b> Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film P7T3 Diluizione A a 200°C.....	103
<b>Figura 5.2:</b> Immagini realizzate al microscopio ottico del rivestimento P7T3_2_200, ad ingrandimenti: (a) 100x; (b) 50x. ....	104
<b>Figura 5.3:</b> Determinazione analitica della tensione superficiale del campione P7T3 trattato a 200°C, ottenuta mediante elaborazione dei dati degli angoli di contatto statici.	105
<b>Figura 5.4:</b> Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film P7T3 Diluizione B a 200°C. ....	106
<b>Figura 5.5:</b> Evoluzione del modo di condensare sul rivestimento a causa della degradazione.....	107
<b>Figura 5.6:</b> Fotografia del rivestimento superficiale di P7T3_2_200: (a) prima dell'esposizione in impianto, (b) dopo l'esposizione in impianto di scambio termico. ....	107
<b>Figura 5.7:</b> Spettro FT-IR riferito a P7T3_2_200 prima dell'esposizione in impianto....	109
<b>Figura 5.8:</b> Spettro FT-IR riferito a P7T3_2_200 dopo l'esposizione in impianto.....	109
<b>Figura 5.9:</b> Determinazione analitica della tensione superficiale del campione P7T3 trattato a 400°C, ottenuta mediante elaborazione dei dati degli angoli di contatto statici.	112
<b>Figura 5.10:</b> Spettro di assorbimento IR riferito a P7T3_2_200 prima dell'esposizione in impianto.....	113
<b>Figura 5.11:</b> Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film P7T3 Diluizione B a 400°C. ....	114
<b>Figura 5.12:</b> Fotografia del rivestimento superficiale di P7T3_3_400 dopo l'esposizione in impianto di scambio termico. ....	115
<b>Figura B.1:</b> Rappresentazione schematica di un microscopio ad effetto tunnel. ....	B-1
<b>Figura B.2:</b> Rappresentazione schematica di un microscopio a forza atomica.....	B-2
<b>Figura B.3:</b> Schematizzazione generale del SEM. ....	B-6

<b>Figura B.4:</b> Rappresentazione schematica del volume di interazione degli elettroni primari con la materia. ....	B-7
<b>Figura B.5:</b> Possibili vibrazioni di una molecola se colpita da una radiazione IR. ....	B-8
<b>Figura B.6:</b> Schema dell'interferometro di Michelson .....	B-9
<b>Figura B.7:</b> Rappresentazione schematica dell'FTIR in modalità ATR. ....	B-9
<b>Figura B.8:</b> Principio di funzionamento dell'ellissometro.....	B-10
<b>Figura D.1:</b> Schema dell'impianto di scambio termico. La caldaia (boiling chamber) produce il vapore che è inviato verso il campione (test section), è completamente abbattuto dal post-condensatore (secondary condenser) e torna alla caldaia.....	D-2
<b>Figura D.2:</b> Schema della sezione del campione. ....	D-3
<b>Figura D.3:</b> Schema del campione utilizzato per le prove di scambio termico. ....	D-4
<b>Figura D.4:</b> Rappresentazione schematica della sezione del campione e relativi punti di determinazione delle temperature. ....	D-6
<b>Figura D.5:</b> Evoluzione temporale del modo di condensazione a causa di un progressivo degrado del rivestimento. ....	D-8

# Didascalia Tabelle

<b>Tabella 1.1:</b> Alcolossidi utilizzati come precursori per le sintesi sol-gel.....	5
<b>Tabella 1.2:</b> distribuzione di carica parziale sul metallo per alcuni etossidi .....	6
<b>Tabella 1.3:</b> Distribuzione della carica parziale sugli atomi di Ti e Si al variare della lunghezza della catena. ....	8
<b>Tabella 2.1:</b> Riassunto delle proprietà di bagnabilità di una superficie. ....	24
<b>Tabella 3.1:</b> Rapporti molari tra reagenti nelle diverse sintesi studiate. ....	42
<b>Tabella 3.2:</b> Velocità di estrazione del substrato di alluminio dal sol.....	43
<b>Tabella 3.3:</b> Temperature di trattamento termico dei film di nanoparticelle di silice funzionalizzate con gruppi metilici. ....	43
<b>Tabella 3.4:</b> Angolo di contatto di avanzamento, recessione ed isteresi dei campioni trattati termicamente a 250°C .....	47
<b>Tabella 3.5:</b> Angolo di contatto di avanzamento, recessione ed isteresi dei campioni trattati termicamente a 350°C .....	47
<b>Tabella 4.1:</b> Rapporti molari tra reagenti usati nella sintesi. ....	64
<b>Tabella 4.2:</b> Temperature di trattamento termico dei film funzionalizzati con gruppi metilici. ....	65
<b>Tabella 4.3:</b> Angoli di contatto su superficie di alluminio lappato a specchio. ....	69
<b>Tabella 4.4:</b> Angoli di contatto misurati su film prodotti con diverso rapporto molare di precursore: .....	72
<b>Tabella 4.5:</b> Riassunto dei principali picchi individuabili per la silice funzionalizzata con gruppi metilici. ....	76
<b>Tabella 4.6:</b> Angoli di contatto ottenuti dal campione M5T5_1_200 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto. ....	79
<b>Tabella 4.7:</b> Angoli di contatto ottenuti dal campione M7T3_2_200 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto. ....	82
<b>Tabella 4.8:</b> Angoli di contatto ottenuti dal campione M7T3_3_200 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto. ....	82

<b>Tabella 4.9:</b> Angoli di contatto ottenuti dal campione M7T3_4_300 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto. ....	89
<b>Tabella 5.1:</b> Rapporti molari tra reagenti usati nella sintesi.....	100
<b>Tabella 5.2:</b> Temperature di trattamento termico dei film funzionalizzati con gruppi metilici.....	101
<b>Tabella 5.3:</b> Angoli di contatto ottenuti dal campione P7T3_2_200 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto. ....	108
<b>Tabella 5.4:</b> Riassunto dei principali picchi individuabili per un rivestimento di silice funzionalizzata con gruppi fenilici, mediante analisi FTIR prima e dopo l'esposizione in impianto di scambio termico. ....	111
<b>Tabella 5.5:</b> Angoli di contatto ottenuti dal campione P7T3_3_400 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto. ....	115

# Capitolo 1

## La sintesi sol-gel

In questo capitolo è presentata brevemente la tecnica di sintesi sol-gel, soffermandosi sulla chimica del processo e descrivendone i precursori maggiormente utilizzati e le varie fasi di cui è composta. Particolare attenzione è stata posta ai precursori di silicio, poiché sono stati utilizzati nell'elaborato per la produzione dei rivestimenti.

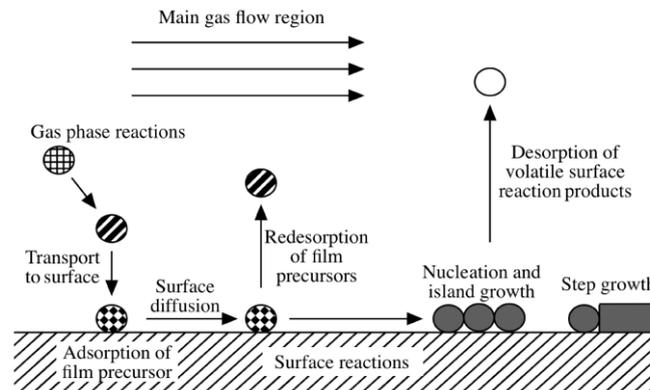
### 1.1 Introduzione

Comunemente con “superficie” s'intende il contorno di un corpo che si pone come limite tra lo spazio esterno ed il corpo stesso<sup>[1]</sup>, tuttavia nel mondo scientifico tale termine assume un significato molto più profondo ed un'importanza assai più rilevante. Molte caratteristiche chimiche e fisiche dei materiali infatti sono imputabili alle proprietà delle superfici stesse piuttosto al materiale massivo perciò assume interesse “ingegnerizzarle”, cioè identificare metodi volti a modificarne le proprietà per introdurre caratteristiche utili a nuovi scopi applicativi, lasciando inalterate le proprietà chimico-fisiche della sottostante porzione di solido.

Tra i vari metodi di modifica delle proprietà superficiali sicuramente rivestono un ruolo di primo piano tutte quelle tecniche che portano alla formazione all'interfaccia di uno strato sottile di materiale di rivestimento, definito film sottile (*thin film*), il cui spessore può variare da qualche decina di nanometri per i rivestimenti *monolayer* fino a centinaia di nanometri per i *multilayer*, ottenibili principalmente mediante deposizione da fase vapore (*Chemical Vapour Deposition* e *Physical Vapour Deposition*) e le tecniche di deposizione sol-gel.

La deposizione da vapore consiste in una sintesi che permette di ottenere su supporto solido un deposito a partire da un precursore molecolare, introdotto in forma gassosa, che aderisce direttamente al substrato (nel caso della PVD) o che, dopo decomposizione o reazione tra i precursori, si deposita sul substrato (nel caso di CVD). Il trasporto del precursore avviene nel primo caso attraverso la formazione di un ambiente sottovuoto o di un plasma fino al substrato, mentre nel secondo caso si preferisce l'uso di un gas di

trasporto (ossigeno, argon, idrogeno, azoto,...) grazie al quale vengono poi allontanati dal sistema anche i sottoprodotti di decomposizione gassosi.



*Figura 1.1: Descrizione schematica del processo di Chemical Vapour Deposition<sup>[2]</sup>*

Le caratteristiche principali del precursore consistono in un'alta tensione di vapore ed una buona stabilità termica, tale da evitare la decomposizione durante la fase di trasporto. In aggiunta esso deve essere anche facilmente reperibile ed economico, nonché non presentare particolari problemi per l'ambiente. La scelta del precursore viene effettuata, naturalmente, in previsione del materiale finale che si vuole ottenere. Attraverso questo metodo è possibile creare rivestimenti di poche decine fino a centinaia di nanometri.

Il metodo sol-gel è invece un processo notevolmente studiato per la sua grande versatilità e semplicità. Permette di ottenere rivestimenti o materiali ceramici e vetrosi di elevata qualità attraverso una serie di reazioni di polimerizzazione inorganica che avvengono relativamente a bassa temperatura. La grande versatilità è essenzialmente dovuta alla possibilità di condurre gran parte degli *steps* di sintesi a temperatura ambiente, di controllare facilmente la composizione del materiale, di ottenere rivestimenti estremamente omogenei e una purezza finale molto elevata.

Il processo sol-gel può essere suddiviso essenzialmente in tre stadi principali:

1. preparazione di una sospensione liquida contenente il precursore (Sol);
2. fase di reticolazione e trasformazione della sospensione in gel (reazioni di idrolisi e condensazione);
3. trattamento termico del gel per ottenere il materiale vetroso o ceramico.

Il presente elaborato utilizza il metodo sol-gel per la produzione di film sottili di rivestimento su superfici di Alluminio allo scopo di introdurre delle proprietà di bagnabilità controllata per ottenere una condensazione di vapore acqueo a gocce. Nei successivi paragrafi è quindi introdotto nel dettaglio il metodo.

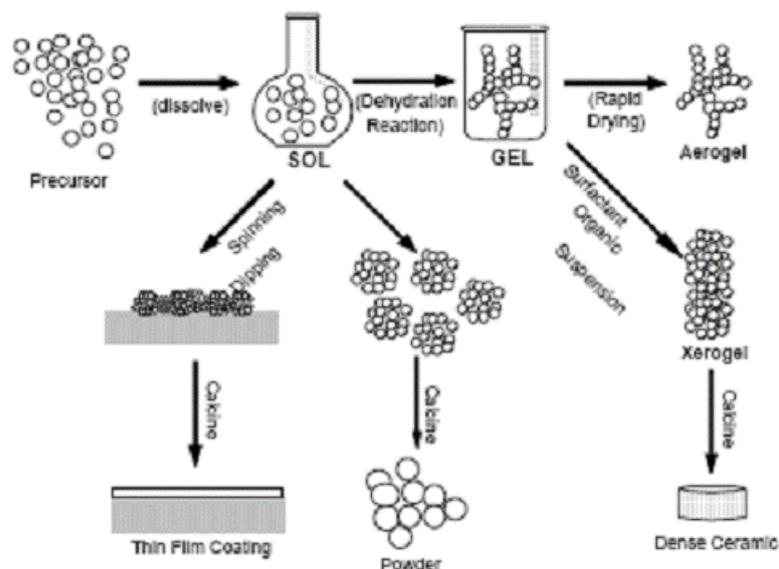
## 1.2 Processo sol-gel<sup>[3]</sup>

Si definisce colloide una sospensione in cui la fase dispersa è talmente fine (circa 1-1000nm) che le forze gravitazionali sono trascurabili e le interazioni tra le particelle sono dominate dalle forze a corto raggio, come le forze di attrazione di Van der Waals o le cariche superficiali. L'inerzia della fase dispersa è così bassa che esibisce un moto Browniano a causa del momento trasferito attraverso la collisione con molecole della fase disperdente.

Il processo sol-gel prevede la sintesi di una soluzione colloidale di particelle solide in un liquido, chiamata sol, prodotta attraverso l'introduzione nella fase disperdente di uno o più precursori e la successiva trasformazione in un reticolo organico continuo contenente una fase liquida interconnessa, chiamato gel, tramite una serie di reazioni di idrolisi e condensazione.

La successiva conversione del gel avviene per riscaldamento a temperature che non superano mai la temperatura di transizione vetrosa e che provocano una serie di trasformazioni chimiche e strutturali come la perdita della maggior parte di solvente rimasto, dei componenti organici e degli ossidrili. Questa fase permette di produrre una progressiva densificazione del materiale attraverso meccanismo di sinterizzazione viscosa, promuovere una maggiore condensazione finale e migliorare le proprietà meccaniche.

Gli stadi principali di una trasformazione sol-gel possono essere rappresentati nella **Figura 1.2**, dove si può osservare che il metodo comprende in realtà una grande varietà di diversi processi per l'ottenimento di materiali molto diversificati tra loro.



**Figura 1.2:** Schema del processo sol-gel. Si nota che a seconda del trattamento che si sceglie di eseguire si ottengono dei prodotti con proprietà molto diverse.<sup>[4]</sup>

Tra i diversi prodotti ottenibili si possono menzionare:

- le polveri per semplice rimozione del solvente dalla sospensione colloidale ottenuta;
- i film sottili, ottenibili attraverso metodi di deposizione superficiale, sicuramente l'applicazione più importante del processo;
- gli *xerogel*, ottenibili essiccando a basse temperature il gel e caratterizzati da un'elevata porosità e anche da un'elevata concentrazione di OH sulla superficie dei pori nanometrici. Il successivo trattamento termico (500-800°C) consente di ottenere la densificazione e, per temperature più elevate, la totale eliminazione dei pori (800-1200°C);
- gli *aerogel*, ottenibili essiccando il gel in condizioni supercritiche e producendo quindi un materiale con densità molto bassa ed estremamente poroso, visto che il solvente è sostituito da un gas.
- i prodotti massivi, come vetri e ceramiche, la cui produzione richiede tuttavia lunghi tempi di processo ed essiccazione e di conseguenza non in grado di sostituire i metodi tradizionali.

Ciascun stadio è fondamentale per la determinazione delle proprietà chimiche e fisiche del prodotto finale e pertanto verrà analizzato singolarmente ponendo l'attenzione su tutti i parametri che possono avere influenza.

### 1.2.1 Precursori per le preparazioni sol-gel

Le vie chimiche per ottenere sintesi sol-gel sono decisamente molto diversificate tra loro e prevedono diverse tipologie di precursori, cioè reagenti in cui un metallo o un metalloide è legato a più ligandi, gruppi che non includono ulteriori atomi di metallo o di metalloide. I gruppi ligandi possono essere di origine inorganica (cioè non contenere atomi di carbonio, ad esempio  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ...) oppure di origine organica. Nel caso contengano solo atomi di carbonio e idrogeno (come  $\cdot\text{CH}_3$ ,  $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{C}(\cdot\text{C})\text{HCH}_3, \dots$ ) si genera un legame carbonio-metallo che da origine alla famiglia dei composti organometallici mentre se sono presenti eteroatomi come ossigeno si ha la formazione di legami metallo-eteroatomo-carbonio, che ne escludono l'appartenenza a tale famiglia. Tra quest'ultima tipologia di precursori sicuramente i più importanti e i più utilizzati sono gli alcossidi, ovvero dei composti chimici in cui un metallo o un metalloide è legato a più radicali organici mediante eteroatomi di ossigeno, alcuni gruppi alcossidi sono ad esempio  $\cdot\text{OCH}_3$ ,

$\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{C}(\cdot\text{O})\text{CHCH}_3, \dots$  La loro popolarità è dovuta alla facilità con cui reagiscono con l'acqua.

Detto M il metallo o il metalloide e ponendo n la sua valenza, la formula generale di un alcossido può essere espressa nella formula  $\text{M}(\text{OR})_n$ , dove R è il gruppo alchilico.

Sono noti alcossidi per quasi tutti i metalli di transizione, compresi anche i lantanoidi, tuttavia quelli utilizzati come composti precursori possono essere sintetizzati nella seguente tabella:

*Tabella 1.1: Alcossidi utilizzati come precursori per le sintesi sol-gel.*

M	$\text{M}(\text{OR})_n$
Al	$\text{Al}(\text{O-isoC}_3\text{H}_7)_3$
	$\text{Al}(\text{O-secC}_4\text{H}_9)_3$
Zr	$\text{Zr}(\text{O-isoC}_3\text{H}_7)_4$
	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
Si	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Ti	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
	$\text{Ti}(\text{O-isoC}_3\text{H}_7)_4$
	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
	$\text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$
B	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$
Ge	$\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Ca	$\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Di questi alcossidi alcuni sono utilizzati largamente nell'industria poiché sono disponibili a prezzi relativamente bassi (Al, Si, Ti, Zr), altri trovano applicazione solo su produzioni di piccola scala ed hanno un costo piuttosto elevato (V, Mn, Co, Ni).

La stabilità degli alcossidi dei metalli di transizione diminuisce da sinistra a destra della tavola periodica, inoltre essendo il gruppo alcossidico  $-\text{OR}$  un gruppo donatore di elettroni  $\pi$  molto forte stabilizza lo stato di ossidazione più elevato del metallo e perciò la natura chimica dei precursori è abbastanza nota per i metalli non in transizione o per i metalli di

transizione nella parte sinistra della tavola periodica (Ti, Zr) mentre man mano che ci si sposta verso la parte destra si hanno composti meno studiati e più reattivi.

Tra tutti gli alcossidi maggiormente utilizzati quelli di silicio sono quelli più approfonditamente studiati da un punto di vista della reattività chimica e delle metodiche di sintesi, i primi tentativi di produzione di questa categoria di alcossidi risalgono infatti già dal 1845<sup>[5]</sup> mentre le prime tecniche sol-gel propriamente definibili utilizzando questi precursori possono essere datate intorno al 1970<sup>[6]</sup>.

Il grande utilizzo di tale specie è dovuto principalmente alle seguenti considerazioni:

- il silicio presenta unicamente uno stato di ossidazione importante per la sua chimica, ovvero lo stato di ossidazione  $+4^{[7]}$ , allo stesso modo il numero di coordinazione del silicio è spesso quattro. Questo lo differenzia dai metalli di transizione che invece esibiscono diversi numeri di coordinazione, di cui inoltre spesso il valore più elevato non è soddisfatto, permettendo l'espansione del numero di coordinazione stesso. Tale processo non avviene spontaneamente con il silicio a contatto con un reagente nucleofilo;
- la maggiore elettronegatività del silicio rispetto ai metalli in transizione, tale proprietà comporta una minore carica parziale positiva sul metallo che lo rende meno reattivo verso un attacco nucleofilo. Un esempio delle distribuzioni di carica parziale sul metallo è riportata nella seguente tabella riferita agli etossidi:

*Tabella 1.2: distribuzione di carica parziale sul metallo per alcuni etossidi<sup>[8]</sup>.*

Alcossido	Si(OEt) <sub>4</sub>	Ti(OEt) <sub>4</sub>	Ta(OEt) <sub>4</sub>	Zr(OEt) <sub>4</sub>	Nb(OEt) <sub>5</sub>	Ta(OEt) <sub>5</sub>	W(OEt) <sub>6</sub>
$\delta(M)$	+0,32	+0,63	+0,49	+0,65	+0,53	+0,49	+0,43

La combinazione di entrambi questi effetti rende la cinetica di idrolisi e condensazione notevolmente più lenta rispetto a quella osservata nei metalli di transizione o quella dei metalli del Gruppo III, gli alcossidi di silicio pertanto, se non opportunamente catalizzati, risultano essere abbastanza stabili a contatto con l'acqua a differenza degli altri alcossidi, che reagiscono violentemente e con reazioni fortemente esotermiche se portati a contatto con un ambiente acquoso. Quest'ultimi in particolare vanno maneggiati accuratamente e spesso richiedono un ambiente secco e opportuni stabilizzanti durante il processo sol-gel.

### 1.2.2. Metodi di preparazione degli alcossidi e proprietà chimico-fisiche<sup>[3,9]</sup>

I metodi di preparazione degli alcossidi precursori sono fortemente influenzati dalle proprietà del metallo presente all'interno della struttura ed in particolare dalla sua elettronegatività e sono così riassumibili:

- reazione diretta del metallo con un alcol, metodo utilizzabile per metalli molto elettropositivi come Li, Na, K, Ca, Sr;
- reazione del metallo con alcoli in presenza di un catalizzatore, metodo utilizzato per Mg, Al, Ti, Sc, sfruttando l'azione catalitica di I<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub>;
- reazione di alogenuri del metallo con alcoli, metodo diretto utilizzato soprattutto con B, Si, P;
- reazione di alogenuri del metallo con alcoli in presenza di ammoniaca, metodo usato per Si, Ge, Ti, Zr, Ta, W, Ni;
- reazione di alogenuri del metallo con alcoli in presenza di sodio alcossido, metodo usato per Si, Ge, Sn;
- reazione di idrossidi metallici od ossidi con alcoli, usata per Si, Sn, V, Pb, As, Hg.

La presenza di legami M-O potrebbe indurre a pensare che gli alcossidi siano dei composti polari, in realtà la polarità intrinseca del legame è attenuata da alcuni effetti elettronici, come la donazione da parte dei gruppi alchilici di elettroni all'ossigeno per effetto induttivo e la formazione di oligomeri attraverso legami dativi intermolecolari ossigeno-metallo, che comportano una complessiva apolarità della molecola. La possibilità di formazione di questi legami dativi intermolecolari deriva dalla tendenza del metallo di assumere lo stato di ossidazione più elevato, reso possibile dalla presenza di orbitali vuoti. Tale capacità è però limitata dalla ramificazione del gruppo alchilico a causa di fattori sterici e di conseguenza le proprietà fisiche come densità, viscosità e solubilità sono notevolmente influenzate sia dal metallo sia dalle caratteristiche elettroniche e steriche del gruppo.

Una dipendenza simile è stata osservata anche analizzando le proprietà chimiche degli alcossidi, infatti studiando alcune reazioni tipiche di questa categoria come l'idrolisi e l'alcolisi si è notata una diminuzione della velocità complessiva di reazione all'aumentare delle dimensioni del gruppo -OR per fenomeni di ingombro sterico del gruppo R. Quando il gruppo alchilico è lineare pertanto più è voluminoso, più la reazione è ostacolata. A tale fenomeno bisogna aggiungere inoltre che la carica positiva parziale sul metallo è ridotta a

causa degli effetti di donazione elettronica precedentemente descritti, il risultato può essere osservato nella seguente tabella:

**Tabella 1.3:** Distribuzione della carica parziale sugli atomi di Ti e Si al variare della lunghezza della catena.

R	$\delta(\text{Ti})$	$\delta(\text{Si})$
-CH <sub>3</sub>	+0,66	+0,36
-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+0,63	+0,32
-nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	+0,61	+0,30
-nC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	+0,60	+0,29

L'effetto invece della ramificazione del gruppo R è più complesso da classificare e legato alla natura del metallo, per isomeri di titanio butossido ad esempio è stato dimostrato che la velocità d'idrolisi diminuisce nell'ordine terziario > secondario > lineare, mentre un comportamento opposto è stato osservato per il silicio.

### 1.3 La chimica dell'idrolisi e della condensazione

Il meccanismo di polimerizzazione dei precursori per portare al sol e successivamente al gel può essere riassunto in tre stadi principali:

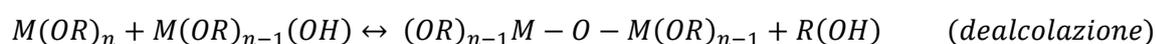
1. polimerizzazione dei monomeri per formare le particelle;
2. crescita delle particelle attraverso meccanismo di *Ostwald ripening*, tramite il quale le particelle aumentano di dimensioni ma diminuiscono di numero visto che le più piccole essendo più solubili tendono a dissolversi e riprecipitare sulla superficie delle particelle più grandi;
3. formazione di legami tra le particelle in numero sempre maggiore, ottenendo alla fine un network continuo con il solvente disperso all'interno dei pori del materiale.

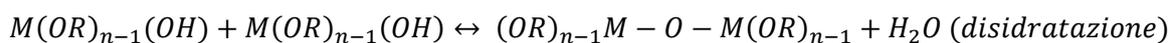
Durante il processo di gelificazione avvengono principalmente delle reazioni d'idrolisi e condensazione che possono essere così schematizzate:

***Idrolisi:***



***Condensazione:***





Tali reazioni avvengono contemporaneamente nell'ambiente di reazione e la loro velocità relativa influenza notevolmente la qualità del prodotto finale.

Il proseguire della reazione di condensazione fa aumentare i legami  $\equiv M - O - M \equiv$ , causando una progressiva diminuzione della flessibilità del reticolo e conseguente aumento della viscosità, che porta alla gelificazione. Terminata la fase di condensazione vera e propria in realtà il film continua a produrre legami  $\equiv M - O - M \equiv$  che portano ad un progressivo irrigidimento e contrazione del gel attraverso l'espulsione di solvente dai pori, tale processo è definito di invecchiamento del gel.

Per stabilizzare il materiale si procede di solito pertanto ad un trattamento termico volto ad allontanare il solvente residuo nei pori e a densificare il gel, introducendo laddove è possibile un'eventuale cristallizzazione del prodotto. Tale fase è altrettanto importante e delicata della sintesi vera e propria perché influenza delle caratteristiche come lo spessore e la porosità residua oltre a migliorare le proprietà meccaniche.

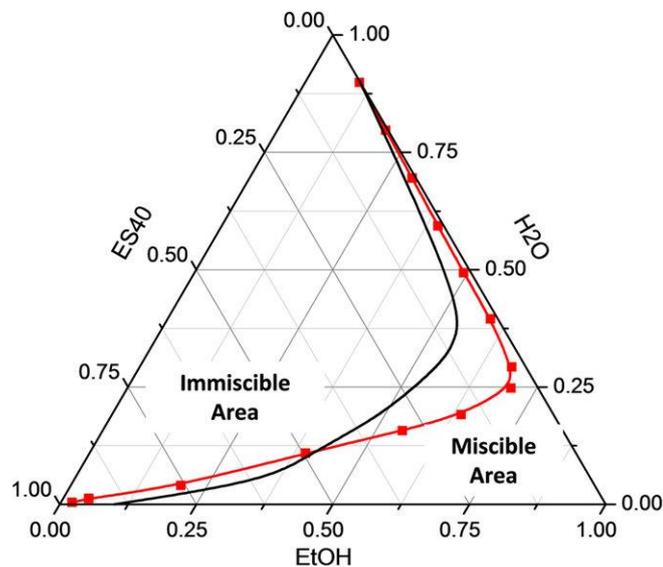
Le reazioni sopra riportate sono influenzate da un numero abbastanza elevato di parametri, quelli più studiati ed interessanti per il controllo della chimica della reazione sono:

- il rapporto tra l'acqua inserita nell'ambiente di reazione e il quantitativo di precursore: tale rapporto influenza l'idrolisi, favorendo delle strutture lineari per un basso valore di questo rapporto, visto che la reticolazione è lenta e l'allontanamento del solvente è favorita, o viceversa favorendo la formazione di reticolazioni per un elevato valore, portando a particelle estremamente porose. Inoltre un eccesso di acqua potrebbe favorire la formazione di idrossidi;
- il solvente: dato che gli alcossidi e l'acqua sono di solito immiscibili si utilizza un solvente comune, come l'alcool, come agente diluente delle specie reagenti per produrre un'idrolisi uniforme in tutto il sistema. In alcuni casi tuttavia è possibile preparare dei gel senza ricorrere all'uso di un solvente visto che tramite reazione di dealcolazione si genera un quantitativo di alcool sufficiente ad omogeneizzare l'iniziale fase separata.

Bisogna notare che l'alcool però non svolge una semplice azione solvente ma partecipa nelle reazioni d'idrolisi e dealcolazione influenzandone l'equilibrio.

La miscibilità tra le varie specie può essere osservata nel seguente diagramma ternario che riporta ad esempio un paio di alcossidi di silicio, nello specifico il tetraetil ortosilicato (TEOS) indicato con la curva nera e ES40 (una particolare

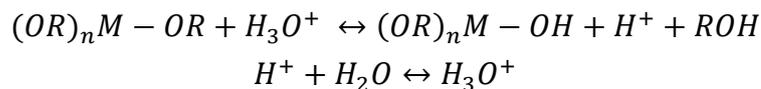
forma condensata di TEOS, con mediamente cinque atomi di Si per macromolecola) indicato con la curva rossa.



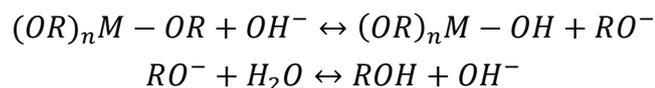
**Figura 1.3:** Diagramma di fase ternario di TEOS-acqua-EtOH (curva nera) e ES40-acqua-EtOH (curva rossa) a 25°C.<sup>[10]</sup>

- l'uso di agenti chelanti ( $\beta$ -dichetoni,  $\beta$ -chetiesteri, glicoli o acidi organici): permettono di rallentare la reazione di idrolisi per evitare la formazione di precipitati e facilitare la formazione di sistemi misti omogenei;
- i catalizzatori: acidi o basici, sono utilizzati per influenzare la velocità di reazione favorendo la reazione di idrolisi o quella di condensazione. Esistono infatti due diversi meccanismi per la catalisi acida o basica così rappresentabili:

- una catalisi acida favorisce l'idrolisi:



- una catalisi basica aumenta la velocità di condensazione durante la quale i gruppi M-OR reagiscono più velocemente nella forma deprotonata perché sono nucleofili più forti:



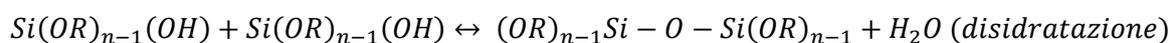
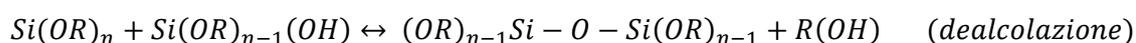
### 1.3.1 La chimica dell'idrolisi e della condensazione del silicio

L'idrolisi si verifica per attacco nucleofilo dell'acqua sul silicio, genericamente secondo uno schema di reazione così rappresentabile:

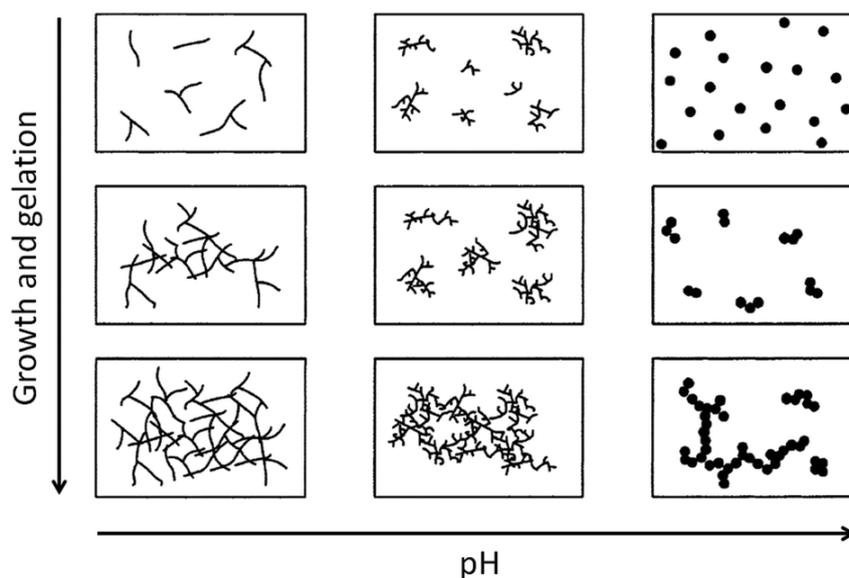


Che avviene molto lentamente in ambiente neutro, pertanto si effettua una catalisi acida o una catalisi basica a seconda del prodotto desiderato.

I gruppi silanolo formatosi nel processo d'idrolisi tendono a polimerizzare con formazione di un legame Si – O – Si attraverso due possibili meccanismi di reazione: o attacco con eliminazione di una molecola d'alcool nel caso il monomero sia parzialmente idrolizzato, meccanismo definito dealcolazione, oppure attacco di un gruppo silanolo su un atomo di silicio e successiva espulsione di una molecola d'acqua attraverso la disidratazione. Le reazioni possibili sono quindi rappresentabili come:



Anche la condensazione risente fortemente del catalizzatore presente nell'ambiente di reazione.



**Figura 1.4:** Rappresentazione schematica dell'effetto del pH nella crescita e nella struttura di una soluzione sol-gel<sup>[11]</sup>

Attraverso la catalisi acida nel primo stadio dell'idrolisi un ossigeno del gruppo alcossido viene protonato facendo diventare il silicio più elettrofilo e favorendo quindi un attacco nucleofilo da parte dell'acqua. Il meccanismo che si verifica è di tipo S<sub>N</sub>2 e prevede la formazione di un intermedio transiente a 5 termini di coordinazione, in accordo con lo schema in **Figura 1.5**:

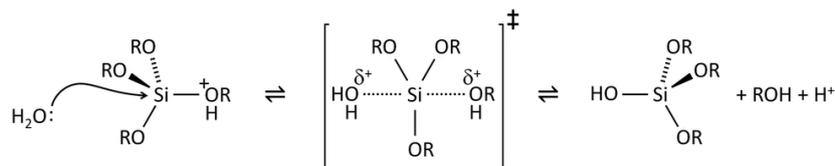


Figura 1.5: Meccanismo d'idrolisi in catalisi acida.

Con questo meccanismo la velocità d'idrolisi aumenta se i sostituenti presentano scarso ingombro sterico e se fungono da elettrondonatori in grado di stabilizzare le cariche positive. I gruppi che vengono protonati prima sono ovviamente quelli più basici, ovvero i gruppi di silanolo contenuti in monomeri o oligomeri poco ramificati. Al procedere della reazione l'inserimento di gruppi elettrondonatori come OH<sup>-</sup> e SiO<sup>-</sup> sulla molecola al posto di gruppi elettrondonatori come il gruppo alcossido tende a destabilizzare la formazione di cariche positive nello stato di transizione, rendendo i restanti gruppi -OR meno disponibili ad un attacco nucleofilo e rallentando quindi la velocità di idrolisi.

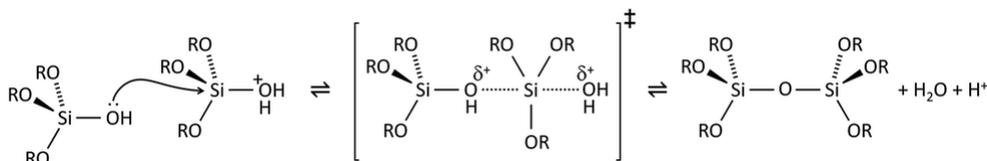


Figura 1.6: Meccanismo di condensazione in catalisi acida.

La condensazione può iniziare quindi prima che il monomero sia completamente idrolizzato e portare alla formazione di polimeri lineari o poco ramificati che si aggrovigliano tra loro dando luogo a nuove ramificazioni tramite invecchiamento e portando alla gelificazione.

In ambiente basico l'idrolisi degli alcossidi di silicio procede a parità di concentrazione con velocità minore rispetto all'idrolisi acida e anche per questa reazione è stato proposto un meccanismo S<sub>N</sub>2 con la sostanziale differenza che la sostituzione dei gruppi alcossido è sempre più veloce all'aumentare del numero dei gruppi sostituiti.

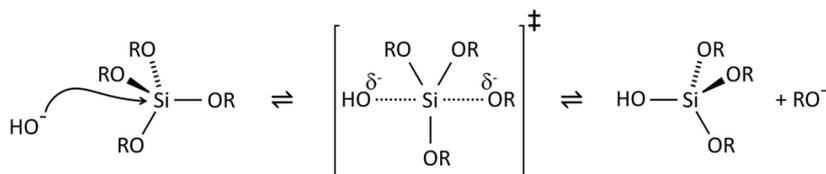


Figura 1.7: Meccanismo d'idrolisi in catalisi basica.

In seguito alla sostituzione degli -OR con gli idrossili meno ingombranti e con minor tendenza a comportarsi da elettrondonatori l'attacco sul silicio è facilitato e quindi l'idrolisi giunge al completamento prima che inizi la condensazione.

Il meccanismo di condensazione in catalisi basica prevede l'attacco nucleofilo di un silanolo deprotonato su un gruppo silicico neutro. La reazione avviene al di sopra del punto isoelettrico dei gruppi silanolo e quindi dipende dal grado di polimerizzazione. La massima velocità di condensazione si ha in corrispondenza di  $\text{pH} = 7$ , quando sono alte le concentrazioni di specie protonate e di specie deprotonate; la velocità più bassa si registra in corrispondenza del punto isoelettrico.

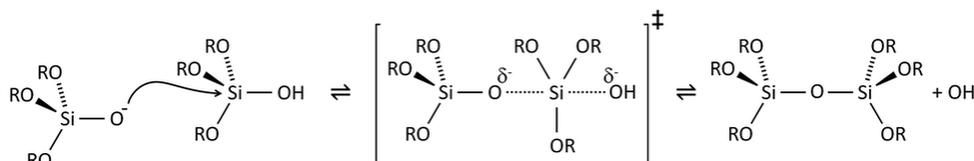


Figura 1.8: Meccanismo di condensazione in catalisi basica.

Come risultato si ottengono grappoli molto ramificati ma non interconnessi prima della fase di gelificazione, quest'ultima avviene tramite il congiungimento delle unità discrete formate in un'unica struttura.

## 1.4 Metodi di deposizione

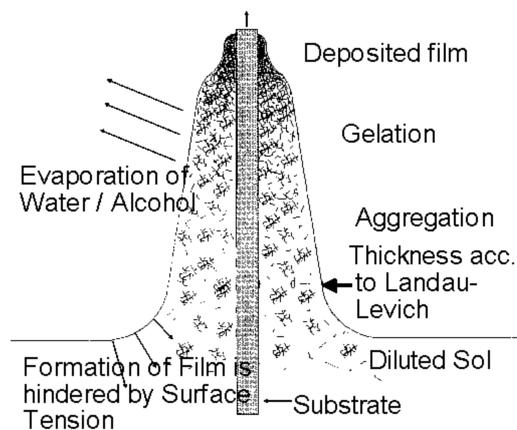
Una volta che la soluzione ha subito il processo d'invecchiamento desiderato è possibile procedere alla deposizione della soluzione su un substrato. Tale procedimento può essere effettuato attraverso diverse tecniche. Qui di seguito sono riportate le più utilizzate da un punto di vista industriale:

- Metodo a spruzzo (*spray coating*): utilizzata industrialmente per fluidi pseudo-plastici. La soluzione da spruzzare è riscaldata preventivamente per avere l'evaporazione istantanea del solvente ed una migliore adesione del film al substrato.
- Deposizione per rotazione (*spin coating*): si deposita sul substrato un eccesso di sol e introducendo una forza centrifuga grazie ad una veloce rotazione del supporto, il sol tenderà a ricoprire uniformemente la superficie facendo fluire via l'eccesso. Il metodo è tuttavia applicabile solo a campioni con geometrie limitate;
- Deposizione per immersione (*dip coating*): consiste nell'immergere il campione nella soluzione sol-gel per poi rimuoverlo a velocità costante lasciando che si venga a formare un film di liquido sul substrato stesso. È il metodo industrialmente più utilizzato per rivestire superfici di grandi dimensioni.

In seguito sarà analizzata nel dettaglio la deposizione per immersione poiché per la grande versatilità e per la possibile applicazione a superfici di grande dimensioni è la tecnica scelta nei seguenti capitoli per eseguire i rivestimenti dei campioni.

### 1.4.1 Deposizione per immersione

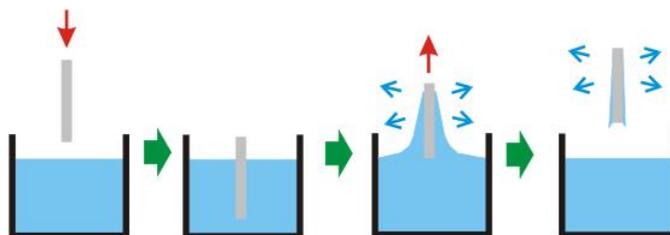
Il *dip coating* è una tecnica estremamente semplice ed è effettuata immergendo il substrato all'interno della soluzione colloidale in posizione verticale ed estraendolo a velocità costante. Tramite questo processo si forma su entrambi i lati del substrato il film, il cui spessore finale sarà determinato dalla competizione tra differenti tipologie di forze. Nonostante la semplicità del metodo, la fluidodinamica caratterizzante il processo è estremamente complessa, durante la deposizione infatti si ha una continua polimerizzazione dei precursori, che viene accelerata dall'evaporazione del solvente poiché aumenta la concentrazione degli oligomeri. Studi estremamente accurati hanno previsto l'utilizzo di tecniche ellissometriche e di spettroscopia a fluorescenza per una caratterizzazione *in situ* del film durante la deposizione<sup>[12]</sup> e riassumere la complessa interazione di fenomeni dinamici durante la formazione del rivestimento. Uno schema sintetico è riportato in **Figura 1.9**.



**Figura 1.9:** Schema della sezione del film durante la deposizione per dip coating.

Le forze in azione durante la deposizione sono essenzialmente delle forze di trascinamento viscoso del liquido a causa del moto del substrato, la forza di gravità, la forza inerziale dello strato limite di liquido nella prossimità della zona di deposizione, la forza risultante della tensione superficiale nella concavità del menisco e il gradiente di tensione.

Il processo di deposizione per immersione in discontinuo (*batch*) può essere schematizzato per semplicità in quattro fasi principali:



**Figura 1.10:** Schema riassuntivo del processo di rivestimento per immersione.

La prima fase è la fase d'immersione del substrato nella soluzione contenente il materiale da depositare, successivamente la seconda fase costituisce una breve fase di permanenza in maniera tale da permettere il deposito del materiale e l'omogeneizzazione di eventuali turbolenze locali che si sono venute a formare con l'immersione, così come l'allontanamento di probabili bolle di aria. La terza fase è quella dell'estrazione e drenaggio, in assoluto la più importante perché determina lo spessore finale e deve essere eseguita a velocità estremamente controllata. L'ultima fase consiste nell'evaporazione del solvente all'aria, che con solventi particolarmente volatili come alcoli, in realtà avviene contemporaneamente all'estrazione e drenaggio, producendo il deposito del film.

Per sistemi in regime newtoniano lo spessore del *layer* può essere calcolato attraverso l'equazione di Landau-Levich:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot U_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot \sqrt{(\rho \cdot g)}} \quad , \quad (1.1)$$

in cui appare chiaro che lo spessore  $h$  è un bilancio tra le forze viscosive di trascinamento (proporzionali a  $\eta \cdot U_0$ , dove  $U_0$  è la velocità di estrazione e  $\eta$  è la viscosità della soluzione), la forza di gravità (per la presenza del termine  $\sqrt{(\rho \cdot g)}$  in cui  $\rho$  è la densità della soluzione e  $g$  è l'accelerazione di gravità) e la tensione di vapore dell'interfaccia liquido-vapore  $\gamma_{LV}$ .

Il parametro più importante è senz'altro la velocità di estrazione del campione. Infatti più veloce avviene l'estrazione maggiore è lo spessore depositato. In secondo luogo sono importanti le caratteristiche della soluzione, in particolare la sua viscosità e densità; un aumento della viscosità crea un aumento delle forze viscosive e dello spessore del film.

Un ulteriore parametro di interesse è l'evaporazione del solvente, che permette di solidificare il rivestimento. Il fattore più significativo è la velocità di diffusione del vapore dalla superficie del film, che dipende fortemente dalla circolazione del gas all'interno di uno strato molto sottile (circa 1mm). La velocità di evaporazione ( $m$ ) è in genere espressa in funzione di un coefficiente di trasferimento di massa ( $h_m$ ) calcolato empiricamente, tramite la relazione:

$$m = h_m \cdot (p_e - p_i) \quad , \quad (1.2)$$

in cui  $p_e$  è la pressione parziale delle specie volatili in equilibrio locale con la superficie e  $p_i$  è la pressione parziale delle stesse specie ad una certa distanza dal film. La velocità del substrato di conseguenza potrebbe influenzare fortemente la velocità di evaporazione del solvente, ma solo nel raro caso di assenza di correnti al di sopra del bagno, che in realtà sono in larga scala presenti e dominano il fenomeno. La velocità di evaporazione può essere ovviamente controllata anche attraverso un controllo dell'ambiente di evaporazione.

Ricordando che la reazione di condensazione continua ad avvenire durante la formazione del film sol-gel, controllare l'evaporazione significa agire sul grado di formazione di ulteriori reticolazioni della struttura che accompagnano la deposizione e la fase di drenaggio.

Le criticità del processo sono date principalmente:

- dalla possibilità di turbolenza all'ingresso del campione, infatti sebbene la velocità di ingresso del substrato non influenzi lo spessore finale del film è consigliabile che avvenga in maniera da creare minor turbolenza possibile per evitare la formazioni di bolle difficilmente rimovibili successivamente,
- dal non perfetto controllo della velocità in uscita del campione, poiché minime variazioni nella velocità o agitazioni del pelo libero della soluzione comportano variazioni di spessore locali,
- dall'evaporazione del solvente residuo nel film, che essendo una fase dominata dalla pressione capillare rischia di generare tensioni e portare alla formazione di rotture specialmente nella fase di trattamento termico.

## 1.5 Essiccamento e densificazione

Un alto grado di condensazione del gel depositato è raggiunto attraverso un adatto processo di trattamento termico, che si traduce in una riduzione del volume poiché il solvente trattenuto nella struttura tende ad evaporare portando anche ad un irrigidimento. Tale fase essenzialmente consente di effettuare un'eliminazione del solvente residuo, indurre un'eventuale cristallizzazione dei composti e modificarne le proprietà di porosità ed omogeneità, influenzando sulle caratteristiche del prodotto finale.

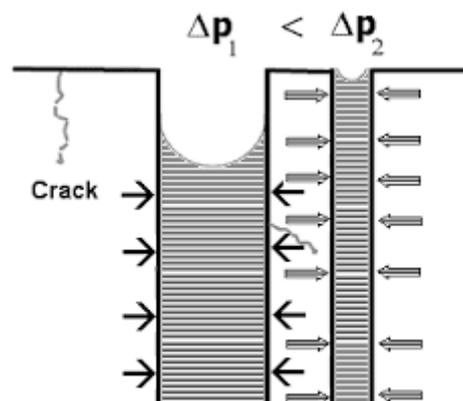
I film essendo formati da macromolecole poco ramificate tendono a creare strutture dense e quando durante la fase di essiccamento e trattamento termico i pori iniziano a svuotarsi dal solvente si generano delle interfacce liquido gas che si presentano sotto forma di menischi

con curvature diverse poiché le dimensioni dei pori sono diverse. Come conseguenza si creano dei differenti raggi di curvatura che portando a differenti pressioni capillari e perciò a differenti tensioni di trazione. La magnitudine di tali forze può essere calcolata dall'equazione di Laplace:

$$P = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r} , \quad (1.3)$$

in cui  $\gamma_{LV}$  è la tensione superficiale all'interfaccia liquido-aria,  $r$  è il raggio del poro,  $\theta$  è l'angolo di contatto tra l'interfaccia liquido-solido-aria. Le pressioni che si vengono a generare possono superare il valore di 1000bar.

Se localmente la differenza di stress supera un valore limite dato dalla forza di legame del reticolo di gel avviene la rottura del film.



**Figura 1.11:** Formazione di rotture locali a causa di differente stress di trazione generato nei pori.

Questa tipologia di stress tuttavia non è l'unica che minaccia l'integrità della struttura, infatti durante la fase di riscaldamento si verifica un'evaporazione del liquido che porta ad una contrazione del film, ma questo è vincolato alla superficie del substrato e quindi per rilassare la tensione diminuisce di spessore diventando più denso. Quando il processo di solidificazione è giunto al termine però il film non ha più modo di rilassare gli stress termici causati dai diversi coefficienti di dilatazione (saranno stress di compressione se  $\alpha_{\text{film}} < \alpha_{\text{substrato}}$  o di trazione se  $\alpha_{\text{film}} > \alpha_{\text{substrato}}$ ) e di conseguenza anche in questo caso si ha la possibile formazione di rotture.

Lo stress di trazione a cui è soggetto il film per effetto dell'essiccazione è calcolabile tramite la seguente equazione:

$$\sigma = \left[ \frac{E}{1-n} \cdot \frac{f_s - f_r}{3} \right] , \quad (1.4)$$

dove  $E$  è il modulo di Young,  $n$  è il rapporto di Poisons,  $f_s$  è la frazione volumetrica di solvente al punto di solidificazione,  $f_r$  è la frazione volumetrica di solvente residua nel film asciutto. Lo stress così calcolato è molto vicino al valore della tensione nel liquido ( $\sigma \approx P$ ).

La tensione introdotta tramite il trattamento termico è invece calcolabile tramite la relazione:

$$\sigma = (\alpha_s - \alpha_f)E_f \Delta T \quad (1.5)$$

in cui  $\Delta T$  è la variazione della temperatura,  $E_f$  è il modulo di Young del film,  $\alpha_s$  e  $\alpha_f$  sono rispettivamente i coefficienti di espansione termica del substrato e del film.

# Bibliografia

- [2] Jensen, K. F., W. Kern (1991) in *Thin Film Processes II*. Eds. J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press, New York (U.S.A.).
- [3] Brinker, C. J., G.W. Sherrer (1990) in *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Accademic Press, San Diego (CA).
- [5] Schwartz, R. W., D.J.Eichorst, D.A. Payne (1986) in *Better Ceramics Through Chemistry II*. editors. Materials Research Society Symposia Proceedings, **73**, Materials Research Society, Pittsburgh (PA).
- [6] Roy, R. (1969). Gel Route to Homogeneous Glass Preparation. *Journal of the American Ceramic Society*, **52**, Issue 6, 344.
- [7] Matijević, E. (1986) in *Science of Ceramic Chemical Processing*. eds. L. L. Hench and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 463-481.
- [8] Livage, J., M. Henry, C. Sanchez (1988) Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, in *Progress in Solid State Chemistry*,**18**, 259-342.
- [9] Mehrotra, R. C. (1966). Synthesis and Properties of Alkoxy and Acyloxysilanes. *Pure and Applied Chemistry*, **13**, Issue 1-2, 111–132.
- [10] Wang, S., D. K. Wang, S. Smart, J. C. Diniz da Costa (2015). Ternary Phase-Separation. Investigation of Sol-Gel Derived Silica from Ethyl Silicate 40. *Scientific Reports*.
- [11] Cushing, B. L., V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor (2004). Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chem. Rev*, **104**, 3893-3946.
- [12] Brinker, C. J., Alan Hurd (1994). Fundamentals of sol-gel dip-coating. *J. Phys. III France*, **4**, 1231-1242.

## Siti web

- [1] <http://www.treccani.it/vocabolario/superficie/>  
(ultimo accesso: 05/01/2017)
- [4] <http://www.gitam.edu/eresource/nano/NANOTECHNOLOGY/bottamup%20app.htm>  
(ultimo accesso: 13/01/2017)



# Capitolo 2

## Teoria sulla bagnabilità di una superficie e sulla condensazione

In questo capitolo è brevemente presentata la teoria riguardante la bagnabilità di una superficie, in quanto determina il modo di condensazione del vapore su di essa.

È riportata inoltre la classificazione di questi modi di condensazione, studiando in particolare il fenomeno della condensazione a gocce.

### 2.1 Bagnabilità di una superficie ed angolo di contatto

La bagnabilità di una superficie è definita come il comportamento che ha un liquido su una superficie con la quale viene in contatto, in presenza di una fase gassosa.

Le caratteristiche di bagnabilità sono completamente descrivibili misurando l'angolo di contatto ( $\vartheta$ ), definito come l'angolo formato dalla tangente all'interfaccia liquido-aeriforme, e dalla tangente alla superficie solida, in corrispondenza della linea di contatto tra le tre fasi.

Il comportamento della goccia a contatto con la superficie è molto diversificato, può succedere infatti che essa diffonda sulla superficie oppure tenda a ridurre il più possibile l'area di interazione con le altre fasi andando ad assumere una geometria emisferica o al limite completamente sferica. Il verificarsi di un fenomeno piuttosto dell'altro è dovuto alla combinazione di processi complessi, di cui alcuni si originano alla microscala e sono spiegabili in termini di proprietà chimico-fisiche della superficie e del fluido e di interazioni di Van der Waals a lungo raggio; altri fenomeni sono puramente statistici e possono variare da campione a campione.

Tra le varie proprietà della superficie sicuramente la più interessante è la sua energia libera, poiché se nota e si conosce anche l'energia superficiale del liquido, è possibile stimare il comportamento che avrà il liquido a contatto con il substrato<sup>[1]</sup>.

Le molecole dello stesso materiale sviluppano tra di loro delle forze d'interazione attrattive, definite come forze di coesione, mentre con materiale diverso si origina un'altra tipologia di forze, definite di adesione. L'equilibrio tra le forze di coesione e le forze di adesione porta al grado di bagnabilità del solido.

Nei liquidi l'energia superficiale (definita anche tensione superficiale) è dovuta ad uno squilibrio a causa di un mancato bilanciamento di forze e produce una risultante non nulla. Tale risultante tenderebbe a far spostare le molecole di superficie verso il *bulk* del materiale, facendole sfuggire da essa e di conseguenza la materia tenderà ad esporre la minima area superficiale possibile che, in caso sia isotropa, è raggiungibile attraverso una forma sferica. L'energia potenziale più elevata posseduta dalle molecole della superficie rispetto a quella delle molecole all'interno del liquido comporta che per aumentare l'estensione della superficie d'interfaccia ( $dA$ ) bisogna compiere un lavoro ( $dW$ ) legato all'aumento dell'energia libera ( $dG$ ) e proporzionale alla tensione superficiale ( $\gamma$ ), secondo la relazione:

$$dW = dG = \gamma \cdot dA \quad ; \quad (2.1)$$

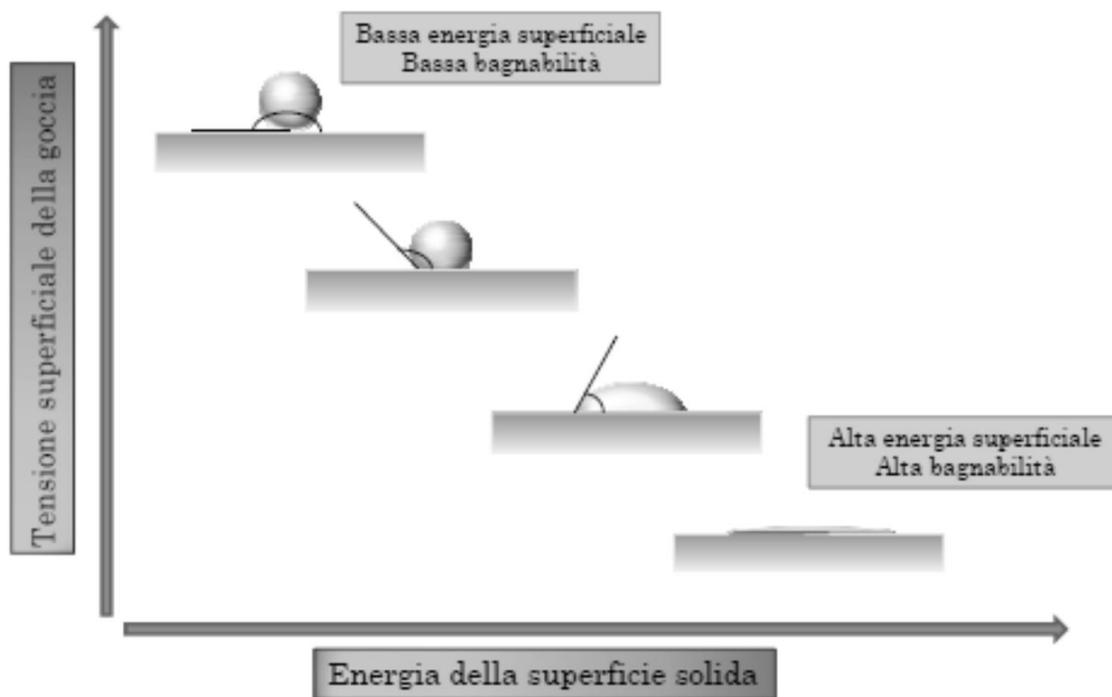
da cui si ricava facilmente l'espressione per la tensione superficiale:

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T} = \left( \frac{dW}{dA} \right) \quad . \quad (2.2)$$

Per energia superficiale dei solidi s'intende analogamente l'energia di eccesso che si ha sulla superficie del solido rispetto al *bulk* a causa di uno stato tensionato simile a quello dei liquidi. Per i solidi in generale è possibile distinguere due tipologie di superfici:

- superfici ad alta energia: i legami che tengono insieme gli atomi sono di tipo chimico (legami covalenti, ionici o metallici) e sono molto forti. La maggior parte dei liquidi riesce a bagnare completamente una superficie ad elevata energia;
- superfici a bassa energia: le molecole sono vincolate tra loro da forze di tipo fisico (legami di Van der Waals o legami a ponte di idrogeno). Tali superfici sono bagnabili solo da liquidi a bassa tensione superficiale come idrocarburi o liquidi molecolari.

L'effetto combinato dell'energia superficiale del liquido e del solido sulla bagnabilità è osservabile nel seguente schema:



**Figura 2.1:** Rappresentazione schematica della dipendenza della bagnabilità della superficie in funzione dell'energia superficiale solida e liquida.

Come precedentemente introdotto è possibile descrivere completamente l'interazione solido-liquido mediante determinazione dell'angolo di contatto statico ( $\vartheta$ ), nel caso in cui il liquido bagna perfettamente la superficie l'angolo determinato è nullo, mentre quando la goccia è perfettamente sferica, e quindi  $\vartheta = 180^\circ$ , si ha una situazione di non bagnabilità perfetta. Nel mezzo delle due condizioni ideali di bagnabilità e non bagnabilità sono presenti delle situazioni intermedie per le quali l'angolo di contatto è  $0^\circ < \vartheta < 180^\circ$ . In tali situazioni intermedie è possibile effettuare un'ulteriore classificazione, definendo<sup>[2]</sup>:

- $0^\circ < \vartheta \leq 90^\circ$ : superficie idrofilica;
- $90^\circ < \vartheta \leq 140^\circ$ : superficie idrofobica;
- $140^\circ < \vartheta \leq 180^\circ$ : superficie superidrofobica.

Riassumendo quindi:

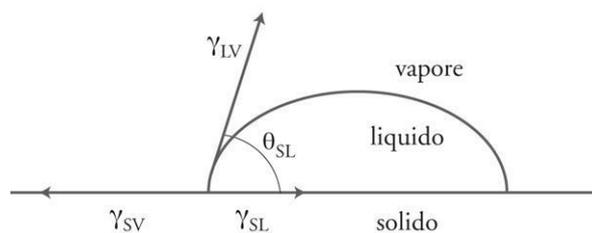
*Tabella 2.1: Riassunto delle proprietà di bagnabilità di una superficie.*

Angolo di contatto	Grado di bagnabilità	Forza di		
		adesione	coesione	
$\theta = 0^\circ$	Perfetta	Molto forte	Molto forte	
$0^\circ < \theta \leq 90^\circ$	Alta	Forte	Forte	
		Debole	Debole	
$90^\circ < \theta \leq 140^\circ$	Medio-bassa	Debole	Forte	
$140^\circ < \theta \leq 180^\circ$	Bassa	Debole	Forte	
$\theta = 180^\circ$	Nulla	Molto debole	Molto forte	

Da un punto di vista strettamente termodinamico l'angolo di contatto in condizioni di equilibrio statico è calcolabile mediante l'equazione di Young<sup>[3]</sup>:

$$\gamma_{LG} \cdot \cos \vartheta = (\gamma_S - \gamma_{SL}) - (\gamma_S - \gamma_{SG}) \approx \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad , \quad (2.3)$$

dove  $\gamma_{AB}$  indica la tensione superficiale tra le fasi A e B mentre i simboli S, L, G indicano rispettivamente la fase solida, liquida e gassosa secondo il seguente schema:



*Figura 2.2: Angolo di contatto in una goccia sessile<sup>[4]</sup>*

È possibile modificare la **formula 2.3** in maniera tale da permettere un calcolo diretto dell'angolo di contatto:

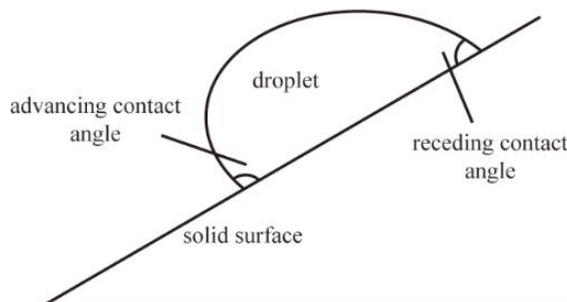
$$\cos \vartheta \approx \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.4)$$

Le *formule 2.3* e *2.4* tuttavia sono esclusivamente applicabili a una superficie perfettamente liscia e chimicamente omogenea. Nella realtà le superfici solide non sono mai perfettamente lisce e presentano sempre delle piccole variazioni locali della composizione, anche a causa di un possibile assorbimento di atomi, molecole o ioni su di essa. Per tale motivo non è conveniente basarsi esclusivamente sui dati teorici ma conviene sempre effettuare una misura sperimentale diretta.

Queste imperfezioni superficiali portano ad un altro effetto caratteristico del processo di condensazione a gocce, ovvero alla formazione di un angolo di isteresi. È noto infatti che quando una goccia è fatta espandere su una superficie e poi è lentamente ritirata, oppure è appoggiata su una superficie che successivamente è lentamente messa in moto, si generano due distinte tipologie di angoli di contatto indicati come angolo di avanzamento ( $\vartheta_{adv}$ ) ed angolo di recessione ( $\vartheta_{rec}$ ), la differenza tra questi due angoli è chiamata isteresi ed è causata da tre diversi fattori:

1. disomogeneità della composizione superficiale;
2. rugosità superficiale;
3. impurezze sulla superficie.

L'importanza dell'isteresi è dovuta al fatto che svolge un ruolo molto importante nella stabilità della goccia in un substrato inclinato, elevate isteresi offrono infatti alla goccia la possibilità di adottare una forma che meglio riesce a supportare il peso del liquido contro la gravità.



**Figura 2.3:** Comportamento di una goccia su una superficie reale inclinata

La differenza degli angoli di contatto tra la parte superiore ed inferiore della goccia permette infatti di generare una variazione nelle forze di tensione superficiale che servono

a bilanciare la differenza di pressione idrostatica attraverso l'interfaccia, permettendo alla goccia di mantenere la sua posizione e resistere alle forze di volume.

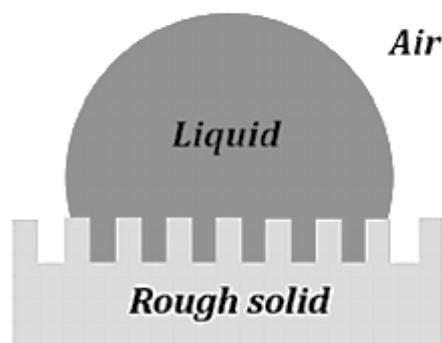
Il primo che ha fornito una spiegazione dell'effetto della rugosità sull'angolo di contatto fu Wenzel nel 1936<sup>[5]</sup>, il quale propose la seguente equazione per determinare l'angolo di contatto apparente ( $\vartheta_w$ ):

$$\cos \vartheta_w = r \cdot \cos \vartheta , \quad (2.5)$$

in cui  $r$  è il grado di rugosità ( $r = 1$  nel caso di superficie completamente liscia, mentre  $r \geq 1$  per superfici rugose) e  $\vartheta$  è l'angolo calcolato secondo l'equazione di Young. Il grado di rugosità si ottiene mediante rapporto tra l'area superficiale vera e quella proiettata, definendo come area superficiale vera l'area realmente bagnata dalla goccia, tenendo conto delle sue rugosità, mentre è definita area superficiale proiettata (o apparente, o geometrica) la proiezione della goccia sul piano geometrico della superficie, ovvero l'area che macroscopicamente appare bagnata dalla goccia.

L'equazione ammette due diversi comportamenti per le superfici rugose, su quelle che hanno un comportamento idrofilico infatti si determina  $\vartheta \geq \vartheta_w$ , mentre su quelle idrofobiche si osserva che  $\vartheta \leq \vartheta_w$ ; di conseguenza la rugosità superficiale amplifica le caratteristiche di idrofilicità o idrofobicità della superficie.

Da un punto di vista fisico la spiegazione a questo fenomeno è che il liquido tende a diffondere di più su un substrato con superficie idrofilica e rugosa poiché permette di avere maggiore contatto solido/liquido e quindi è un processo termodinamicamente favorito, viceversa con superficie idrofobica e rugosa mantenendo lo stesso angolo di contatto la superficie coperta dal liquido sarebbe maggiore, portando ad un processo termodinamicamente sfavorito. Per questo l'angolo di contatto è ridotto rispetto ad una superficie liscia.



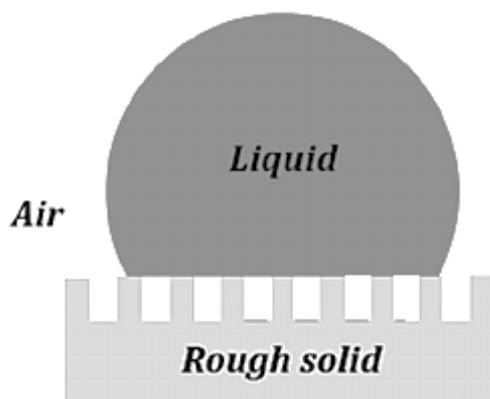
**Figura 2.4:** Goccia di liquido su superficie rugosa nello stato di Wenzel.<sup>[6]</sup>

Un ragionamento simile può essere applicata ad una goccia su superficie chimicamente eterogenea, in tal caso l'angolo di contatto apparente ( $\vartheta_c$ ) è calcolabile mediante la relazione proposta da Cassie-Baxter, che per due differenti componenti può essere scritta nella forma:

$$\cos \vartheta_c = f_1 \cdot \cos \vartheta_1 + f_2 \cdot \cos \vartheta_2 \quad (2.6)$$

in cui  $\vartheta_1$  e  $\vartheta_2$  sono gli angoli di contatto secondo l'equazione di Young rispettivamente per il componente 1 ed il componente 2, mentre  $f_1$  e  $f_2$  sono le frazioni d'area occupate dal componente 1 e dal componente 2 (per cui  $f_1 + f_2 = 1$ ). Il valore di  $\vartheta_c$  sarà perciò ristretto nell'intervallo  $[\vartheta_1, \vartheta_2]$ . Il coseno dell'angolo apparente risulta quindi essere una media dei coseni degli angoli di contatto di Young su ciascun componente pesata linearmente rispetto alle frazioni dell'area occupata.

Nel caso in cui uno dei due componenti è aria è possibile rappresentare il sistema come nella seguente figura:



**Figura 2.5:** Goccia di liquido su una superficie rugosa nello stato di Cassie-Baxter.<sup>[6]</sup>

In tal caso la goccia non bagna tutta la superficie sottostante, ma si adagia esclusivamente sui picchi delle rugosità superficiali, lasciando intrappolata dell'aria tra di essi. Di fatto si ottiene di conseguenza una superficie eterogenea composta dal materiale del substrato e dall'aria.

Si ricorda che il modello sopra presentato è estendibile anche a superfici prive di rugosità e composte da più di due materiali. In tal caso, per estensione della **formula 2.6** l'equazione è la seguente:

$$\cos \vartheta_c = \sum_i^{nc} f_i \cdot \cos \vartheta_i \quad (2.7)$$

dove  $nc$  è il numero di componenti che compongono la superficie.

Questa situazione permette di aumentare notevolmente l'idrofobicità di una superficie, in condizioni di rugosità controllata<sup>[7]</sup>, perché l'angolo di contatto tra aria ed acqua è 180°.

## 2.2 La condensazione

Con il termine condensazione si definisce il passaggio di fase dallo stato vapore allo stato liquido di una certa sostanza, a cui è associato un trasferimento di materia che migra dal vapore attraverso l'interfaccia liquido-gas a causa della riduzione di pressione localizzata in prossimità dell'interfaccia. A seconda delle caratteristiche del processo è possibile individuare differenti tipologie di condensazione, riassumibili in due macro-insiemi: la condensazione omogenea e la condensazione eterogenea.<sup>[8]</sup>

La condensazione omogenea avviene in totale assenza di materiale diverso da quello che compone il vapore e si verifica nel *bulk* del sistema, quando la temperatura raggiunge un valore al di sotto della temperatura di saturazione per la determinata pressione dell'ambiente. Questo tipo di condensazione avviene in maniera stocastica a causa del moto browniano delle molecole di vapore che fluttuando si scontrano tra loro originando legami intermolecolari tipici dello stato liquido.

La condensazione eterogenea avviene invece quando il vapore condensa sulla superficie (liquida o solida) di un materiale diverso da ciò che compone il vapore o su dei nuclei di condensazione distribuiti nel volume. Nel primo caso si tratta di una condensazione superficiale ed è il meccanismo che trova più applicazione da un punto di vista industriale e quindi è anche il più ampiamente studiato ingegneristicamente; nel secondo caso si tratta di condensazione volumetrica e ne sono degli esempi le nuvole di condensa e la nebbia.

Affinché avvenga la condensazione sulla superficie quest'ultima deve essere ad una temperatura inferiore rispetto a quella di saturazione del vapore, deve cioè possedere un certo grado di sottoraffreddamento.

Il passaggio di fase su una superficie può comportare la formazione di un film continuo sul substrato freddo (condensazione a film) oppure formare delle gocce (condensazione a gocce)<sup>[9]</sup>.

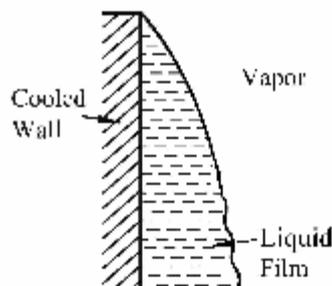
La tipologia di condensazione è in funzione della bagnabilità della superficie<sup>[10]</sup>, è relativa cioè all'energia libera della parete del solido e alla tensione superficiale del condensato. La condensazione a film si verifica quando il liquido "bagna" il substrato, possiede cioè un'elevata affinità con esso, mentre in caso contrario dove liquido-substrato hanno scarsa affinità avviene un meccanismo di condensazione a gocce.

Questo processo ha un elevato interesse ingegneristico poiché, come precedentemente introdotto, la condensazione avviene in un numero molto elevato di operazioni industriali, la formazione del film di liquido comporta una resistenza al trasferimento di calore e la sua eliminazione comporterebbe un elevato aumento dell'efficienza di scambio termico. Per esempio introdurre un meccanismo di condensazione a gocce permetterebbe di diminuire notevolmente le aree necessarie allo scambio termico e quindi ridurre la dimensione ed il costo delle apparecchiature.

Attualmente tuttavia non sono ancora stati sviluppati rivestimenti in grado di sostenere un processo di condensazione a gocce soddisfacente, intendendo cioè substrati in grado di resistere alle condizioni tipiche di un processo di condensazione per tempi sufficientemente lunghi, compatibili con il ciclo industriale dell'*equipment*.

### 2.2.1 Condensazione a film su superficie verticale<sup>[11]</sup>

Quando il liquido che si produce dalla condensazione del vapore su una superficie sottoraffreddata bagna bene il substrato avviene il fenomeno di condensazione a film.



**Figura 2.6:** Rappresentazione della formazione di condensazione a film.

Il primo a studiare il meccanismo di condensazione a film fu Nusselt<sup>[12]</sup> nel 1916, che sotto le seguenti ipotesi:

- il film di condensato si muove solo per effetto della gravità;
- il vapore è saturo alla temperatura di saturazione  $T_s$ ;
- il trasferimento di calore attraverso il film di condensato avviene solo per conduzione;
- le proprietà del condensato non variano lungo il film;
- il film di condensato si muove con moto laminare;
- il vapore non esercita alcun sforzo sulla superficie liquida e quindi si considera velocità nulla;

- la parete si trova alla temperatura isoterma  $T_w$ ;
- non si considerano forze di inerzia sul liquido;

sviluppo un modello che permette il calcolo del coefficiente di scambio termico ( $\bar{\alpha}_{NU}$ ) secondo la seguente formula:

$$\bar{\alpha}_{NU} = 0,943 \left\{ \frac{\rho_l(\rho_l - \rho_v)gh_{lg}\lambda_l^3}{4\mu_l(T_S - T_W)L} \right\}^{\frac{1}{4}} \quad (2.8)$$

dove  $\mu_l$  e  $\rho_l$  sono rispettivamente la viscosità e la densità del liquido,  $\rho_v$  è la densità del vapore,  $h_{lg}$  è il calore latente di vaporizzazione,  $\lambda_l$  è la conduttività termica del liquido,  $T_S$  e  $T_W$  sono rispettivamente le temperature di saturazione e della parete e  $L$  è la lunghezza della parete.

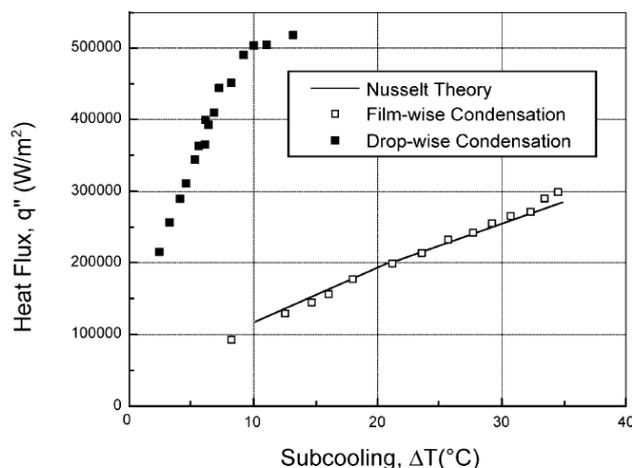
Tramite tale modello è possibile determinare anche lo spessore del film di liquido ( $\delta$ ), di particolare interesse in quanto costituisce la resistenza termica del fenomeno:

$$\delta = \left( \frac{3\mu_l\Gamma}{\rho_l(\rho_l - \rho_g)g} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.9)$$

in cui  $\Gamma$  è la portata di condensato per unità di profondità del liquido.

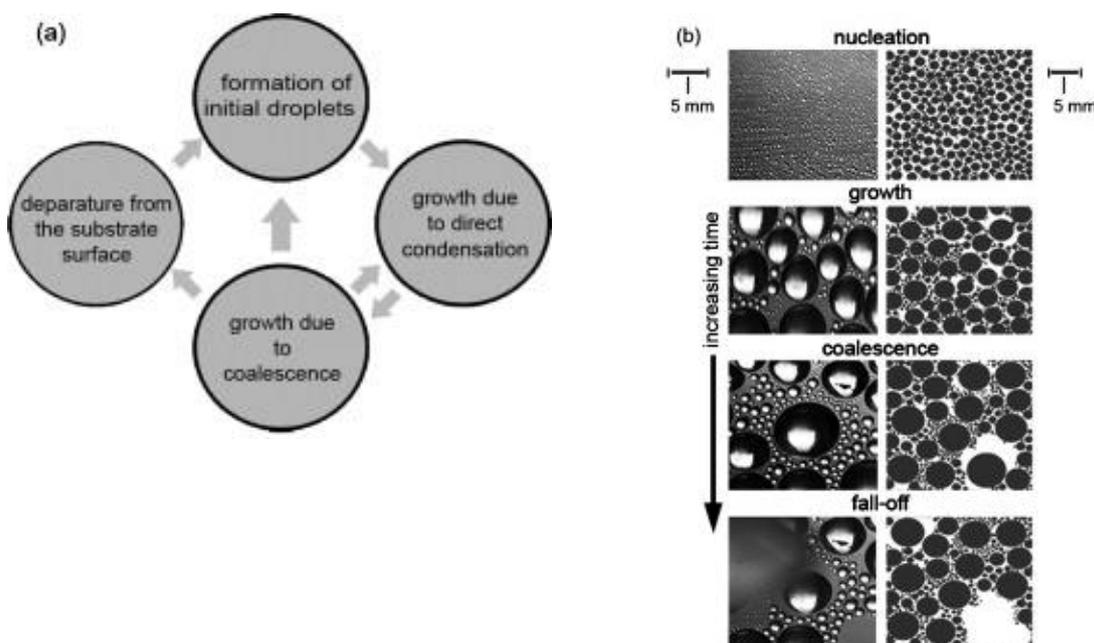
### ***2.2.2 Condensazione a gocce su superficie verticale***

Il processo di transizione di fase da vapore a liquido nella forma di gocce discrete su una superficie fredda è definito condensazione a gocce. Tale processo si realizza quando il condensato non bagna il substrato, con l'eccezione di alcuni difetti locali dove esiste una buona bagnabilità, permettendo un processo di nucleazione ed accrescimento delle goccioline di liquido, eliminando la resistenza termica del condensato. Il calore trasferito durante questo processo può raggiungere un ordine di grandezza più elevato rispetto alla condensazione a film.



**Figura 2.7:** Variazione del flusso di calore in funzione del sottoraffreddamento del substrato. Si nota che per condensazione a goccia i flussi sono più elevati rispetto alla condensazione a film.<sup>[13]</sup>

Il processo di condensazione a gocce può essere considerato un processo quasi ciclico come rappresentato nella seguente figura:



**Figura 2.8:** (a) Rappresentazione schematica della ciclicità della condensazione a gocce su un substrato verticale; (b) evoluzione dimensionale delle gocce osservata su un substrato di vetro rivestito con octil-decil-tricoloro-silano e simulata al computer.<sup>[14]</sup>

La condensazione a gocce inizia ad un livello atomico, con la formazione di piccoli *cluster* di atomi su dei centri preferenziali di nucleazione anch'essi di dimensioni atomiche, e successiva crescita per condensazione diretta del vapore su di essi. Successivamente a causa della vicinanza di questi centri, le gocce in continuo aumento di dimensioni entrano

in contatto tra loro dando fenomeni di coalescenza e quando raggiungono un diametro tale per cui le forze volumetriche superano la tensione superficiale, che permette loro di rimanere adese alla superficie, iniziano a scivolare via, vista la verticalità del substrato, continuando a crescere durante il percorso di caduta per coalescenza con le altre gocce che incontrano lungo il loro cammino e lasciando la superficie pulita e disponibile per la formazione di nuovi nuclei.

La condensazione a gocce dipende da diversi parametri, difficilmente determinabili sperimentalmente, tra i quali si ricordano la densità dei siti di nucleazione, il grado di idrofobicità, lo spessore del *layer* di *coating*, il grado di sottoraffreddamento e le condizioni ambientali. Inoltre, in letteratura non si trova un'univoca descrizione dei seguenti fenomeni: la formazione delle gocce alla scala atomica, la gerarchia degli eventi nel fenomeno, i meccanismi di coalescenza e crescita, l'isteresi dell'angolo di contatto e l'instabilità delle gocce.

Tra le difficoltà di descrivere con esattezza la condensazione a gocce si ricorda che piccole variazioni della morfologia superficiale alla scala micro- o nano- metrica porta a notevoli cambiamenti della distribuzione dei siti di nucleazione ed inoltre influiscono sulla mobilità delle gocce.

Riassumendo le principali difficoltà che si possono incontrare nella comprensione fenomenologica e nella verifica sperimentale della condensazione a gocce sono<sup>[8]</sup>:

1. resistenza del rivestimento: deve essere sviluppato un *coating* in grado di resistere a molti cicli di condensazione. Il substrato ideale ha bassa resistenza termica, alta durabilità, alta resistenza all'abrasione e bassa energia superficiale;
2. la misura del trasferimento di calore: le investigazioni sperimentali sullo scambio termico producono dati molto dispersi a causa della difficoltà di misurare bassi  $\Delta T$ ;
3. conducibilità termica del substrato: l'effetto della conducibilità termica del substrato di scambio termico durante la condensazione a gocce è oggetto di controversie;
4. meccanismo di condensazione: l'interrelazione gerarchica del processo dalla scala atomica fino alla goccia non è ben compresa e molti quesiti come quale parte della superficie agisce da sito di nucleazione, quale correlazione esiste tra la morfologia e la densità di siti di nucleazione, come le gocce si distribuiscono sul substrato e che dimensione critica devono avere per rotolare via rimangono tutt'ora senza una risposta precisa;

5. controllabilità: la condensazione a gocce dipende dalle proprietà termofisiche del fluido, dalle proprietà chimico-fisiche del substrato freddo, dalla sua orientazione, dalla tensione superficiale, dal sottoraffreddamento e dalla pressione di saturazione. Uno stretto controllo è pertanto difficile da realizzare.
6. fenomeno multiscala: il meccanismo complessivo di formazione delle gocce su una superficie avviene a diverse scale di dimensione, variando da scale atomiche per la fase di nucleazione a scale intermedie in cui è importante la tensione superficiale, fino a scale di dimensioni elevate in cui il ruolo più importante è svolto dalle forze volumetriche.



# Bibliografia

- [1] Law, B. M., S. P. McBride, J. Y. Wang, H. S. Wi, G. Paneru, S. Betelu, B. Ushijima, Y. Takata, B. Flanders, F. Bresme, H. Matsubara, T. Takiue, M. Aratono (2017). Line tension and its influence on droplets and particles at surfaces. *Progress in Surface Science*, **92**, 1 – 39.
- [2] Law, K. Y. (2014). Definitions for Hydrophilicity, Hydrophobicity, and Superhydrophobicity: Getting the Basics Right. *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 686-688.
- [3] Young, T. (1805). An Essay on the Cohesion of Fluids. *Phil. Trans. R. Soc. Lond*, **95**, 65-87.
- [4] Zisman, W. A. (1964). Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Advances in Chemistry; American Chemical Society*, 1-51.
- [5] Wenzel, R. N. (1936). Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Industrial and Engineering Chemistry*, **28**, n°8, 988-994.
- [6] Nosonovsky, M., R. Ramachandran (2015). Geometric Interpretation of Surface Tension Equilibrium in Superhydrophobic Systems. *Entropy*, **17**, 4684-4700.
- [7] Rose, J. W. (2002). Dropwise condensation theory and experiment: a review. *Proc Instn Mech Engrs Part A: J Power and Energy*, **216**, 115-128
- [8] Khandekar, S., K. Muralidhar (2014). *Dropwise Condensation on Inclined Textured Surfaces*. Springer, New York (U.S.A.).
- [9] Rose, J. W. (2001). Dropwise condensation theory and experiment: a review. *Proc Instn Mech Engrs Part A: J Power and Energy*, **216**, 115-128.
- [10] Pawar, N. D., S. Kondaraju (2016). Effect of Surface Wettability on Dropwise Condensation Using Lattice Boltzmann Method. *ASME. International Conference on Micro/Nanoscale Heat Transfer.*, **1**.
- [11] Pandey, S. (2012). Dropwise and filmwise condensation. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, **3**, n°4, 1-5.
- [12] Nusselt, W. (1916). Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes. *Zeitschrift VDI*, **60**, 541-546, 569-575.

- [13] Chung, B. J., S. Kim, M. C. Kim (2004). Experimental comparison of film-wise and drop-wise condensations of steam on vertical flat plates with the presence of air. *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, **31**, n° 8, 1067-1074.
- [14] Sikarwar, B. S, N. K. Battoo, S. Khandekar, K. Muralidhar (2011). Dropwise Condensation Underneath Chemically Textured Surfaces: Simulation and Experiments. *Journal of Heat Transfer*, **133**, 021501-1 - 021501-15.

# Capitolo 3

## Film di nanoparticelle di SiO<sub>2</sub> funzionalizzate con gruppi metilici

In questo capitolo si discutono i risultati ottenuti dalla deposizione di film di nanoparticelle di silice sulla superficie in alluminio utilizzando come precursore metil- trietossisilano e successiva caratterizzazione mediante determinazione degli angoli di contatto e microscopie al microscopio ottico e a scansione elettronica (*Scanning Electron Microscopy*, SEM).

Sono presentate inoltre delle prove di durabilità del rivestimento in impianto di scambio termico, utilizzando come sintesi le metodiche che nelle precedenti caratterizzazioni hanno mostrato di possedere migliori proprietà.

### 3.1 Introduzione

Le superfici con bagnabilità controllata hanno goduto nell'ultimo decennio di grande interesse nella ricerca accademica ed industriale perché esibiscono un numero molto elevato di proprietà inusuali, ad esempio è possibile introdurre delle caratteristiche di idrofobicità che permettono un elevato angolo di contatto con l'acqua, una resistenza al flusso estremamente bassa e delle proprietà autopulenti.

Il controllo della bagnabilità è una sfida impegnativa poiché prevede la conoscenza di competenze interdisciplinari derivanti dalla necessità di comprendere come le leggi fisiche che regolano il fenomeno si modificano a causa della variazione la composizione chimica e la struttura della superficie, influenzandone il comportamento nel contatto con i liquidi.<sup>[1]</sup>

L'applicazione di queste conoscenze è stata eseguita su un numero molto elevato di substrati di diversa natura come vetro, ceramica, leghe e metalli; tramite l'applicazione di rivestimenti superficiali organici, inorganici e ibridi organici-inorganici.

Trattando in particolare il caso di materiali metallici la letteratura scientifica è notevolmente ricca di sintesi per la fabbricazioni di superfici idrofobiche, recentemente Wang *et al.*<sup>[2]</sup> hanno prodotto un rivestimento superidrofobico stabile per semplice immersione di una lastra di rame in una soluzione di acidi grassi. Qu *et al.*<sup>[3]</sup> hanno in

seguito proposto una sintesi innovativa che prevede l'azione di un mix di acido nitrico e perossido di idrogeno come agente di *etching* e successiva deposizione di fluoro-alcil-silani per ridurre l'energia libera superficiale, dimostrandone l'applicabilità su acciaio, leghe di rame e leghe di titanio. Una tecnica simile è stata poi sviluppata con successo anche su superfici di alluminio da Parin *et al.*<sup>[4]</sup> dove è stato utilizzato studiato come agente di *etching* sia del cloruro di ferro(III) sia del cloruro di rame(II) e per abbassare l'energia libera superficiale sono stati utilizzati, anche in questo caso, dei silani fluorurati.

Tale tipologia di rivestimento tuttavia quando impiegato per ottenere un meccanismo di condensazione a gocce su superfici di alluminio ha mostrato importanti limiti di applicabilità a causa della scarsa durata del *coating*, poiché viene compromesso da fenomeni congiunti di corrosione del substrato sottostante, idrolisi dei silani ed azione meccanica di abrasione del flusso di vapore.

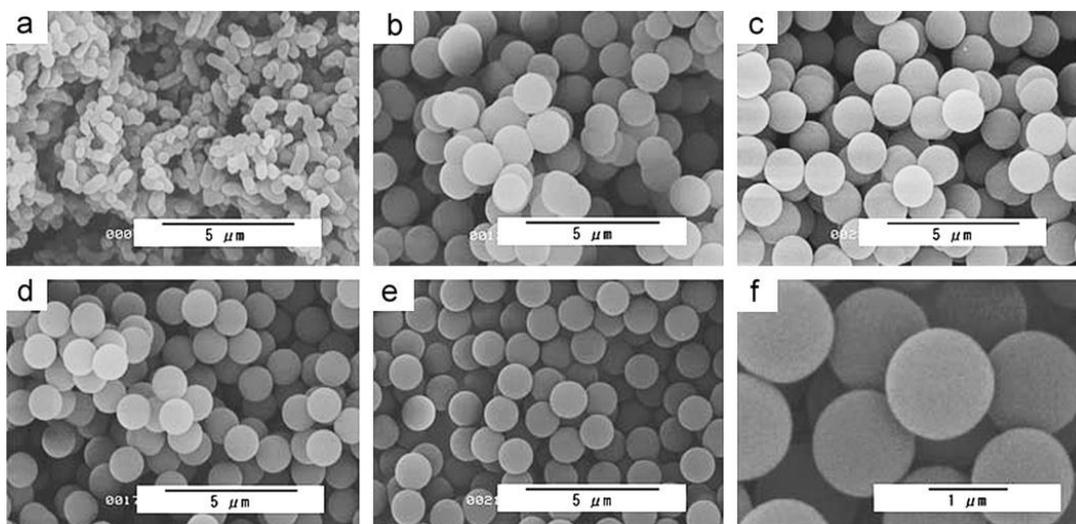
Un metodo per introdurre proprietà idrofobiche su superfici metalliche attualmente poco investigato ma che possiede un potenziale tecnologico elevato è la tecnica di rivestimento sol-gel, il cui concetto base è la deposizione di una barriera idrofobica tramite formazione di film di nanoparticelle sulla superficie del metallo. Sintesi di film sol-gel organometallici per il *coating* di superfici in rame sono già stati eseguiti da Venkateswara Rao *et al.*<sup>[5]</sup> che hanno previsto l'utilizzo di metil-trietossi-silano (MTES) come precursore, adoperando come meccanismo di reazione una classica sintesi di Stöber. A differenza dei precedenti autori in questo caso è stata posta particolare attenzione sulla durabilità e sulla stabilità meccanica del trattamento.

### 3.1.1 Metodo di Stöber<sup>[6]</sup>

Diverse sintesi sono state sviluppate negli ultimi decenni per la produzione di nanoparticelle caratterizzate da una distribuzione dimensionale piuttosto stretta e composizione simile; tra queste la tecnica maggiormente studiata consiste nel metodo di Stöber, sviluppato nel 1968, ma ancora la sintesi maggiormente impiegata. Brevemente il metodo originario prevedeva l'utilizzo di ortosilicato tetraetile (TEOS) come precursore aggiunto in una miscela di acqua, alcool ed ammoniaca ed agitato fino a formare delle nanoparticelle la cui dimensione è strettamente correlata alla concentrazione dei reagenti ed alla presenza di eventuali additivi. Sono state effettuate molte indagini per individuare la cinetica di formazione di tali nanoparticelle per poterne controllare precisamente la dimensione, la forma e l'uniformità delle stesse.

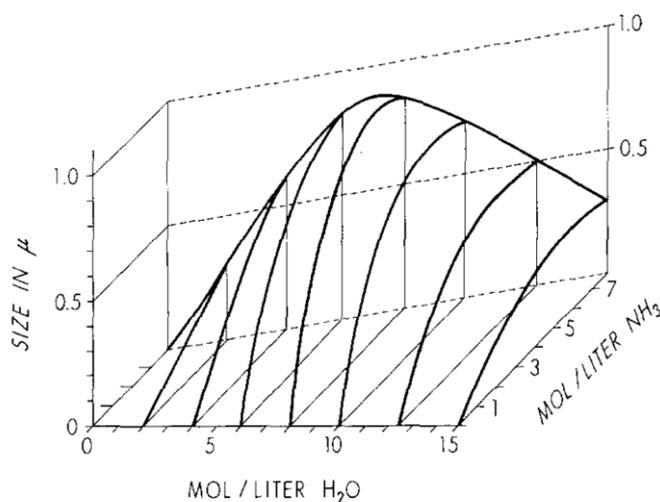
Ulteriori esperimenti hanno infatti dimostrato che controllando la velocità di inserimento del precursore nella soluzione e il rapporto solvente/precursore è possibile ottenere un fine

controllo delle dimensioni<sup>[7]</sup>, in particolare la dimensione delle particelle diminuisce aumentando la velocità di addizione del TEOS e inoltre all'aumento del rapporto solvente/precursore corrisponde una diminuzione non lineare della dimensione delle particelle. Quest'ultimo effetto è osservabile nella seguente immagine:



**Figura 3.1:** Nanoparticelle di silice sintetizzate tramite il metodo di Stöber al variare del rapporto metanolo/TEOS prima e dopo calcinazione. I rapporti di sintesi e lo stato non calcinato/calcinato sono riportati in seguito: (a) 300/non calcinato, (b) 750/non calcinato, (c) 1125/non calcinato, (d) 1500/non calcinato, (e) e (f) 1500/calcinato<sup>[8]</sup>.

Altri parametri influenti sulle dimensioni sono il rapporto acqua/precursore e il rapporto ammoniacca/precursore, i cui effetti sono rappresentati nel seguente diagramma:



**Figura 3.2:** Dimensione finale delle nanoparticelle di silice ottenute dalla reazione di TEOS con concentrazione 0,28M al variare delle concentrazioni di acqua ed ammoniacca in etanolo.

È anche possibile calcolare direttamente le dimensioni delle nanoparticelle tramite relazioni ricavate empiricamente da Razink *et al.*<sup>[9]</sup> e successivamente riportate:

$$d = A \cdot [H_2O]^2 \cdot \exp(-B \cdot [H_2O]^{1/2}) \quad , \quad (1.1)$$

in cui:

$$A = [TEOS]^{1/2} \cdot (82 + 151 \cdot [NH_3] + 1200 \cdot [NH_3]^2 - 366 \cdot [NH_3]^3) \quad , \quad (1.2)$$

e

$$B = 1,05 + 0,523 \cdot [NH_3] - 0,128 \cdot [NH_3]^2 \quad , \quad (1.3)$$

dove tutte le concentrazioni sono espresse in mol/L.

La dinamica di formazione e crescita delle nanoparticelle può essere modellata usando le equazioni che descrivono la nucleazione omogenea, dove la cinetica è tuttavia difficile da determinare, mentre il raggio critico al di sopra del quale la crescita della nanoparticella è termodinamicamente favorita può essere facilmente calcolato analiticamente.

Quando una soluzione è sovrassaturata di soluto infatti, l'energia libera di Gibbs è molto elevata e tende a ridursi originando un processo di nucleazione ed accrescimento delle particelle. L'energia libera di nucleazione ( $\Delta G$ ) dipende dal raggio dei nuclei ( $r$ ), dall'energia libera volumetrica ( $\Delta G_v$ ) e dall'energia superficiale ( $\gamma$ ) secondo la relazione:

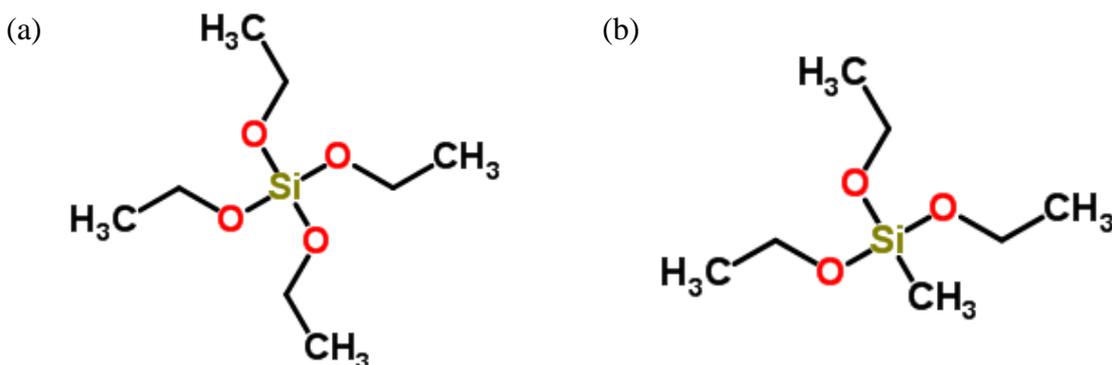
$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad . \quad (1.4)$$

Ad un certo raggio, definito raggio critico ( $r^*$ ) si verifica che  $d\Delta G(r^*)/dr = 0$ , quindi per un raggio della nanoparticella superiore al raggio critico la barriera energetica è superata e la crescita è termodinamicamente favorita, in caso contrario il germe cristallino tende a ridisciogliersi. Per una crescita omogenea delle particelle è meglio avere un tempo di nucleazione molto breve affinché in seguito abbiano a disposizione lo stesso tempo di accrescimento. È possibile calcolare il numero di nuclei in crescita per unità di volume per unità di tempo ( $R_N$ ) utilizzando la relazione:

$$R_N = [C_0 kT / (3\pi d^3 \eta)] e^{(-\Delta G_{0^*} / kT)} \quad , \quad (1.5)$$

in cui  $C_0$  è la concentrazione iniziale di soluto,  $d$  è il diametro delle specie in crescita,  $\eta$  è la viscosità e  $\Delta G_{0^*}$  è la barriera di energia critica che deve essere superata affinché avvenga la nucleazione. La crescita delle particelle dipende fortemente da fenomeni di diffusione e di cinetica di reazione, entrambi sono in funzione del tempo, della concentrazione, della temperatura, della viscosità della soluzione, ecc...<sup>[10]</sup>.

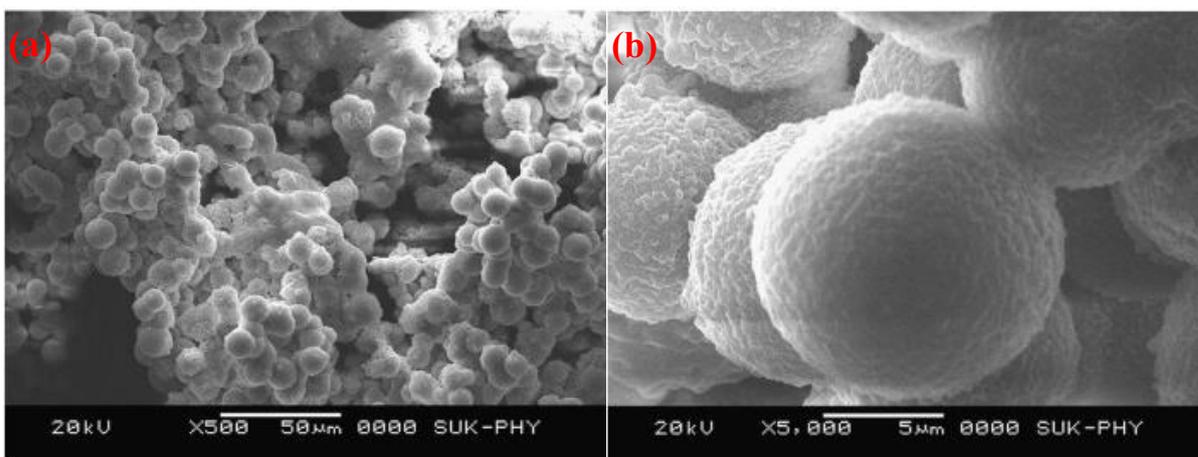
La bagnabilità dei film di nanoparticelle può quindi essere modificata adattando tale metodo di sintesi a precursori diversi dal TEOS, che contengano dei gruppi funzionali alchilici, quindi di natura apolare e idrofobici, in maniera tale che la loro presenza modifichi la struttura di silice che si viene a formare introducendo dei gruppi  $-R$ . In questo capitolo il precursore che svolge tale ruolo è il metil-trietossi-silano (MTES) che, come si evince dall'immagine seguente, possiede un gruppo metilico direttamente legato al silicio in sostituzione ad un gruppo  $-OCH_2CH_3$ .



**Figura 3.3:** Rappresentazione schematica della struttura delle molecole di: (a) TEOS, (b) MTES

Il gruppo  $-CH_3$  interrompe l'omogeneità del reticolo Si-O-Si nella nanoparticella, in quanto non è reattivo verso il meccanismo di idrolisi e condensazione che porta alla sua formazione e posizionandosi sulla superficie ne fa assumere un comportamento idrofobico.

Film di nanoparticelle di silice funzionalizzate con gruppi metilici depositate su rame sono già state osservate (§ 3.1), ottenendo delle dimensioni medie di alcuni micrometri e strutture piuttosto impaccate (**Figura 3.4**):



**Figura 3.4:** Morfologia superficiale dei film di nanoparticelle di silice funzionalizzate con gruppi metilici preparati tramite un rapporto molare di metanolo/MTES pari a 19,1 ad ingrandimento di: (a) 500x; (b) 5000x<sup>[51]</sup>.

In questo capitolo è investigata tale sintesi utilizzando come substrato per la deposizione alluminio, verificandone in particolare la capacità di adesione al metallo ed ottimizzandone i parametri per migliorare la durabilità nell'impianto.

### 3.2 Materiali e metodi

I reagenti utilizzati per la sintesi di film di nanoparticelle sono metil-trietossi-silano (MTES, 99%, Sigma-Aldrich), metanolo (MeOH, 99,8% anidro, Sigma-Aldrich), idrossido di ammonio ( $\geq 27\%$  NH<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich) e acqua distillata. Tutti i reagenti sono stati utilizzati come ricevuti.

I substrati utilizzati in questa sezione sono delle lastre di alluminio (AW 1050, quantità minima di alluminio 99,50%) e dei provini prodotti su misura per l'impianto di scambio termico (AW 1050, quantità minima di alluminio 99,50%, §D.1) con finitura superficiale come ricevuti, puliti tramite procedura di sonicazione in acetone per 5 minuti.

La soluzione per il *coating* è realizzata in condizioni basiche variando i rapporti molari al fine di studiarne l'influenza sul film finale. Sono state realizzate tre tipologie di sintesi seguendo i rapporti riportati in **Tabella 3.1**:

*Tabella 3.1: Rapporti molari tra reagenti nelle diverse sintesi studiate.*

Rapporto	Sintesi 1	Sintesi 2	Sintesi 3
MeOH/MTES	19,10	22,56	19,10
NH <sub>4</sub> OH 7M/MTES	0,66	1,62	1,31
H <sub>2</sub> O/MTES	4,31	11,09	8,60

La procedura operativa prevede di prelevare dapprima l'alcool, l'ammoniaca e l'acqua, lasciando in agitazione la soluzione così ottenuta mediante ancorotta magnetica per 30 minuti per garantire un'omogeneizzazione dei reagenti. Successivamente, mantenendo sempre attiva l'agitazione della soluzione, si aggiunge il MTES goccia a goccia e si attendono altri 15 minuti affinché le reazioni di idrolisi e condensazione abbiano sufficiente tempo per completarsi.

Il campione di alluminio è quindi immerso nella soluzione di *coating* con velocità d'inserimento di 12 cm/min ed è stato lasciato nel sol per 40 minuti. L'estrazione è eseguita a diversa velocità per studiarne l'effetto sulle caratterizzazioni, secondo la seguente tabella:

**Tabella 3.2:** Velocità di estrazione del substrato di alluminio dal sol.

<b>Velocità di estrazione</b>		
0,6 cm/min	12 cm/min	450 cm/min

Il campione è asciugato all'aria per 30 minuti ed infine trattato termicamente a diverse temperature per 3 ore con una rampa di riscaldamento di 2°C/min per espellere dai film eventuali reagenti residui e garantire la densificazione del network di silice, attraverso il completamento della reazione di condensazione. Le temperature studiate in questa fase sono:

**Tabella 3.3:** Temperature di trattamento termico dei film di nanoparticelle di silice funzionalizzate con gruppi metilici.

<b>Temperature di trattamento</b>	
250°C	350°C

I campioni così ottenuti sono poi sottoposti alla determinazione degli angoli di contatto e all'osservazione della morfologia superficiale mediante microscopia ottica e SEM.

Sulla base dei risultati ottenuti nelle caratterizzazioni sono scelte delle sintesi poi replicate sui provini in uso nell'impianto di scambio termico, per testarne la resistenza se esposti ad una corrente di vapore.

### 3.2.1 Nomenclatura dei campioni

La nomenclatura dei campioni in questo capitolo è stata assegnata secondo lo schema (nome precursore)\_(numero progressivo di sintesi)\_(temperatura di trattamento termico). Per semplicità si riportano in seguito due schemi riassuntivi:

*Temperatura di trattamento termico: 250°C*

	<b>Velocità di estrazione del campione</b>		
	<b>0,6 cm/min</b>	<b>12 cm/min</b>	<b>450 cm/min</b>
<b>Sintesi 1</b>	MTES_1_250	MTES_2_250	MTES_3_250
<b>Sintesi 2</b>	MTES_4_250	MTES_5_250	MTES_6_250
<b>Sintesi 3</b>	MTES_7_250	MTES_8_250	MTES_9_250

*Temperatura di trattamento termico: 350°C*

---

	Velocità di estrazione del campione		
	0,6 cm/min	12 cm/min	450 cm/min
<b>Sintesi 1</b>	MTES_10_350	MTES_11_350	MTES_12_350
<b>Sintesi 2</b>	MTES_13_350	MTES_14_350	MTES_15_350
<b>Sintesi 3</b>	MTES_16_350	MTES_17_350	MTES_18_350

---

### 3.3 Risultati e discussione

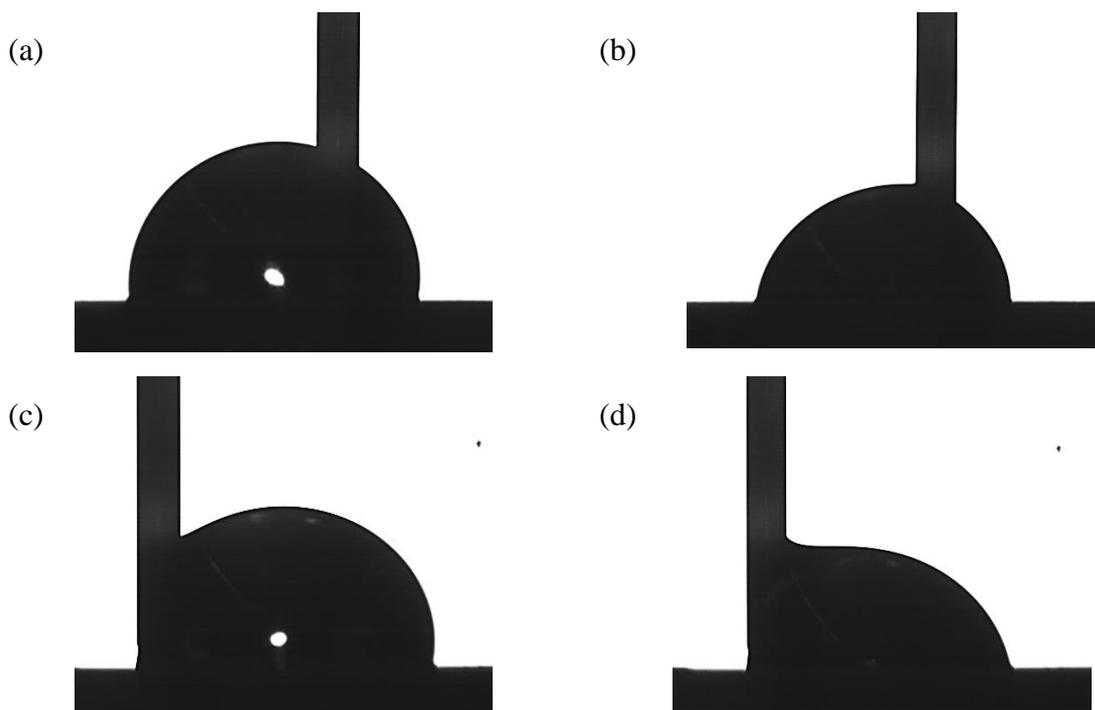
In questo paragrafo si riportano i risultati ottenuti sottoponendo i campioni a caratterizzazione mediante determinazione degli angoli di contatto e microscopia ottica e SEM. Inoltre è studiato il comportamento della **Sintesi 1** e della **Sintesi 2** in impianto di scambio termico.

#### 3.3.1 Deposizione su lastrina di alluminio

Si è proceduto alla determinazione degli angoli di contatto di avanzamento e recessione al fine di poter determinare l'angolo d'isteresi per ogni rivestimento effettuato, utilizzando acqua distillata come liquido per eseguire la prova.

La scelta di determinare entrambi le tipologie di angolo è dovuta al fatto che sono entrambi osservabili durante il meccanismo di condensazione, infatti quando una goccia rotola via dalla superficie nella parte anteriore rispetto al moto si osserverà un angolo paragonabile a quello di avanzamento, mentre nella parte inferiore sarà confrontabile con quello di recessione. Per evitare formazione di film di condensa è inoltre importante che la differenza tra questi due angoli (definita isteresi) sia sufficientemente bassa.

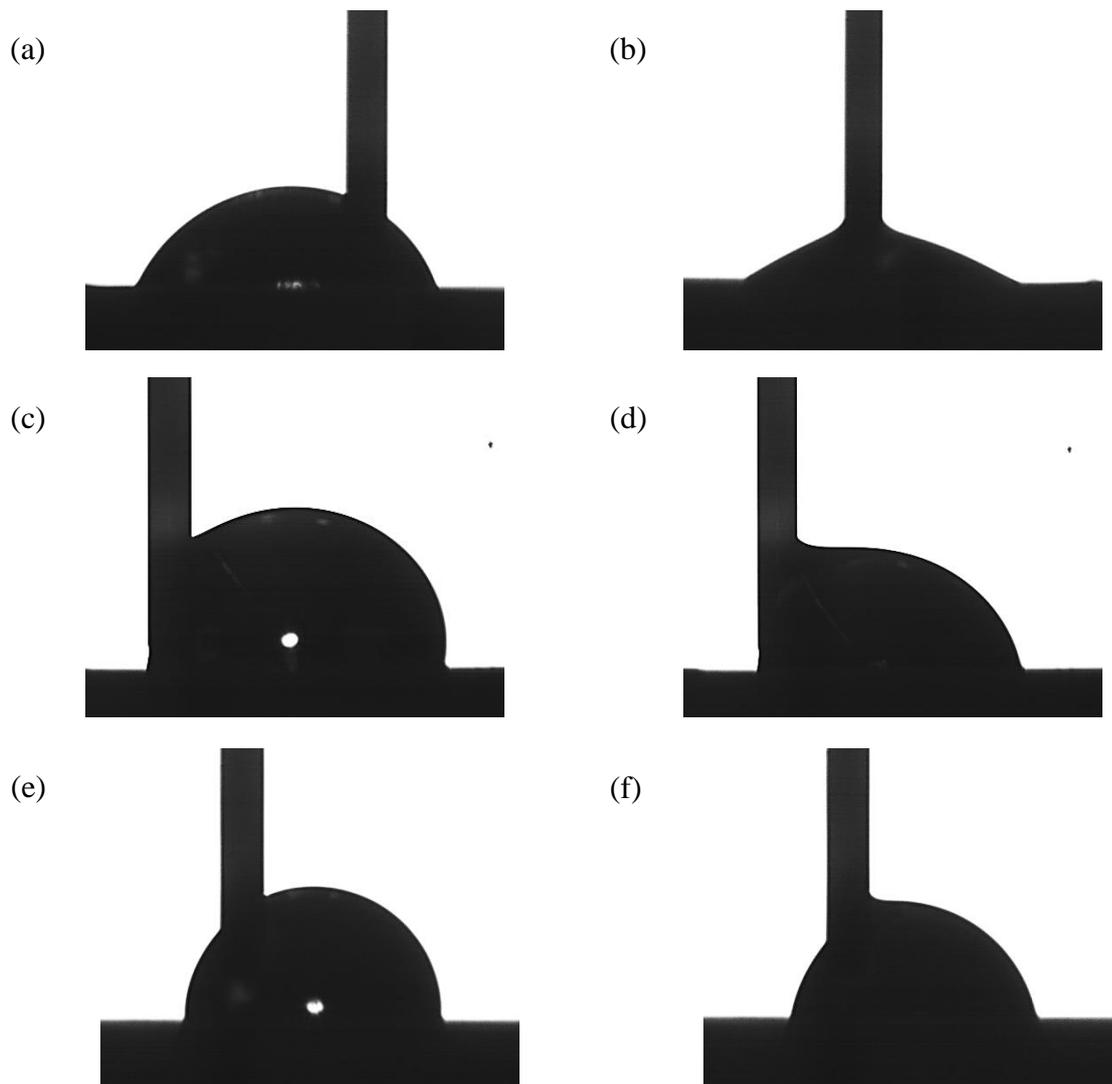
In seguito sono riportate alcune immagini che permettono di effettuare un primo confronto visivo tra le diverse condizioni al variare della temperatura di trattamento:



*Figura 3.5: Effetto del trattamento termico sull'angolo di contatto di campioni trattati secondo Sintesi 2: MTES\_5\_250 (a) angolo di avanzamento, (b) angolo di recessione; MTES\_14\_350 (c) angolo di avanzamento, (d) angolo di recessione.*

Si nota subito che per il campione preparato secondo la **Sintesi 2**, con velocità di estrazione dal sol di 12 cm/min, al variare della temperatura di trattamento termico non sono associabili variazioni immediatamente rilevabili dell'angolo di contatto.

Si riportano inoltre le immagini degli angoli di contatto sui film prodotti secondo le varie metodiche sintesi ma mantenendo costante la velocità di estrazione di 12 cm/min e il trattamento termico a 350°C.



*Figura 3.6: Effetto delle diverse condizioni di sintesi sull'angolo di contatto di campioni trattati a 350°C: MTES\_11\_350 (a) angolo di avanzamento, (b) angolo di recessione; MTES\_14\_350 (c) angolo di avanzamento, (d) angolo di recessione; MTES\_17\_350 (e) angolo di avanzamento, (f) angolo di recessione.*

Dall'osservazione delle immagini si nota che è presente una variazione notevole di angolo di contatto nel caso della **Sintesi 1** mentre non sono presenti variazioni evidenti nel caso della **Sintesi 2** e della **Sintesi 3**.

Procedendo ad una determinazione sistematica dei valori di angolo di contatto si sono ottenuti i risultati riportati nelle seguenti tabelle:

**Tabella 3.4:** Angolo di contatto di avanzamento, recessione ed isteresi dei campioni trattati termicamente a 250°C

Campione	avanzamento	recessione	isteresi
MTES_1_250	90 ± 2	78 ± 2	12 ± 3
MTES_2_250	90 ± 1	67 ± 1	23 ± 1
MTES_3_250	87 ± 1	39 ± 2	49 ± 3
MTES_4_250	92 ± 1	77 ± 2	15 ± 2
MTES_5_250	96 ± 2	77 ± 2	20 ± 1
MTES_6_250	90 ± 1	70 ± 1	20 ± 2
MTES_7_250	101 ± 2	74 ± 2	28 ± 3
MTES_8_250	97 ± 1	72 ± 2	24 ± 2
MTES_9_250	105 ± 4	69 ± 1	36 ± 4

**Tabella 3.5:** Angolo di contatto di avanzamento, recessione ed isteresi dei campioni trattati termicamente a 350°C

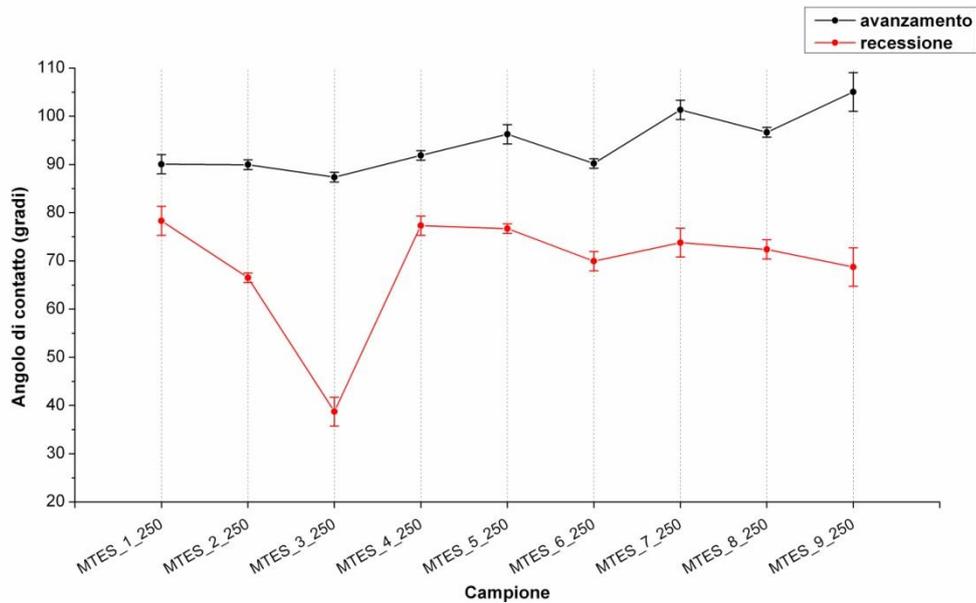
Campione	avanzamento	recessione	isteresi
MTES_10_350	52 ± 1	16 ± 1	36 ± 2
MTES_11_350	50 ± 2	18 ± 2	32 ± 1
MTES_12_350	51 ± 2	12 ± 1	39 ± 2
MTES_13_350	97 ± 1	78 ± 1	19 ± 2
MTES_14_350	98 ± 1	77 ± 1	21 ± 2
MTES_15_350	95 ± 1	77 ± 1	18 ± 1
MTES_16_350	96 ± 2	78 ± 1	18 ± 2
MTES_17_350	91 ± 1	74 ± 2	17 ± 2
MTES_18_350	92 ± 1	72 ± 2	21 ± 1

Dall'analisi dei dati numerici si può immediatamente concludere che una netta variazione della bagnabilità delle superfici è osservabile solo nel caso di un trattamento termico effettuato a 350°C per la **Sintesi 1**, in cui si ha una considerevole diminuzione dell'angolo di avanzamento e di recessione.

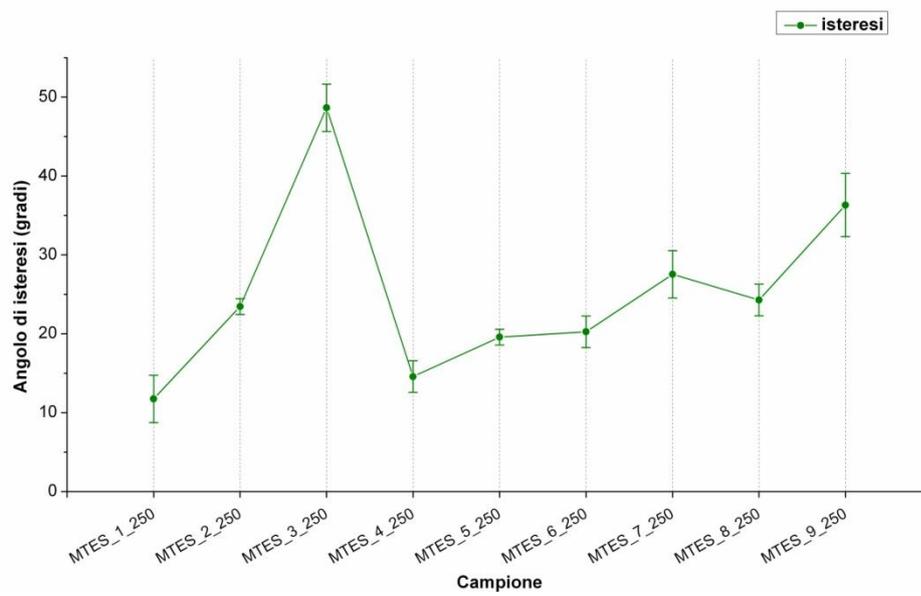
Effettuando il trattamento a 250°C invece è rilevabile solo un allargamento dell'angolo di isteresi per campioni estratti dalla soluzione a velocità elevata, tale comportamento è probabilmente dovuto ad una non omogenea deposizione del sol nella lastrina di alluminio.

Negli altri casi invece le varie sintesi hanno dimostrato caratteristiche di bagnabilità simili, piccoli scostamenti sono attribuibili a piccoli errori del metodo di misura e stocastica variabilità del campione, dovuta ad imperfezioni locali, piuttosto che ad una variazione della bagnabilità del film introdotta a causa di variazioni della composizione superficiale.

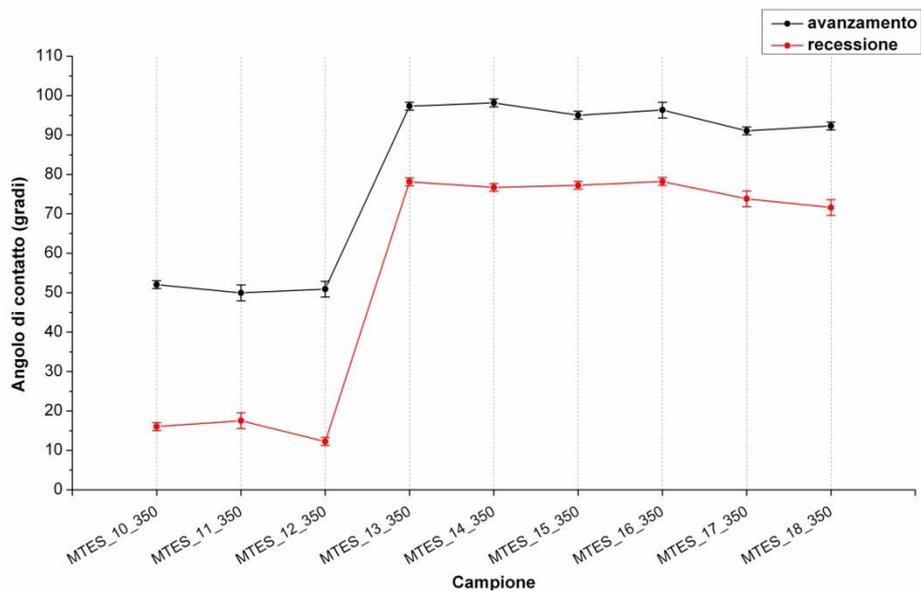
Per un migliore confronto dei dati analitici si riportano dei grafici riassuntivi:



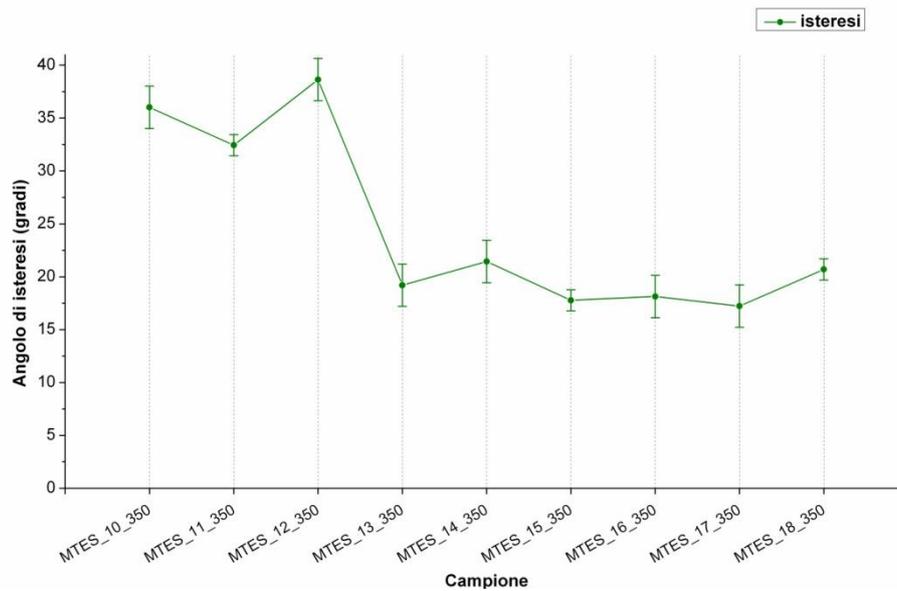
**Figura 3.7:** Grafico riassuntivo degli angoli di contatto di avanzamento e recessione dei campioni trattati termicamente a 250°C.



**Figura 3.8:** Grafico riassuntivo degli angoli di contatto d'isteresi dei campioni trattati termicamente a 250°C.



**Figura 3.9:** Grafico riassuntivo degli angoli di contatto di avanzamento e recessione dei campioni trattati termicamente a 350°C.

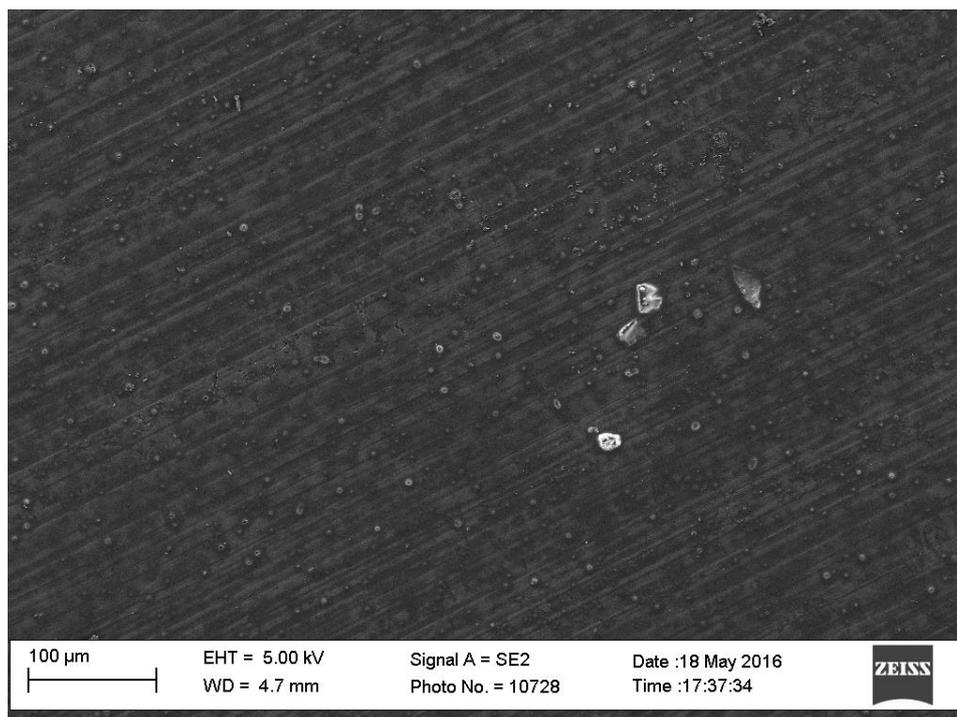


**Figura 3.10:** Grafico riassuntivo degli angoli di contatto d'isteresi dei campioni trattati termicamente alla temperatura di 350°C.

La morfologia superficiale dei film di nanoparticelle è un parametro molto importante per le proprietà idrofobiche, di conseguenza sono stati svolti degli studi microscopici volti a comprendere le caratteristiche della superficie di alluminio vergine e del film depositato su di essa.

Le microscopie sono svolte mediante l'utilizzo sia di un microscopio a scansione elettronica sia tramite un microscopio ottico. Essendo un materiale non conduttivo è atteso che gli elettroni prodotti inviati dal SEM rimangano localizzati nel punto di irraggiamento producendo quindi un'immagine con gradazione di grigio più chiara rispetto al substrato più scuro.

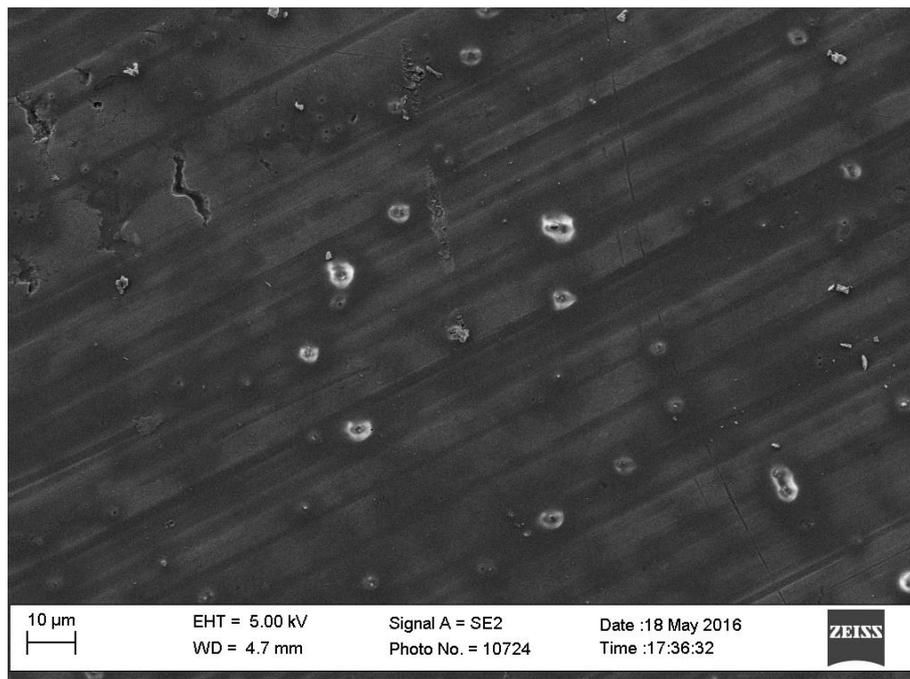
Sono perciò riportate delle immagini di microscopia SEM ottenute osservando un campione prodotto tramite il metodo di **Sintesi 2**.



**Figura 3.11:** Immagine SEM del campione MTES\_4\_250 dopo il trattamento termico, ingrandimento 1000x.

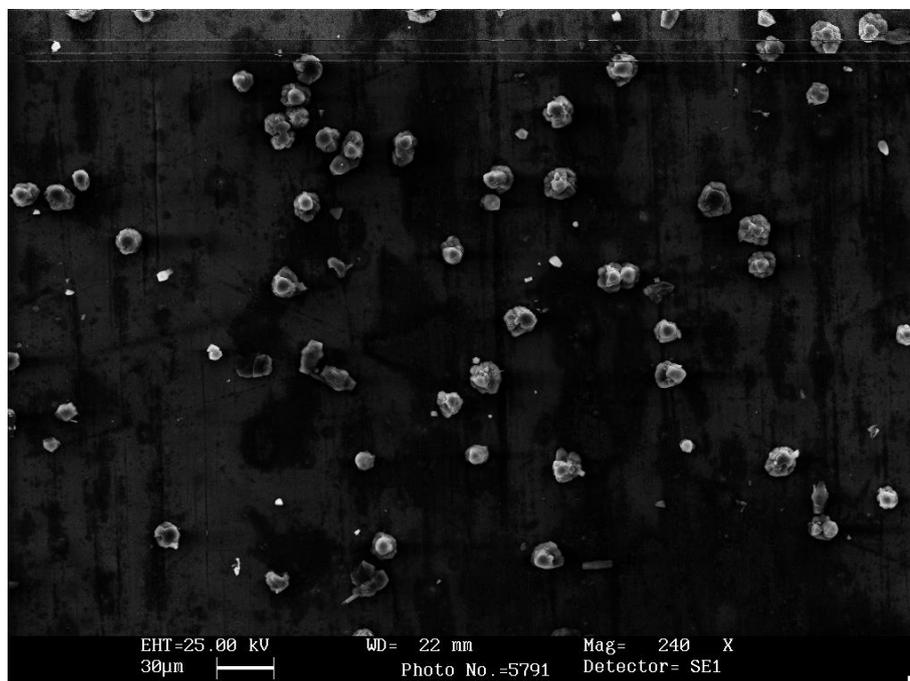
Dall'immagine precedente si può osservare che la struttura che si ottiene è completamente diversa rispetto a quanto atteso, infatti non si è prodotto un film continuo sulla superficie di alluminio, ma sono state depositate delle nanoparticelle di forma quasi sferica isolate tra loro, con dimensioni piuttosto diversificate probabilmente a causa di un processo di nucleazione ed accrescimento non uniforme e una densità superficiale irregolare. Osservando la **Figura 3.12**, a ingrandimento doppio rispetto alla foto precedente, si può notare che alcune particelle hanno raggiunto dimensioni intorno ai 10  $\mu\text{m}$  mentre altre sono ancora allo stato di nuclei, di dimensioni di circa 1  $\mu\text{m}$ .

È inoltre osservabile la lavorazione superficiale del campione di alluminio utilizzato per la deposizione che come atteso non è perfettamente liscia, ma sono presenti delle strie di diversa gradazione di grigio a causa delle operazioni di rifinitura dell'azienda produttrice.



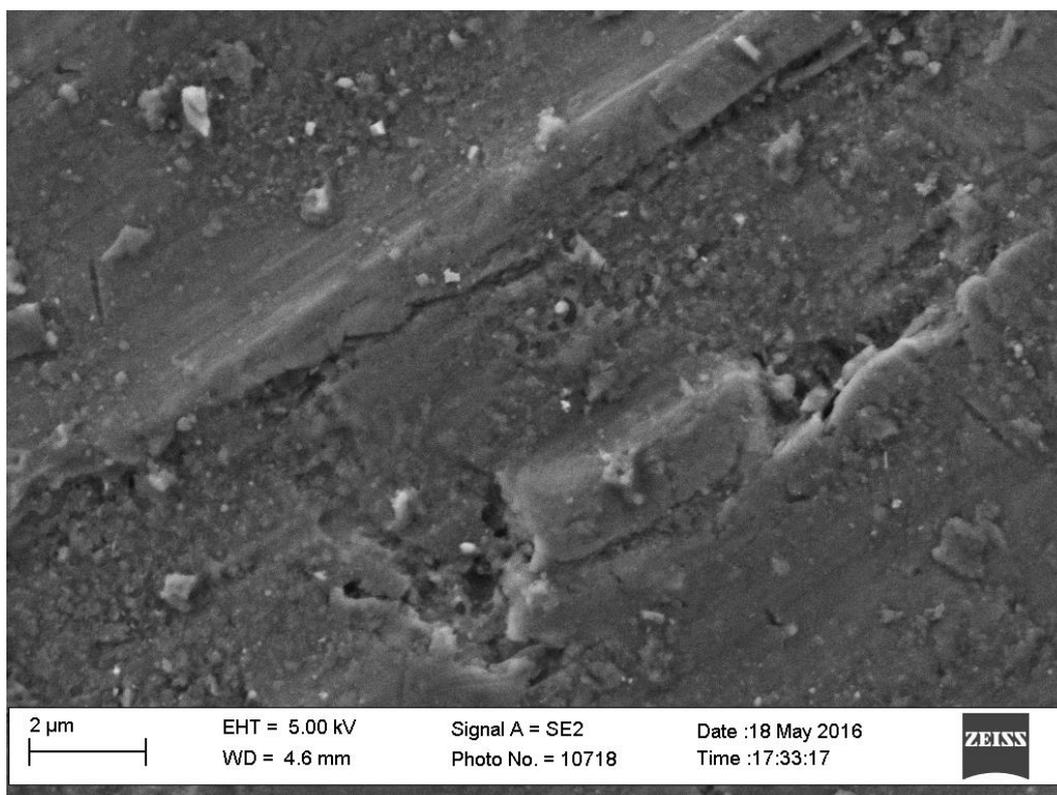
**Figura 3.12:** Immagine SEM del campione MTES\_4\_250 dopo il trattamento termico, ingrandimento 2000x.

A parità delle altre condizioni il campione prodotto seguendo la **Sintesi 1** si presenta come nella seguente immagine:

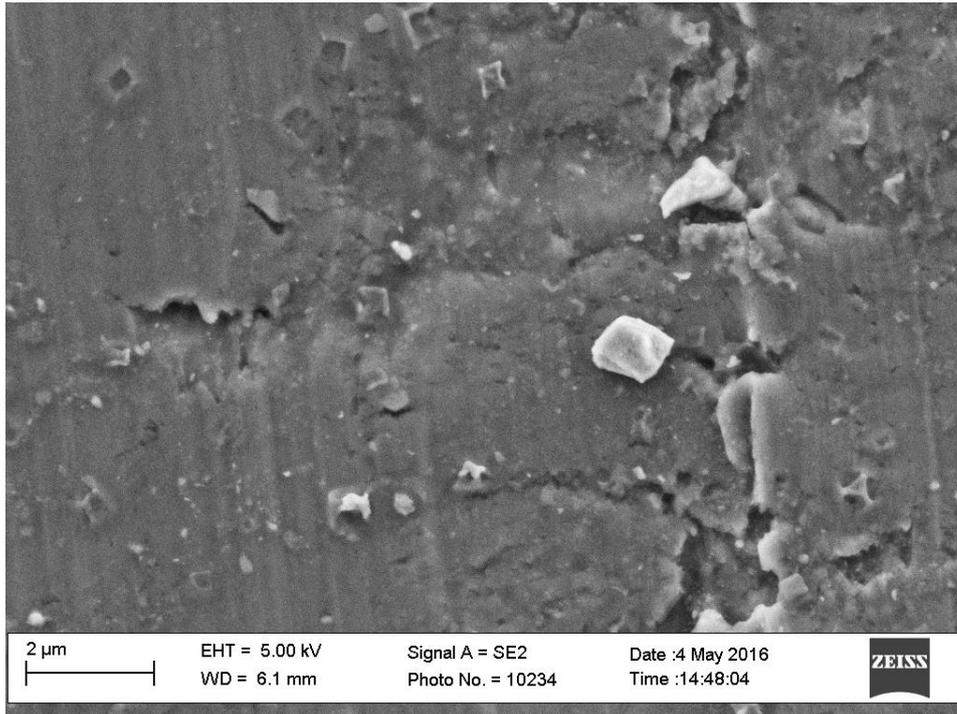


**Figura 3.13:** Immagine SEM del campione MTES\_1\_250 dopo il trattamento termico, ingrandimento 2000x.

**Figura 3.13** mostra che nel caso di utilizzo della **Sintesi 1** le nanoparticelle ottenute presentano delle dimensioni superiori rispetto a quelle prodotte attraverso la **Sintesi 2** ma la densità di rivestimento della superficie è paragonabile al caso precedente. Sono stati indagati anche i rivestimenti prodotti tramite la **Sintesi 3** per ottenere un confronto con i precedenti *coating* ed effettuare delle considerazioni sull'effetto del trattamento termico e della velocità di estrazione.



**Figura 3.14:** Immagine SEM del campione MTES\_9\_250 dopo trattamento termico, ingrandimento 20000x.



*Figura 3.15: Immagine SEM del campione MTES\_18\_350 dopo trattamento termico, ingrandimento 25000x.*

Si nota che la **Sintesi 3** porta ad una significativa diminuzione delle dimensioni delle particelle, che non assumono più forme sferiche, ma irregolari. Tuttavia, probabilmente a causa di un aumento della velocità d'estrazione del campione dal sol, la densità superficiale è notevolmente più elevata.

### 3.3.2 Prove in impianto

In questa sezione sono riportate delle prove di resistenza in impianto delle sintesi precedentemente studiate.

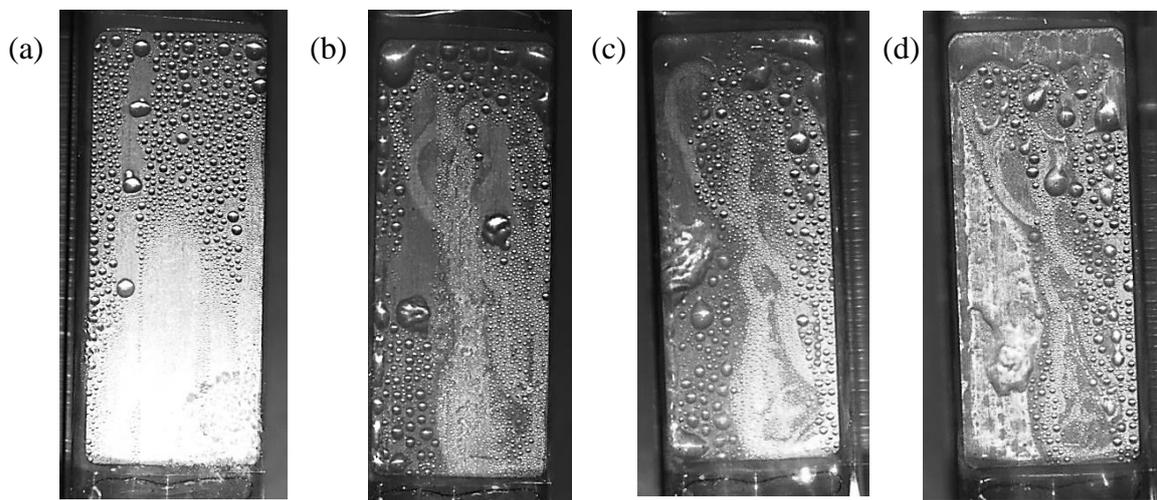
#### 3.3.2.1 Campione realizzato secondo Sintesi 2

Dall'analisi degli angoli di contatto combinata con le osservazioni microscopiche è stato possibile concludere che la migliore sintesi per una prova di resistenza nell'impianto di scambio di calore è la **Sintesi 2**, eseguendo un'estrazione lenta e trattando termicamente a 250°C. Tale procedimento permette infatti di ottenere delle particelle morfologicamente omogenee e con maggiore dimensione, anche se si è ancora lontani dal concetto di film.

Si è proceduto quindi a realizzare un rivestimento su un provino destinato all'impianto ed è stato testato esponendolo ad un flusso di vapore di temperatura variabile tra i 101°C e i 103°C; in queste condizioni è stato osservato il fenomeno della condensazione a gocce

accompagnato da un graduale deterioramento a zone della superficie. Dopo poco più di un'ora il deterioramento ha interessato un'elevata percentuale del rivestimento da cui si può sostenere che il fenomeno si è esaurito e il meccanismo di condensazione non può più essere considerato a gocce, ma ibrido.

Le varie fasi della degradazione sono illustrate nelle seguenti immagini:



**Figura 3.16:** Evoluzione temporale della degradazione del rivestimento prodotto secondo la Sintesi 2. Le immagini sono riferite ad un tempo dall'inizio della condensazione di: (a) 0 minuti, (b) 53 minuti, (c) 95 minuti, (d) 276 minuti.

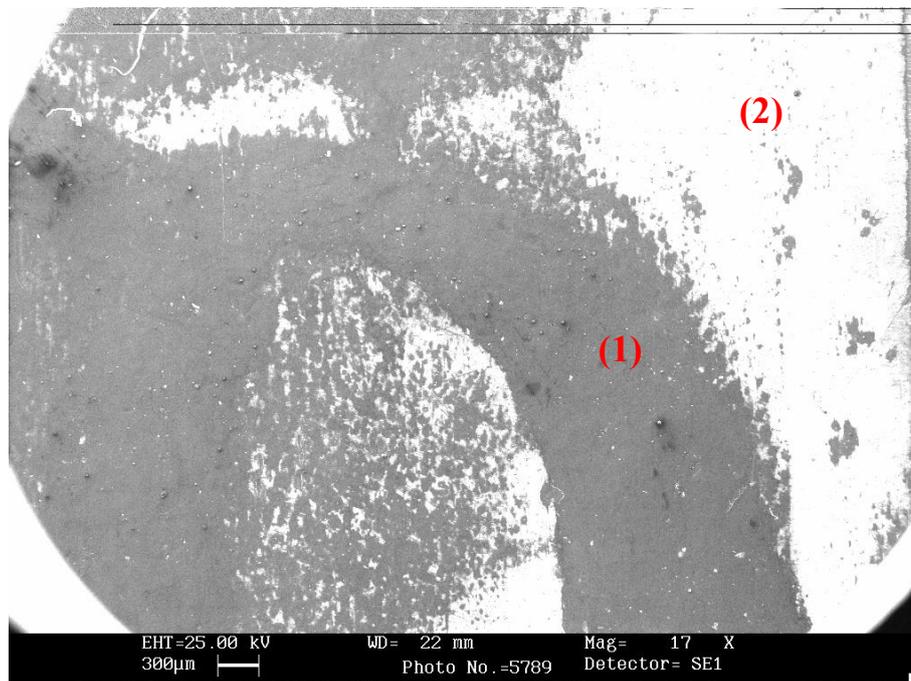
L'immagine mostra che già ad un tempo di 95 minuti il campione risulta compromesso, in quanto si ha la formazione di regioni in cui la condensazione non avviene più a gocce mentre in altre è ancora attivo un regime di DWC accettabile; man mano che la condensazione procede si osserva un allargamento di queste zone fino ad arrivare alla situazione (d) in cui la regione a sinistra del campione tende a dare fenomeno di allagamento e formazione di film di condensa mentre la regione di destra conserva ancora un comportamento discretamente idrofobico.

Sono stati inoltre misurati gli angoli di contatto precedentemente l'esperimento, risultando di  $122^\circ \pm 8^\circ$  l'angolo di avanzamento e  $54^\circ \pm 6^\circ$  quello di recessione mentre dopo l'esperimento sono stati ottenuti angoli di contatto di  $64^\circ \pm 24^\circ$  in avanzamento e  $13^\circ \pm 3^\circ$  in recessione.

La diminuzione degli angoli di contatto è giustificata dal deterioramento della superficie idrofobica osservato nell'immagine sopra, inoltre l'errore standard sulla misura molto elevato dopo le prove in impianto è dovuto al metodo di calcolo che ne prevede una media sull'intero campione, dove in realtà alcune zone presentano ancora un comportamento idrofobico mentre altre sono ormai completamente degradate e mostrano caratteristiche idrofiliche, tipiche dell'ossido di alluminio.

La differenza tra gli angoli di contatto ricavati su questi campioni e quelli discussi nella precedente sezione, determinati sulle lastre di alluminio, può essere spiegata ricordando che i campioni sono stati ottenuti da lastre di alluminio diverse e di diversi fornitori, pertanto la microstruttura superficiale introdotta dalle operazioni di rifinitura può essere diversa e tale da giustificare tale differenza.

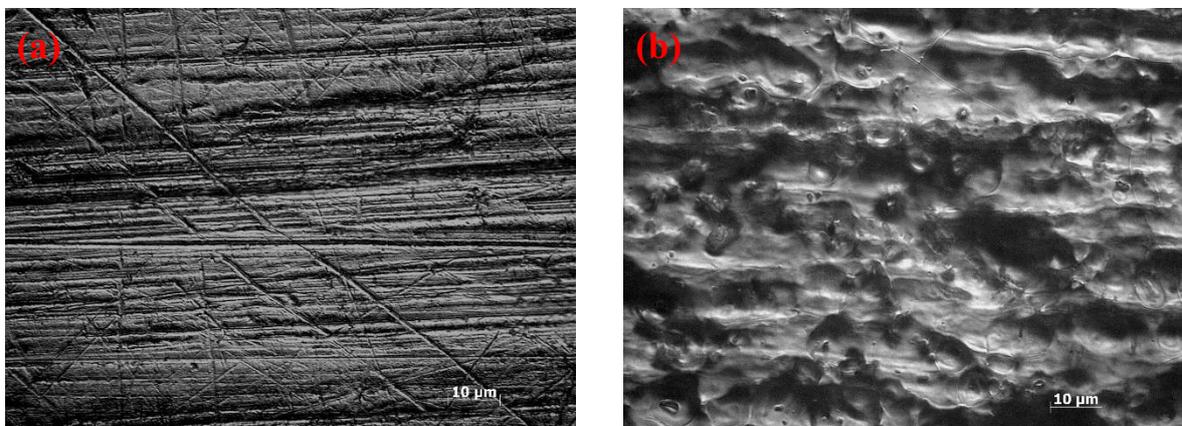
Terminate le prove in impianto il campione è stato sottoposto ad osservazioni al microscopio ottico e al microscopio SEM ed analisi elementare della superficie per comprenderne la struttura chimica dopo l'esposizione al vapore acqueo.



*Figura 3.17: Immagine SEM del rivestimento sul provino da impianto dopo l'esposizione al vapore.*

L'immagine evidenzia con chiarezza la formazione di due differenti regioni aventi caratteristiche superficiali diverse, una più scura, indicata con (1), ed un'altra più chiara, indicata con (2). L'analisi elementare di tali zone ha evidenziato che la regione bianca (2) è costituita da ossido di alluminio, mentre la zona scura (1) corrisponde ad alluminio non ossidato. Questo risultato spiega la differente gradazione di grigio assunta dalla superficie, l'ossido di alluminio infatti è un pessimo conduttore di elettroni e quindi quando colpito dagli elettroni convogliati dal SEM tende a trattenerli localizzati portando ad una carica elettrostatica della superficie, tale fenomeno non succede invece per l'alluminio. Si può osservare infine che in nessuna zona sono stati rilevati dei residui di nanoparticelle di SiO<sub>2</sub>. Un'ulteriore conferma deriva dalle immagini ottenute tramite il microscopio ottico, infatti come si può osservare successivamente nelle zone corrispondenti ad (1) la superficie è

perfettamente confrontabile con quella della superficie di alluminio vergine e rimangono ancora visibili anche la lavorazione di fabbrica, viceversa migrando nella zona (2) si osserva una superficie irregolare tipica dello strato di ossido.



**Figura 3.18:** Microscopia ottica del rivestimento sul provino da impianto dopo l'esposizione al vapore: (a) nella zona (1), (b) nella zona (2).

### 3.3.2.2 Campione realizzato secondo la Sintesi 1

Successivamente al rivestimento preparato con la **Sintesi 2** è stato testato anche un campione preparato secondo la **Sintesi 1**. Tale rivestimento tuttavia in seguito all'azione meccanica del vapore ha mostrato immediata degradazione che ha portato ad un regime di condensazione misto già dopo circa 10 minuti.

## 3.4 Conclusioni

In questo capitolo sono stati studiati i parametri della sintesi secondo il metodo Stöber di nanoparticelle di silice funzionalizzate con gruppi metilici al fine di produrre dei film di nanoparticelle come rivestimento di substrati di alluminio per permettere un processo di condensazione a gocce. La fase di caratterizzazione ha previsto la determinazione degli angoli di contatto sulla superficie mediante il metodo della goccia sessile, osservazioni microscopiche mediante microscopio ottico e SEM ed analisi elementare della superficie.

Variando i rapporti molari tra il precursore, il metanolo, l'acqua e l'ammoniaca sono state sviluppate tre sintesi per comprendere come i reagenti influenzino le reazioni di idrolisi e condensazione e quindi la struttura finale del rivestimento. Sono state variate inoltre anche le condizioni di trattamento termico e di *dipping* per completare l'indagine.

Da una prima prova di *screening* eseguita su delle lastre di alluminio si è notato che non è stato possibile in nessun caso produrre dei film di nanoparticelle di silice, al variare dei

rapporti dei reagenti infatti si è agito solo sulle loro dimensioni medie mentre il variare della velocità di deposizione ne influenza la densità sulla superficie.

Tali fattori tuttavia non influenzano l'energia libera della superficie, infatti l'angolo di contatto in avanzamento e recessione rimane molto simile al variare delle sintesi. L'unico effetto sull'angolo di contatto sembra provenire dall'aumento della temperatura solo nel caso di **Sintesi 1**, dove tende a diminuire considerevolmente sia l'avanzamento che la recessione.

A seguito di queste analisi sono state eseguite delle prove in impianto di scambio termico, verificando la durabilità del rivestimento della **Sintesi 1** e della **Sintesi 2** con un esito non soddisfacente; nel primo caso infatti il deterioramento è stato immediato mentre la durata globale può essere considerata accettabile per circa 10 minuti mentre nel secondo caso si è ottenuta una condensazione a gocce per poco più di un'ora, dopo di che il graduale deterioramento della superficie ha portato ad un regime di condensazione misto.

Si è riscontrato anche un problema di replicabilità dei dati sperimentali poiché superfici morfologicamente simili e con angoli di contatto simili hanno prodotto grande variabilità di durabilità.

In conclusione tali sintesi non sono adatte all'utilizzo su alluminio per applicazioni di scambio termico poiché non si ottengono i film desiderati e probabilmente l'interazione nanoparticella-substrato è troppo debole per resistere all'azione meccanica abrasiva del vapore.

# Bibliografia

- [1] Feng, L., S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu (2002). Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Adv. Mater.*, **14**, n° 24, 1857-1860.
- [2] Wang, S., L. Feng, L. Jiang (2006). One-Step Solution-Immersion Process for the Fabrication of Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces. *Adv. Mater.*, **18**, 767–770.
- [3] Qu, M., B. Zhang, S. Song, L. Chen, J. Zhang, X. Cao (2007). Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Materials by a Solution-Immersion Process. *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 593–596.
- [4] Parin, R., D. Del Col, S. Bortolin, A. Martucci (2016). Dropwise condensation over superhydrophobic aluminium surfaces. *Journal of Physics: Conference Series*, **745**.
- [5] Venkateswara Rao, A., S. S. Lathe, S. A. Mahadik, C. Kappenstein (2011). Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol–gel coatings on copper substrate. *Applied Surface Science*, **257**, 5772–5776.
- [6] Stöber, W., A. Fink (1968). Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal Of Colloid And Interface Science*, **26**, 62-69.
- [7] Ahmed, A., R. Clowes, E. Willneff, P. Myres, H. Zhang (2010). Porous silica spheres in macroporous structures and on nanofibres. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **368**, 4351–4370.
- [8] Liberman, A., N. Mendez, W. C. Trogler, A. C. Kummel (2014). Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. *Surf Sci Rep.*, **69**, Issue 2-3, 132–158.
- [9] Razink, J. J., N.E. Schlotter (2007). Correction to “Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction” by G.H. Bogush, M.A. Tracy and C.F. Zukoski IV, *Journal of Non-Crystalline Solids* 104 (1988) 95–106. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353**, 2932–2933.
- [10] Cao, G., Y. Wang (2011). *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (2nd Edition). World Scientific Publishing Company.



# Capitolo 4

## Film di silice funzionalizzati con gruppi metilici

In questo capitolo sono analizzati i rivestimenti di silice funzionalizzati con gruppi metilici, presentando la metodica di sintesi e le principali caratterizzazioni effettuate prima e dopo la verifica del tempo di vita nell'impianto di scambio termico.

È inoltre riportata una breve descrizione e caratterizzazione della superficie di alluminio che svolge la funzione di substrato su cui avviene la deposizione.

### 4.1 Introduzione

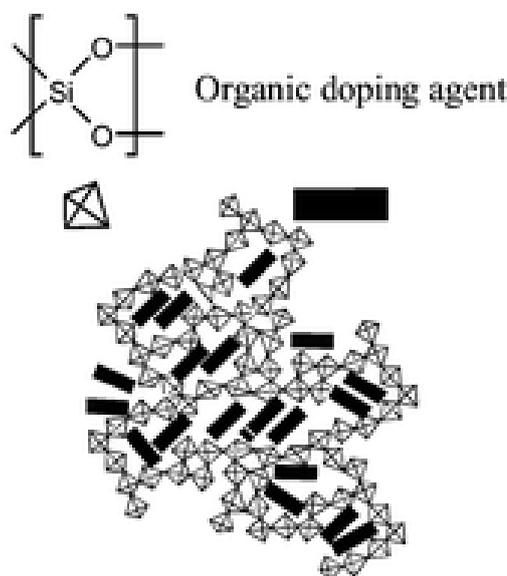
I risultati sperimentali ottenuti nel precedente capitolo mostrano che la scelta di una via di sintesi in catalisi basica non è applicabile con successo sulle superfici di alluminio destinate allo scambio termico, poiché la scarsa affinità delle nanoparticelle di silice funzionalizzata con gruppi metilici rispetto allo specifico substrato metallico non ne consentono una deposizione continua su tutta la superficie. Dalle immagini microscopiche si osservano delle nanoparticelle tra loro isolate che facilmente vengono rimosse dall'azione abrasiva del vapore e la mancata formazione di un resistente film di nanoparticelle come atteso.

Per ottenere un rivestimento omogeneo su tutta la superficie ed in grado di fornire buone proprietà meccaniche è stata pertanto cambiata la tecnica di sintesi, esplorando una metodica in condizioni di catalisi acida, per favorire la formazione di un *network* tridimensionale continuo ibrido organico-inorganico sull'intera superficie al posto delle nanoparticelle, agendo sull'equilibrio di idrolisi e condensazione presentato nel primo capitolo (§ 1.3.1).

La possibile produzione di materiali ibridi organico-inorganici, dovuti alle basse condizioni di trattamento termico caratteristiche dei processi sol-gel, hanno decretato il grande successo di questo metodo, poiché tali materiali integrano le proprietà utili sia dei ceramici che dei polimeri<sup>[1, 2, 3]</sup> incontrando grande interesse nelle applicazioni industriali.

La natura della fase inorganica del reticolo può essere controllata ottimizzando le condizioni di sintesi, come la concentrazione del precursore inorganico, la temperatura, il pH e la natura del solvente<sup>[4]</sup> (§ 1.3), tuttavia una grande estensione delle proprietà fisiche e chimiche dei materiali può essere ottenuta inserendo delle componenti organiche nella struttura. Le proprietà finali sono influenzate sia da entrambe le tipologie di componenti sia dalle dimensioni dei corrispondenti domini<sup>[5]</sup>.

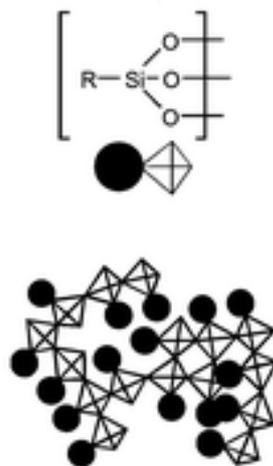
Spesso per aumentare i benefici sulle proprietà fisiche apportate dalla fase organica è conveniente ridurre il più possibile le dimensioni del suo dominio, aumentandone l'area interfacciale ed introducendo ad esempio la fase organica nella forma di nanoparticelle all'interno della fase inorganica<sup>[6]</sup>. Attraverso questo procedimento si ottengono degli ibridi su scala nanometrica, definiti di classe I, in cui le fasi interagiscono solo attraverso legami deboli.



**Figura 4.1:** Rappresentazione schematica di un ibrido organico-inorganico sol-gel a base di silice di classe I<sup>[7]</sup>.

Incorporare direttamente nella stessa molecola di precursore della fase inorganica un gruppo sostituito organico permette di ridurre ulteriormente la dimensione dei domini organici arrivando alla scala molecolare e producendo legami forti tra le due fasi, di solito di natura covalente, che generano la categoria degli ibridi di classe II.

La maggior parte dei composti ibridi è basata sulla silice. Questo è dovuto essenzialmente al fatto che il legame Si-C è stabile alla reazione di idrolisi, andando a formare una struttura trasparente e porosa.



**Figura 4.2:** Rappresentazione schematica di un ibrido organico-inorganico sol-gel a base di silice di classe II<sup>[7]</sup>.

La presenza del gruppo organico non va ad agire semplicemente come gruppo intrappolato nel reticolo di silice, ma è dimostrato che le deboli interazioni che si vengono a generare tra le due fasi svolgono un ruolo molto importante sulla determinazione delle proprietà complessive della struttura.<sup>[8]</sup>

Grazie alle caratteristiche di trasparenza il maggiore utilizzo dei rivestimenti sol-gel ibridi a base di ossido di silicio è nel campo ottico<sup>[9]</sup>, tuttavia a causa delle interessanti proprietà meccaniche che tali gruppi organici introducono, il numero di possibili applicazioni è molto elevato.

In questo capitolo è analizzata una sintesi che propone la formazione di una struttura inorganica di ossido di silicio funzionalizzata dall'introduzione di gruppi metilici per modificarne la bagnabilità superficiale.

## 4.2 Materiali e metodi

I reagenti utilizzati per la sintesi dei reticoli di ossido di silicio funzionalizzato con gruppi metilici sono metil-trietossi-silano (MTES, 99%, Sigma-Aldrich), ortosilicato tetraetile (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich), etanolo (EtOH,  $\geq 99,8\%$  puriss., Fluka Analytical), acido cloridrico (1N, Labochimica s.r.l.) e acqua distillata. Tutti i reagenti sono stati utilizzati come ricevuti.

I substrati utilizzati in questa sezione sono dei provini prodotti su misura per l'impianto di scambio termico (AW 1050, quantità minima di alluminio 99,50%, §D.1) superficialmente lappati a specchio e puliti tramite procedura di sonicazione in acetone per 5 minuti.

La soluzione per il *coating* è realizzata in condizioni acide mantenendo costante il rapporto molare tra i precursori e testando tre diverse temperature di trattamento termico per verificarne gli effetti sulla struttura finale. La metodica prevede la preparazione di una soluzione iniziale concentrata, in maniera tale da determinare nelle prime fasi una maggiore concentrazione d'acqua, che favorisce le reazioni d'idrolisi e condensazione. Tale soluzione è preparata in accordo con i rapporti molari riportati nella seguente tabella:

*Tabella 4.1: Rapporti molari tra reagenti usati nella sintesi.*

	<b>Rapporto</b>
<b>TEOS/MTES</b>	50/50 o 30/70
<b>EtOH/(TEOS+MTES)</b>	2
<b>H<sub>2</sub>O/(TEOS+MTES)</b>	4
<b>HCl/(TEOS+MTES)</b>	0,01

ed è successivamente diluita con etanolo fino ad ottenere una concentrazione finale equivalente di SiO<sub>2</sub> pari a 1,3mol/L.

La procedura è eseguita prelevando prima l'alcool ed inserendo nell'ordine il TEOS, il MTES, l'acqua distillata e l'acido cloridrico. La soluzione così ottenuta è lasciata in agitazione mediante ancoretta magnetica per 30 minuti, fornendo un tempo sufficiente affinché le reazioni di idrolisi e condensazione possano avvenire.

Successivamente, mantenendo sempre attiva l'agitazione della soluzione, è aggiunto l'alcool di diluizione. Il tutto è lasciato infine agitare qualche minuto per permettere l'omogeneizzazione.

Il sol è quindi filtrato, utilizzando un filtro con dimensione delle maglie di 5µm per rimuovere gli agglomerati di silice che si potrebbero formare in sospensione durante il procedimento di condensazione.

Il campione di alluminio è immerso nella soluzione di *coating* con velocità d'inserimento di 12 cm/min ed immediatamente estratto con una velocità pari a 4,8 cm/min.

Dopo una breve essiccazione all'aria il film è stabilizzato attraverso un trattamento termico di 30 minuti con rampa di riscaldamento a 10°C/min, studiando l'effetto di tre diverse temperature:

**Tabella 4.2:** Temperature di trattamento termico dei film funzionalizzati con gruppi metilici.

<b>Temperature di trattamento</b>		
200°C	300°C	400°C

I campioni così ottenuti sono poi sottoposti ad alcuni studi prima e dopo l'esposizione in impianto di scambio termico per caratterizzare il rivestimento attraverso analisi agli angoli di contatto, osservazioni microscopiche e determinazione dello spessore, in maniera tale da poter comprendere l'evoluzione della struttura a causa dell'esposizione all'ambiente di applicazione.

Nella fase di permanenza in impianto sono inoltre studiati altri parametri, specifici del fenomeno d'interesse, come il coefficiente di trasferimento del calore (HTC) e l'osservazione dell'evoluzione del degrado, che permette di caratterizzare il *coating* in termini di tempo di vita (§ D.3).

#### 4.2.1 Nomenclatura dei campioni

La nomenclatura dei campioni in questo capitolo è stata assegnata secondo lo schema (MxTy)\_(numero progressivo di sintesi)\_(temperatura di trattamento termico).

In cui x e y sono rispettivamente i rapporti molari di MTES e TEOS, ad esempio M7T3 indica un film prodotto con un rapporto molare percentuale di MTES del 70% e una percentuale molare di TEOS del 30%.

### 4.3 Risultati e discussione

In questo capitolo sono presentati i risultati ottenuti da un'investigazione preliminare sulla tecnica usata per effettuare il *dip coating* e sul substrato di alluminio che sarà utilizzato come supporto per il rivestimento.

Successivamente sono riportate le prove di scambio termico realizzate con film prodotti al variare dei rapporti molari tra i precursori MTES e TEOS e relativa analisi delle superfici, mediante indagine microscopica, ellissometrica, spettrofotometrica e determinazione degli angoli di contatto.

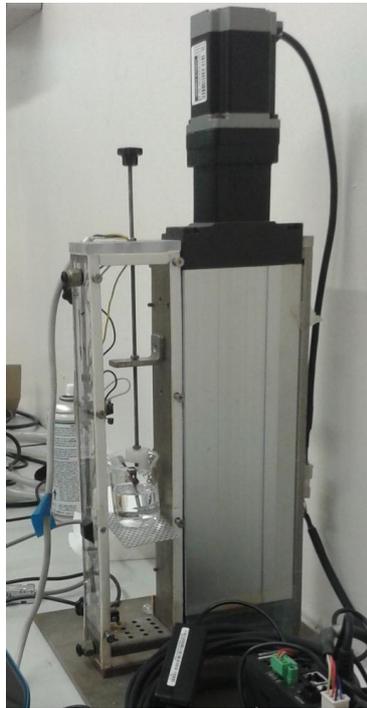
#### 4.3.1 Indagine preliminare sulla velocità di estrazione

A causa della sua bassissima conduttività termica, la silice sarebbe inadatta all'applicazione come rivestimento su superfici destinate allo scambio termico, tanto da

essere invece spesso impiegata come materiale termicamente isolante, ad esempio nei collettori solari<sup>[10]</sup>, nell'isolamento domestico<sup>[11]</sup> e in applicazioni aerospaziali<sup>[12]</sup>. Tuttavia con l'avvento delle nanotecnologie è stato possibile produrre dei *coating* di dimensione nanometrica, permettendo di ridurre notevolmente l'effetto limitante sullo scambio termico globale introdotto dall'utilizzo di un materiale termicamente poco conduttivo.

Per tale motivo per realizzare i campioni destinati alla prova in impianto da un punto di vista della massimizzazione del coefficiente di scambio termico, è opportuno minimizzare lo spessore del rivestimento, che come già noto dipende attraverso l'equazione di Landau-Levich (§1.4.1, *equazione 1.1*) dalla velocità di estrazione del substrato dal sol.

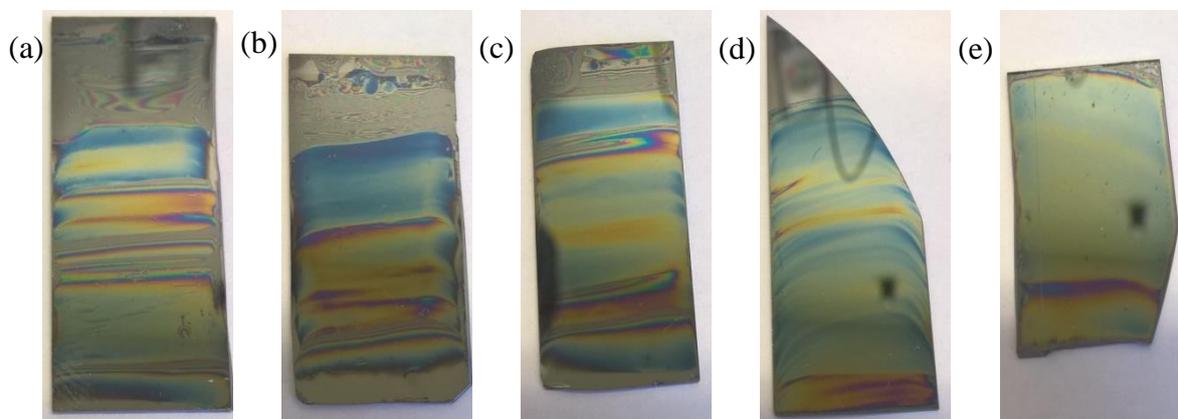
Ciò porta a scontrarsi con la necessità di produrre un film omogeneo su tutto il campione, da cui deriva un limite tecnologico di utilizzare uno strumento per il *dipping* in grado di avere un controllo elevato anche con velocità di estrazione molto basse.



*Figura 4.3: Strumento utilizzato per eseguire il dipping. In questo strumento è la base che si muove tenendo fisso il substrato.*

Per verificare visivamente se sui campioni prodotti si riescono ad eseguire dei *coating* omogenei sono state eseguite delle prove preliminari su substrati in silicio, ricordando che al variare dello spessore è associata una variazione dell'indice di rifrazione, che comporta alla formazione di striature di colore diverso.

Pertanto si è partiti dalla velocità di estrazione minima del substrato che lo strumento è in grado di fornire ed è stata gradualmente aumentata fino, ad ottenere un film di colore omogeneo. Nella seguente tabella si possono osservare i risultati ottenuti:



**Figura 4.4:** Omogeneità dei rivestimenti ottenuta dopo l'estrazione dal sol con una velocità di: (a) 0,6cm/min, (b) 1,2cm/min, (c) 1,8cm/min, (d) 2,4cm/min, (e) 4,8cm/min.

Dall'immagine si nota che il film ottenuto fino a velocità di 2,4 cm/min presenta delle evidenti disomogeneità per formazione di strie, più marcate a basse velocità e che tendono gradualmente a sparire. Da una velocità di 4,8 cm/min in poi si può sostenere che il film è sufficientemente omogeneo per le applicazioni desiderate, l'unica disomogeneità visibile è dovuta ad un effetto bordo che in fase di estrazione del solvente ha provocato una ritenzione di liquido nella parte inferiore del campione e quindi localmente la deposizione di un maggiore spessore, generando visivamente una regione violacea.

Sperimentalmente i campioni sono stati estratti ad una velocità costante di 4,8 cm/min per tale motivo.

### 4.3.2 Analisi preliminari sui rivestimenti

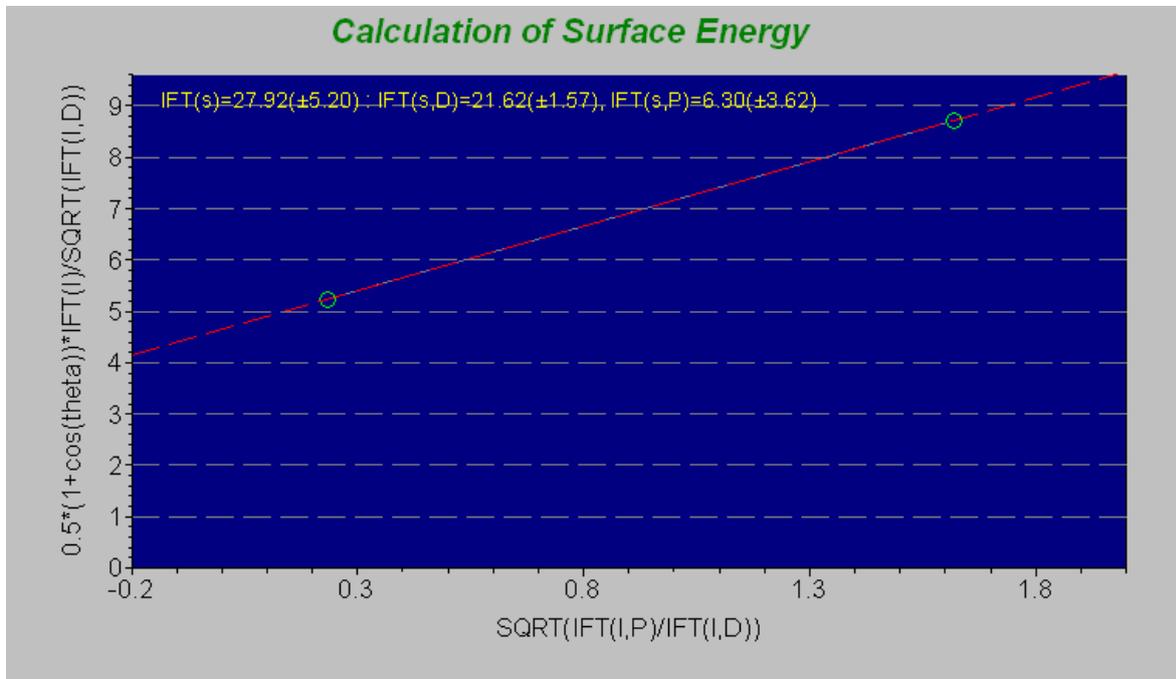
Prima di procedere alla realizzazione di *coating* sui provini destinati all'impianto di scambio termico, sono state eseguite alcune caratterizzazioni sulla superficie di alluminio dopo la lappatura e sui rivestimenti variando il rapporto dei due precursori utilizzati.

#### 4.3.2.1 Caratterizzazione della superficie di alluminio lappata a specchio

Dopo aver eseguito la lappatura a specchio della superficie in alluminio, questa è stata studiata intimamente per poter meglio comprendere il possibile comportamento del rivestimento su di essa.

Una prima analisi è stata la determinazione dell'energia libera superficiale, misurata mediante deposizione di una goccia statica di acqua e di diiodometano sulla superficie per

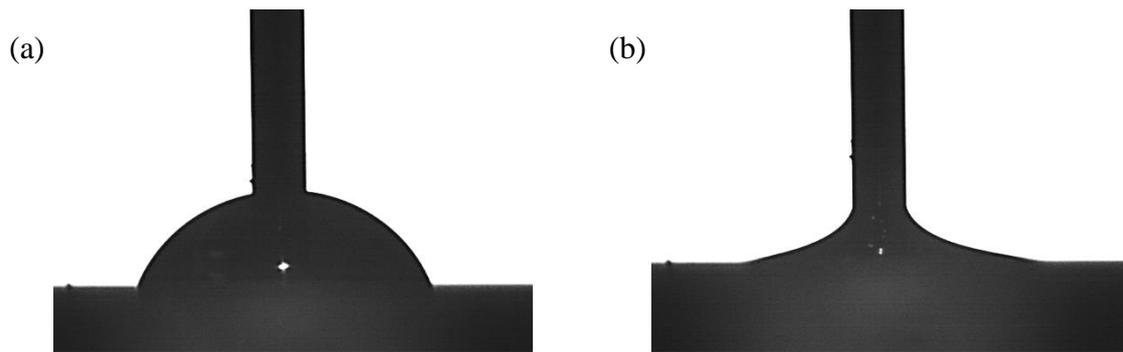
misurare nel primo caso la componente polare dell'energia libera e nel secondo caso la componente apolare o dispersa (§ B.5), ricordando che per lo scopo del seguente elaborato si è interessati a minimizzare la componente polare, così da aumentare l'angolo di contatto con l'acqua.



**Figura 4.5:** Determinazione analitica dell'energia libera superficiale dell'alluminio lappato, ottenuta mediante elaborazione dei dati degli angoli di contatto statici.

La goccia d'acqua depositata presenta mediamente un angolo di  $93^\circ$  mentre quella di diiodometano produce un angolo di  $63^\circ$ ; da cui si determina un'energia libera superficiale totale (IFT(s)) per l'alluminio, da elaborazione software degli angoli di contatto, di  $28 \pm 5$  mN/m, in accordo con quanto rinvenuto nella letteratura scientifica<sup>[13,14]</sup>. La componente polare (IFT(s,P)) è risultata di  $6 \pm 4$  mN/m mentre la componente dispersa (IFT(s,D)) è pari a  $22 \pm 2$  mN/m.

A queste informazioni è seguita una determinazione degli angoli di contatto di avanzamento e recessione sulla superficie, mediante metodo della goccia sessile, viste le caratteristiche dinamiche del fenomeno di condensazione a gocce. Nelle immagini seguenti sono riportati degli esempi di angoli ottenuti:



**Figura 4.6:** Angoli di contatto su superficie di alluminio lappato a specchio: (a) angolo di avanzamento; (b) angolo di recessione.

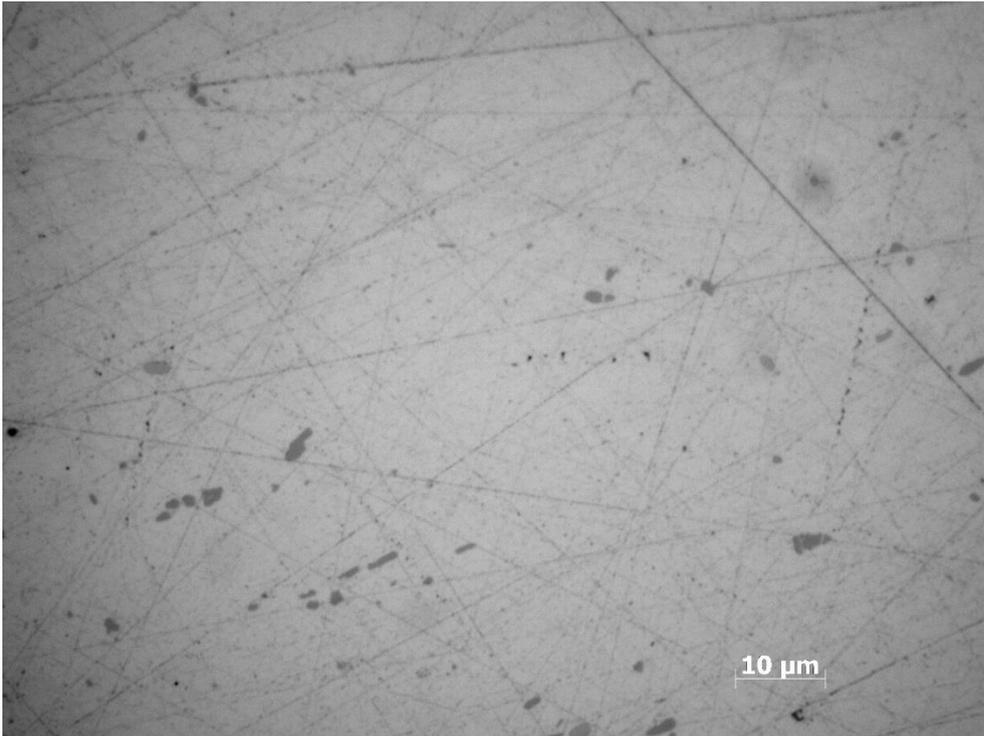
Numericamente sono stati ottenuti i seguenti valori medi:

**Tabella 4.3:** Angoli di contatto su superficie di alluminio lappato a specchio.

	<b>Avanzamento</b>	<b>Recessione</b>	<b>Isteresi</b>
<b>Al_specchio</b>	$70 \pm 1$	$9 \pm 2$	$60 \pm 2$

L'elevato valore d'isteresi dell'alluminio lappato a specchio dimostra che non è possibile considerare la sola lavorazione superficiale come condizione sufficiente per ottenere la condensazione a gocce; inoltre a causa di assenza di rivestimenti protettivi dalla corrosione, in caso di esposizione all'ambiente di condensa, si avrebbe una totale ossidazione del substrato, ossido che è caratterizzato da un'elevata irregolarità superficiale, già osservata nei precedenti capitoli (§ 3.3.2.1, **Figura 3.18 (b)**).

Sono state inoltre effettuate anche delle analisi microscopiche per valutare la morfologia della superficie:



**Figura 4.7:** Microscopia della superficie di alluminio realizzata mediante microscopio ottico, con ingrandimento 500x.

Dall'immagine si osserva che l'operazione di lappatura migliora notevolmente la rifinitura superficiale rispetto all'alluminio come ricevuto, osservata in **Figura 3.18 (a)** (§3.3.2.1), riducendone ovviamente la rugosità, che tuttavia non è possibile eliminare completamente a causa della presenza di solchi dovuti alla carta abrasiva utilizzata per tale procedura.

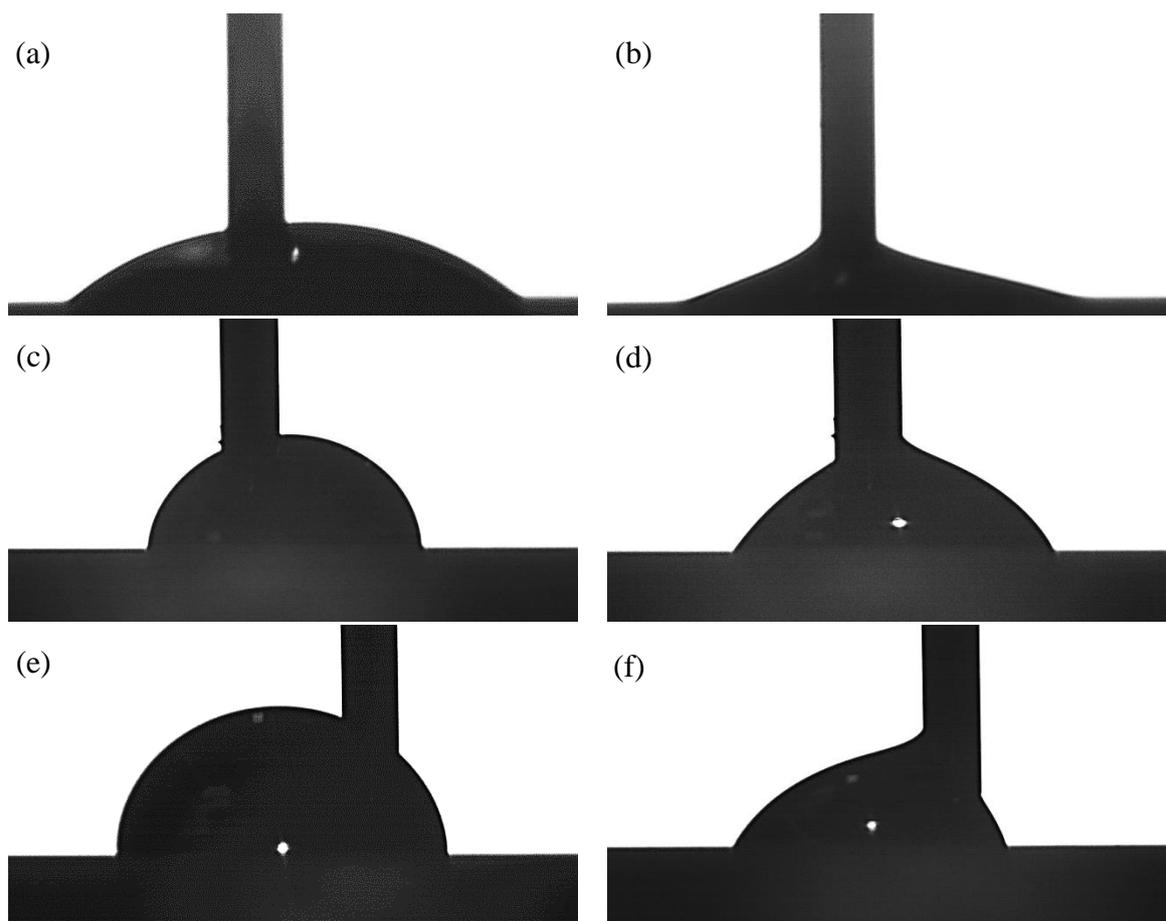
Si osserva inoltre la presenza d'impurezze, riconoscibili sotto forma di macchie grigio scuro, che un'osservazione SEM con l'analisi elementare ha rivelato essere residui di ferro. Tale materiale molto probabilmente è presente nei panni utilizzati per rifinire la superficie.

#### 4.3.2.2 Caratterizzazione preliminare dei coating

La realizzazione dei rivestimenti ha portato ad interrogarsi successivamente sul rapporto ottimale tra i precursori per ottenere un film omogeneo e senza fratture, con la giusta bagnabilità. Si ricorda infatti che i precursori svolgono un diverso ruolo nella realizzazione del film: l'ortosilicato tetraetile infatti promuove la formazione di un *network* di SiO<sub>2</sub> con un basso spessore e maggiore rigidità rispetto ad una miscela di precursori<sup>[15]</sup> per la configurazione molecolare che lo rende il perfetto candidato per la formazione di una struttura tridimensionale tetragonale, producendo anche una minore porosità residua. Tuttavia nella fase di trattamento termico si ha la formazione di microfratture sul substrato ed inoltre il film che si ottiene ha delle proprietà idrofiliche, che sono tipiche della silice.

Il metil-trietossi-silano viceversa è dotato di proprietà idrofobiche, grazie all'apolarità dei gruppi metilici ed inoltre essendo il legame Si-CH<sub>3</sub> stabile al meccanismo di idrolisi (§ 4.1), questo rimane non reagito producendo come effetto un aumento della porosità residua, aumentando lo spessore finale del rivestimento rispetto all'utilizzo del solo TEOS. I gruppi -CH<sub>3</sub> inoltre interrompono la continuità strutturale della SiO<sub>2</sub>, fornendo maggiore flessibilità al rivestimento che è quindi in grado di rilassare le tensioni dovute allo stress termico, prevenendo i fenomeni di *cracking*.<sup>[16]</sup> L'utilizzo di solo MTES come precursore non è possibile a causa dei forti ritiri dimensionali che la struttura subirebbe per il trattamento termico.

Sono state quindi verificate le proprietà dei film depositati sulla superficie di alluminio aumentando gradualmente il precursore MTES nella soluzione di *dipping*, provando tre diversi *coating*, realizzati utilizzando solo TEOS, una miscela equimolare di TEOS e MTES (M5T5) e una miscela prevalentemente di MTES (M7T3). Il comportamento è stato verificato tramite misura degli angoli di contatto, ottenendo i seguenti risultati riportati in **Figura 4.8 e Tabella 4.4**:



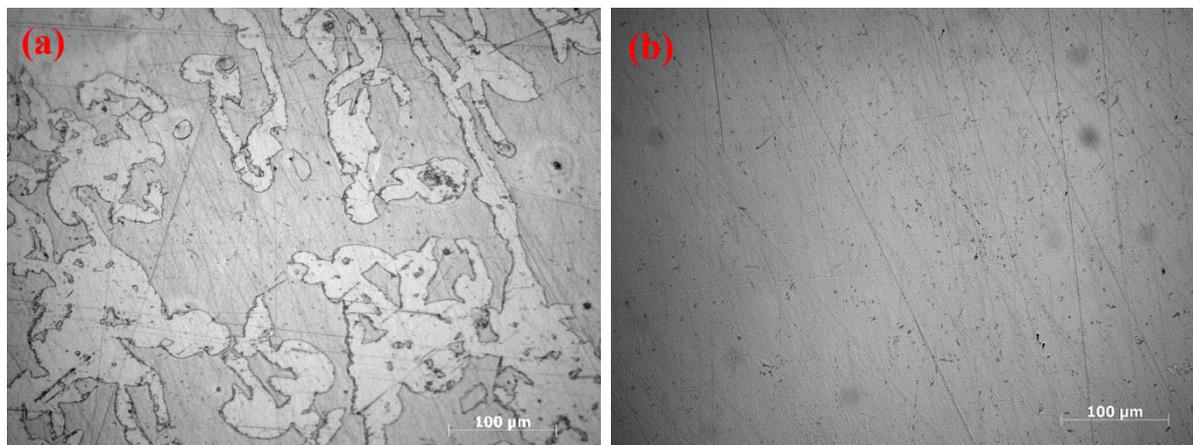
**Figura 4.8:** Angoli di contatto misurati su film ottenuti con una miscela di precursori di: solo TEOS (a) avanzamento, (b) recessione; M5T5 (c) avanzamento, (d) recessione; M7T3 (e) avanzamento, (f) recessione.

**Tabella 4.4:** Angoli di contatto misurati su film prodotti con diverso rapporto molare di precursore:

Precursori	Avanzamento	Recessione	Isteresi
TEOS	46 ± 4	16 ± 1	29 ± 4
M5T5	84 ± 3	61 ± 4	23 ± 6
M7T3	82 ± 1	62 ± 1	20 ± 2

Dai valori si osserva che l'introduzione dei gruppi metilici nella struttura ne diminuisce sensibilmente la bagnabilità, aumentando l'angolo di contatto sia di avanzamento che di recessione; tuttavia non sembra aver un effetto rilevante la densità di tali gruppi organici sulla superficie, visto che i film ottenuti con diversi rapporti molari di precursore hanno prodotto un risultato perfettamente confrontabile in termine di angoli di contatto.

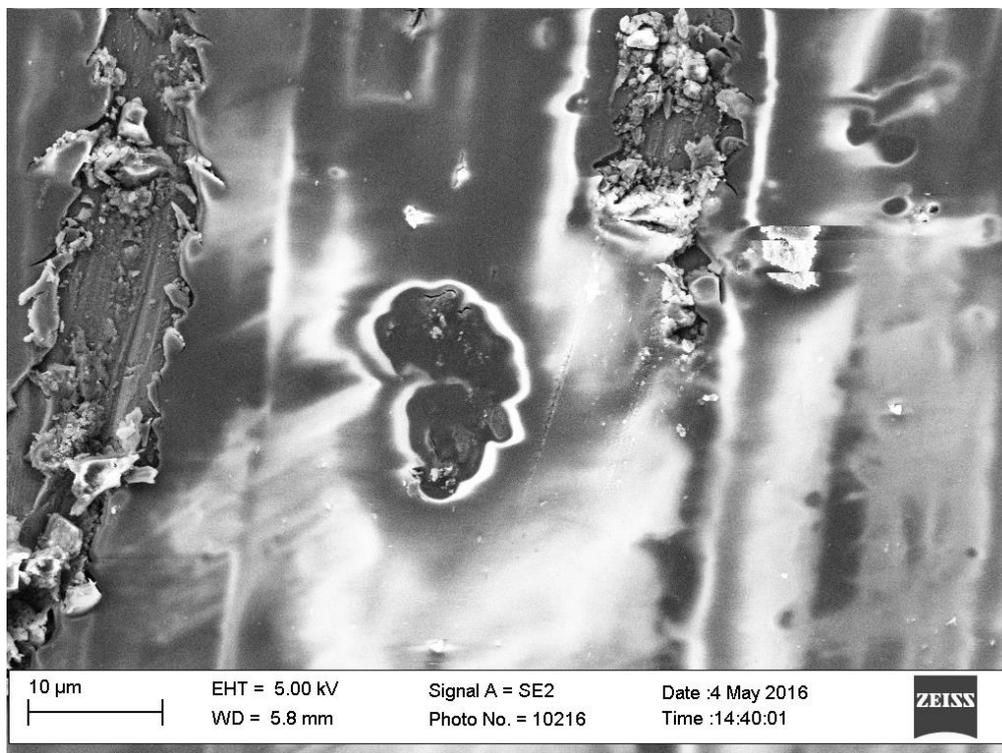
Come riportato in precedenza l'importanza dell'introduzione di flessibilità di catena, promossa da una reticolazione su tre legami del silicio invece che quattro, a causa dell'inerzia del legame Si-C al meccanismo d'idrolisi e condensazione, è osservabile nell'immagine di **Figura 4.9** che evidenzia con efficacia la formazione di cricche microscopiche per il film ottenuto con TEOS rispetto ad un film omogeneo prodotto introducendo anche MTES.



**Figura 4.9:** Immagine ottenuta al microscopico ottico a 200x di: (a) film di silice, (b) film di silice funzionalizzato con gruppi metilici, entrambi trattati a 200°C. La disomogeneità del film nel primo caso appare evidente.

L'utilizzo di una catena più flessibile permette di migliorare notevolmente la continuità del film ma non permette di eliminare in assoluto la formazione di rotture a causa dello stress

termico prodotto dal ciclo di riscaldamento a 200°C; effettuando una micrografia SEM infatti si osserva che, anche se di minor numero e dimensione si hanno comunque delle fratture (vedi **Figura 4.10**):

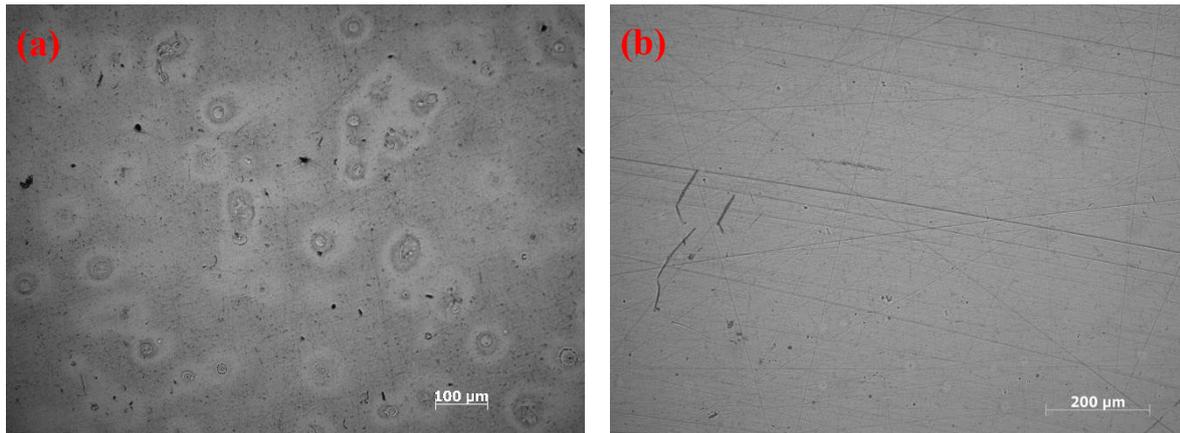


**Figura 4.10:** Micrografia SEM del film di silice funzionalizzata con gruppi metilici ad ingrandimento 5000x.

Nell'immagine di **Figura 4.10** sono evidenti le fratture locali del film di silice funzionalizzata, quest'ultimo infatti essendo un cattivo conduttore elettrico tende a caricarsi, trattenendo localmente gli elettroni e quindi producendo regioni a gradazione di grigio molto chiaro, la gradazione di grigio scuro deriva invece il substrato che, viceversa, è un ottimo conduttore elettronico e tende a dissipare gli elettroni nel reticolo.

#### 4.3.2.3 Perché eseguire la filtrazione

La metodica proposta nel precedente paragrafo (§ 4.2) prevede un passaggio di filtrazione della soluzione di *coating* prima di effettuare l'immersione del substrato, tale passaggio è fondamentale per evitare delle disomogeneità macroscopiche nel film come illustrato nella seguente figura:



**Figura 4.11:** Osservazione al microscopio ottico di un film M7T3 depositato: (a) senza aver eseguito la filtrazione; (b) dopo aver eseguito la filtrazione.

A causa probabilmente delle reazioni di condensazione nel *bulk* della soluzione vengono a formarsi degli agglomerati di silice, che durante l'operazione di estrazione tendono a depositarsi sulla superficie, introducendo dei difetti sulla continuità ed omogeneità del film. Tali difetti producono nel loro intorno una diversa iridescenza, rilevata dal microscopio con una gradazione di grigio più tenue. A ciò è possibile associare una variazione dello spessore locale del rivestimento, poiché si ricorda che al variare dello spessore varia l'indice di rifrazione del film, che si manifesta come una variazione cromatica.

#### 4.3.2.4 Stabilità della soluzione di coating

Si è verificata inoltre anche la stabilità della soluzione di rivestimento, per determinare se in un tempo almeno compatibile con le operazioni di preparazione del campione non avviene il fenomeno di transizione della soluzione in *bulk* da sol a gel, attraverso una misura di viscosità con un viscosimetro a cilindri coassiali. Il test è stato eseguito alla temperatura ambiente di 22°C, impostando una velocità di rotazione del cilindro di 60 rpm con durata di 5 ore, periodo durante il quale non è stato osservato alcun fenomeno di gelificazione. La viscosità si è mantenuta infatti costante nel range [2,8 - 3,5]cP, potendo concludere quindi che sicuramente quando si effettua la deposizione la soluzione di rivestimento è allo stato di sol.

#### **4.3.3 Caratterizzazione dei film e prove di scambio termico**

In seguito alle prove preliminari effettuate, gli angoli di contatto molto simili tra i rivestimenti M5T5 e M7T3 li rendono i candidati migliori per l'esecuzione di prove nell'impianto di scambio termico. Si è quindi proceduto a verificare le *performance* di entrambe le vie di sintesi.

#### 4.3.3.1 Film M5T5 trattato a 200°C

Il campione analizzato in questa sezione è ottenuto mediante rivestimento con una soluzione equimolare di precursori alcossidici e trattato termicamente a 200°C.

Lo spessore ottenuto dopo il trattamento termico, misurato tramite tecnica ellissometrica, è risultato essere pari a 198 nm.

Per comprendere la natura della superficie e i legami che caratterizzano il *layer* che si deposita sull'alluminio, è stata svolta un'analisi FTIR, in modalità ATR.

La determinazione dello spettro di assorbimento IR dei film sottili depositati mediante metodo sol-gel è una delle tecniche maggiormente utilizzate per lo studio dei rivestimenti e nella letteratura scientifica sono presenti numerosi documenti che forniscono una dettagliata descrizione degli assorbimenti in relazione alla struttura di SiO<sub>2</sub><sup>[17,18]</sup> funzionalizzata con gruppi metilici<sup>[19,20]</sup>.

L'analisi dei picchi è effettuata attraverso la determinazione della loro posizione esatta e confrontando i valori ottenuti con i dati disponibili in bibliografia, potendo descrivere le deformazioni vibrazionali della struttura del reticolo di silice.

Ricordando che sono indicati con un numero i picchi ottenuti dall'analisi IR prima della prova in impianto, mentre nel caso l'analisi sia effettuata dopo la prova di scambio termico, come nel successivo paragrafo, sono indicati con lettere; da fonti bibliografiche i principali picchi che si possono riconoscere sono: un segnale circa a 780 cm<sup>-1</sup> riferito allo *stretching* simmetrico dei legami Si-O nei gruppi -O-Si-CH<sub>3</sub> presenti nella silice funzionalizzata con gruppi metilici, indicato con (1) o (a); un segnale a circa 820 cm<sup>-1</sup> relativi allo *stretching* simmetrico dei legami Si-O-Si del reticolo ed indicato con (2) o (b); un'assorbanza a circa 925 cm<sup>-1</sup> dovuta allo *stretching* del legame Si-O dei gruppi silanoliche non condensati (Si-OH) e un picco molto intenso a circa 1120 cm<sup>-1</sup> dovuti allo *stretching* asimmetrico del legame Si-O del gruppo Si-O-Si nel *network* ed indicato con (4) o (d)

La presenza della fase organica di questo rivestimento è rilevabile a circa 1270 cm<sup>-1</sup> con un intenso picco indicato con (5) o (e), che rappresenta la deformazione nel piano del legame C-H del gruppo metilico del MTES e a circa 2980 cm<sup>-1</sup> con il picco (6) o (f) dovuto invece allo *stretching* simmetrico del legame

Infine può essere presente anche un picco molto allargato, che interessa complessivamente un range di numero d'onda compreso tra 3300 cm<sup>-1</sup> e 3600 cm<sup>-1</sup>, indicato con (7) o (g), associabile per la regione in cui è posizionato all'assorbimento tipico del gruppo O-H, a causa di vibrazioni di *stretching* che può provenire sia dalle molecole d'acqua, presenti per

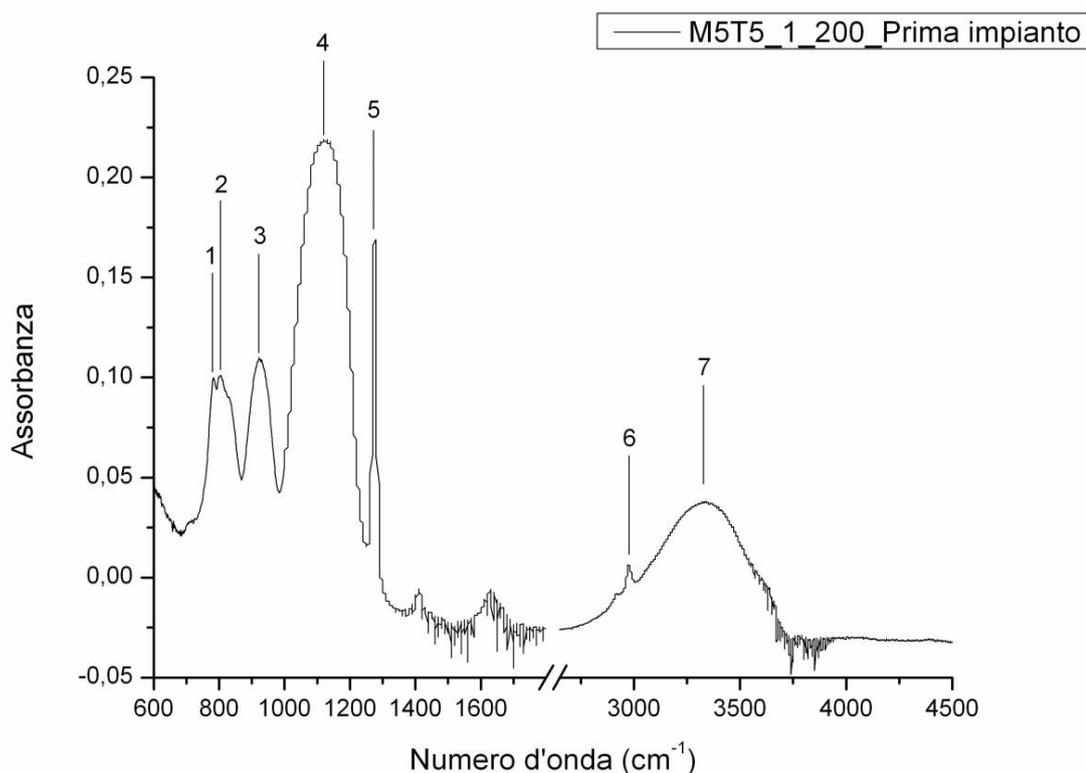
umidità atmosferica o per residui nei pori dell'ambiente di reazione, sia dalle molecole di alcool, rimaste anch'esse nei pori a fine reazione.

Un riassunto dei possibili picchi individuabili nei campioni ottenuti con una miscela di MTES e TEOS come precursori della struttura di silice funzionalizzata sono riportati nella seguente tabella:

*Tabella 4.5: Riassunto dei principali picchi individuabili per la silice funzionalizzata con gruppi metilici.*

	Numero d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Legame in vibrazione	Unità strutturale	Tipo di vibrazione
1, a	Circa 780	-O-Si-CH <sub>3</sub>	Ossigeno in prossimità della fase organica	<i>Stretching</i> simmetrico
2, b	Circa 820	v <sub>s</sub> (Si-O-Si)	Reticolo SiO <sub>2</sub>	<i>Stretching</i> simmetrico degli atomi di ossigeno
3, c	Circa 925	v <sub>as</sub> (Si-OH)	Silanoli non reagiti	<i>Stretching</i> asimmetrico
4, d	Circa 1120	v <sub>as</sub> (Si-O-Si)	Reticolo SiO <sub>2</sub>	<i>Stretching</i> asimmetrico
5, e	Circa 1270	δ(C-H)	Gruppo metilico derivante dal MTES	Deformazione nel piano
6, f	Circa 2980	-C-H	Gruppo metilico derivante dal MTES	<i>Stretching</i> asimmetrico
7, g	3300-3600	O-H	Alcoli, acqua	<i>Stretching</i>

Il grafico seguente riporta lo spettro ottenuto dal campione prima di essere esposto in ambiente di vapore in un range di numero d'onda compreso tra 550 cm<sup>-1</sup> e 4500 cm<sup>-1</sup> :

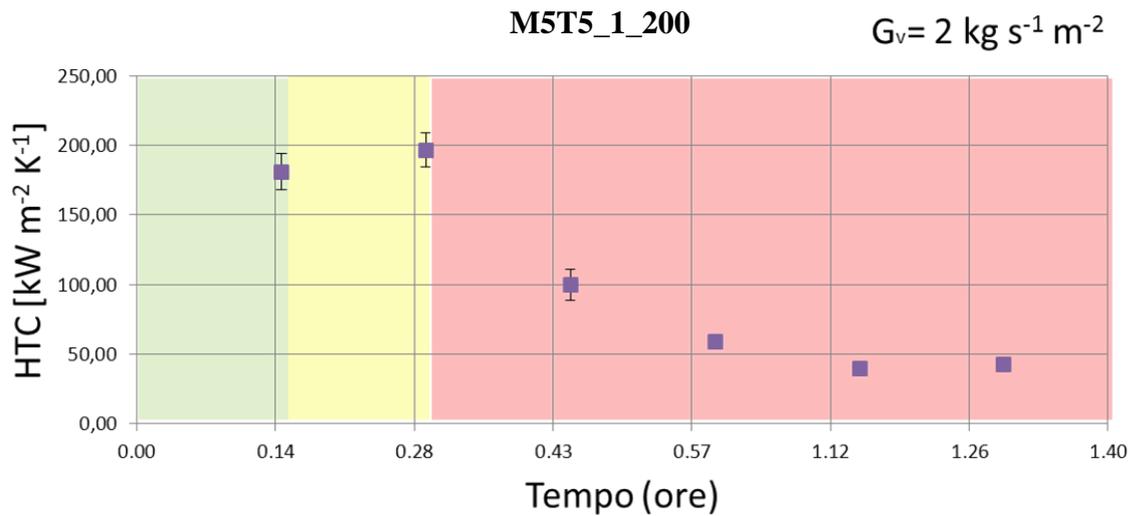


**Figura 4.12:** Spettro FT- IR riferito a M5T5\_1\_200 prima dell'esposizione in impianto.

Nello spettro sono individuabili tutti i picchi descritti nella **Tabella 4.5**, confermando che la struttura che si ottiene è di silice funzionalizzata con gruppi metilici

Si è proceduto quindi alla determinazione del tempo di vita utile del rivestimento, effettuando il test di scambio termico, secondo le condizioni riportate in **Appendice D**. Si osserva che il film inserito nell'impianto permette di ottenere un regime di condensazione a gocce nelle fasi iniziali, ma il film degrada molto velocemente, tanto da poter considerare il passaggio ad un regime che non soddisfa più il criterio di condensazione a gocce pura (§ D.3) già dopo appena una decina di minuti. Il coefficiente di scambio termico HTC è calcolato secondo l'**equazione D.2**, in cui il flusso termico scambiato per unità di superficie è ottenuto dall'**equazione D.5**.

Si riporta in seguito il grafico del coefficiente di scambio termico in funzione del tempo:



**Figura 4.13:** Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film M5T5\_1\_200.

Il grafico mostra che il coefficiente di scambio termico nelle zone in cui la condensazione è considerata a gocce pure (zona verde) risulta essere molto più elevato rispetto a quello che si ottiene con una condensazione a film pura, che è di circa  $13 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  [21]. Durante la condensazione a gocce infatti non è presente il film di liquido che costituisce una forte resistenza al trasferimento del calore.

Si osserva inoltre che HTC cala gradualmente all'aumentare della degradazione del rivestimento, poiché il deterioramento ne aumenta le proprietà idrofiliche; ma si mantiene comunque più elevato rispetto alla condensazione a film pura. Ciò indica che il passaggio da un modo di condensazione a gocce a un modo di condensazione a film non è una transizione netta, ma con la graduale degradazione del campione sono presenti delle situazioni di condensazione intermedie transienti che portano ad un peggioramento delle *performance* progressivo.

Tale comportamento è evidente confrontando i dati provenienti dalla degradazione (riquadri colorati) con i valori sperimentali di HTC; si nota che nella zona indicata in giallo, cioè quando più del 33% delle gocce supera un *aspect ratio* di 1,2 (§ D.3), il coefficiente di scambio termico è in realtà ancora molto elevato.

È stato successivamente possibile stimare anche lo spessore del film dopo l'esposizione in impianto, misurato pari a circa 150 nm, a causa probabilmente di un'azione meccanica abrasiva di asporto del materiale depositato da parte del vapore.

Sono infine stati determinati gli angoli di contatto sul rivestimento rispetto all'acqua prima e dopo l'esposizione in impianto, riassunti nella seguente tabella:

**Tabella 4.6:** Angoli di contatto ottenuti dal campione M5T5\_1\_200 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto.

<b>M5T5_1_200</b>	$\vartheta_{avanzamento}$	$\vartheta_{recessione}$	$\vartheta_{isteresi}$
<b>Prima impianto</b>	84 ± 1	61 ± 2	24 ± 2
<b>Dopo impianto</b>	52 ± 2	12 ± 2	40 ± 1

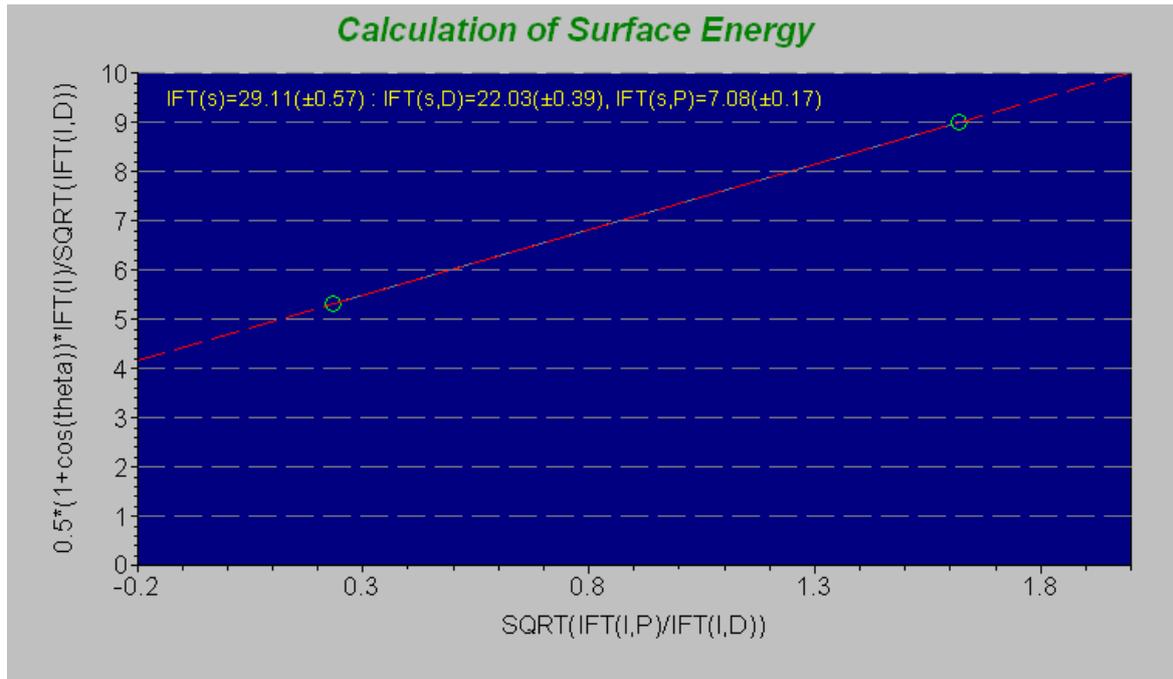
Dai valori si osserva che a causa del degrado si ha un netto aumento delle proprietà idrofiliche della superficie, in particolar modo l'angolo di recessione dopo la permanenza nell'impianto è molto basso, e quindi il valore d'isteresi aumenta di molto. Ciò spiega il passaggio delle gocce di condensato dalla forma emisferica ad una forma allungata, aumentando la superficie ricoperta dal liquido e quindi facendo crescere la resistenza al trasferimento termico.

#### 4.3.3.2 Film M7T3 trattato a 200°C

In questa sezione il campione analizzato è stato ottenuto aumentando il tenore di MTES nella soluzione, portando il rapporto molare percentuale dei precursori al 70% di MTES ed il 30% di TEOS, per valutare l'influenza di tale parametro sulla resistenza del rivestimento.

Il film così ottenuto è risultato possedere uno spessore, misurato prima della prova in impianto, mediamente di 250 nm; maggiore rispetto a quello prodotto con una miscela equimolare di precursori, in accordo con quanto precedentemente riportato (§ 4.3.2.2).

È stata effettuata inoltre una misura dell'energia libera superficiale, per verificarne l'influenza del rivestimento su tale parametro:

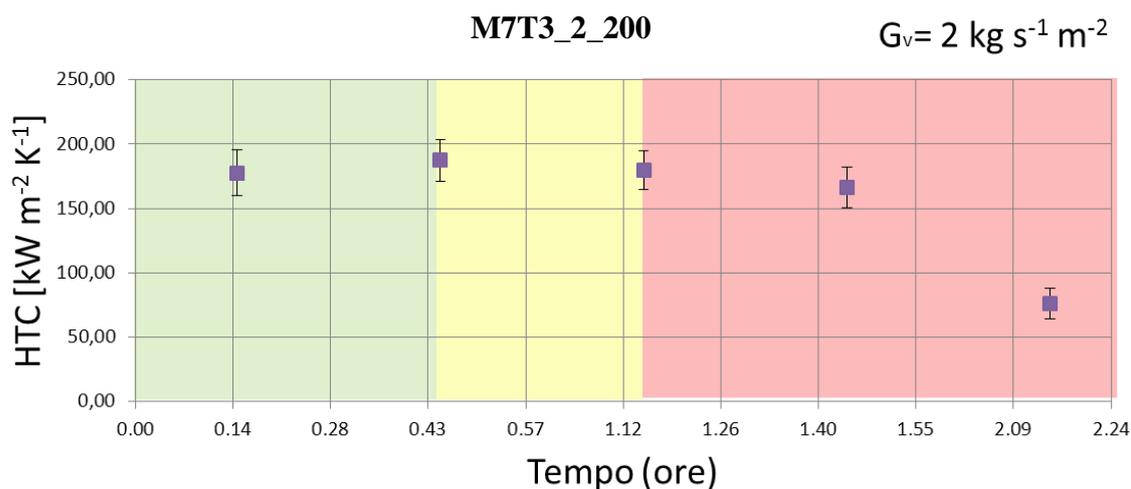


**Figura 4.14:** Determinazione analitica della tensione superficiale del campione M7T3 trattato a 200°C, ottenuta mediante elaborazione dei dati degli angoli di contatto statici.

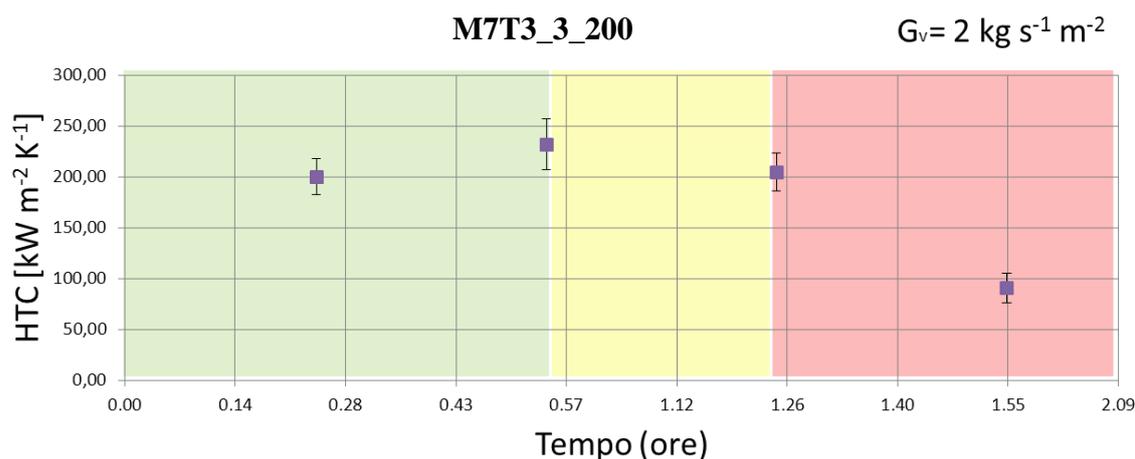
L'angolo di contatto della goccia d'acqua, depositata sul film, misurato in condizioni statiche è risultato mediamente di 83°, mentre quello ottenuto con diiodometano è stato misurato di 61°, entrambi molto simili a quelli relativi alla superficie di alluminio. Pertanto l'energia libera totale (IFT(s)) è anch'essa risultata confrontabile con quella dell'alluminio e pari a  $29,1 \pm 0,6$  mN/m, similmente distribuita tra la componente polare ( $IFT(s,P) = 7,1 \pm 0,1$  mN/m) e la componente apolare ( $IFT(s,D) = 22,0 \pm 0,4$  mN/m).

È stata poi provata la resistenza del film in impianto, replicando la determinazione nelle medesime condizioni sperimentali due volte (M7T3\_2\_200 e M7T3\_3\_200) per verificarne la ripetibilità.

In entrambi i casi si è osservato un comportamento di condensazione a gocce per un periodo simile, pari a circa 45 minuti, mostrando perciò un miglioramento rispetto al campione precedentemente analizzato e una buona replicabilità della misura.



**Figura 4.15:** Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film M7T3\_2\_200.



**Figura 4.16:** Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film M7T3\_3\_200.

Il coefficiente di scambio termico ottenuto in condizioni di pura condensazione a gocce (regione verde) è paragonabile con quanto determinato nel campione precedente e varia in un intorno di  $200 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , tendendo successivamente a diminuire con l'aumento della degradazione del rivestimento, a causa di un crescente allungamento delle gocce di condensato che aumentano sempre più la resistenza al trasferimento termico.

La grande variabilità del fenomeno, che avviene in maniera ciclica sulla superficie del campione, e la difficoltà di misurare delle differenze di temperatura basse, porta ad una difficile determinazione esatta dell'HTC, producendo una grande variabilità nei dati sperimentali (§ D.3).

Un valore di deviazione standard di circa  $50 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  è elevato, tuttavia è accettabile nell'analisi che viene svolta in questo elaborato, poiché risulta comunque inferiore rispetto alla grande differenza tra il coefficiente di scambio termico ottenuto tra la condensazione a gocce e quella a film.

Sono stati quindi analizzati gli angoli di contatto prima e dopo l'esposizione in impianto, ottenendo i risultati riportati nella **Tabella 4.7**:

*Tabella 4.7: Angoli di contatto ottenuti dal campione M7T3\_2\_200 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto.*

M7T3_2_200	$\vartheta_{\text{avanzamento}}$	$\vartheta_{\text{recessione}}$	$\vartheta_{\text{isteresi}}$
Prima impianto	$83 \pm 1$	$58 \pm 1$	$25 \pm 1$
Dopo impianto	$65 \pm 3$	$24 \pm 3$	$41 \pm 4$

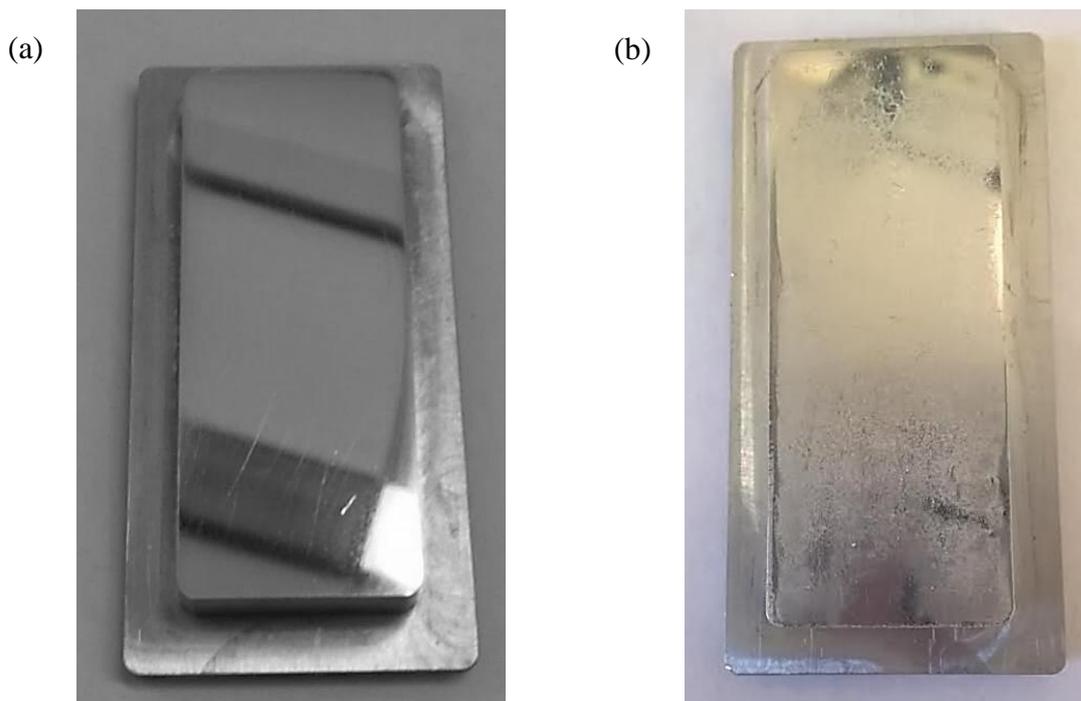
*Tabella 4.8: Angoli di contatto ottenuti dal campione M7T3\_3\_200 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto.*

M7T3_3_200	$\vartheta_{\text{avanzamento}}$	$\vartheta_{\text{recessione}}$	$\vartheta_{\text{isteresi}}$
Prima impianto	$81 \pm 1$	$65 \pm 1$	$15 \pm 2$
Dopo impianto	$64 \pm 3$	$26 \pm 2$	$37 \pm 3$

Allo stesso modo del caso precedente il parametro più importante da osservare a seguito della degradazione è la progressiva diminuzione dell'angolo di recessione, a cui è associato un aumento dell'angolo d'isteresi, che comporta la transizione dalle condizioni di condensazione a gocce ideale ad una situazione intermedia.

Per poter studiare i fenomeni che si verificano sulla superficie del campione nell'impianto, e quindi l'effetto dell'esposizione al vapore saturo del film, è stata prolungata la prova fino a raggiungere un deterioramento molto elevato della superficie, corrispondente ad un livello di "allagamento" superiore al 70%.

In tali condizioni è stata osservata una variazione macroscopica delle caratteristiche del film, che non si presenta più lucido e trasparente, ma diventa tendenzialmente biancastro opaco, come nella seguente immagine:

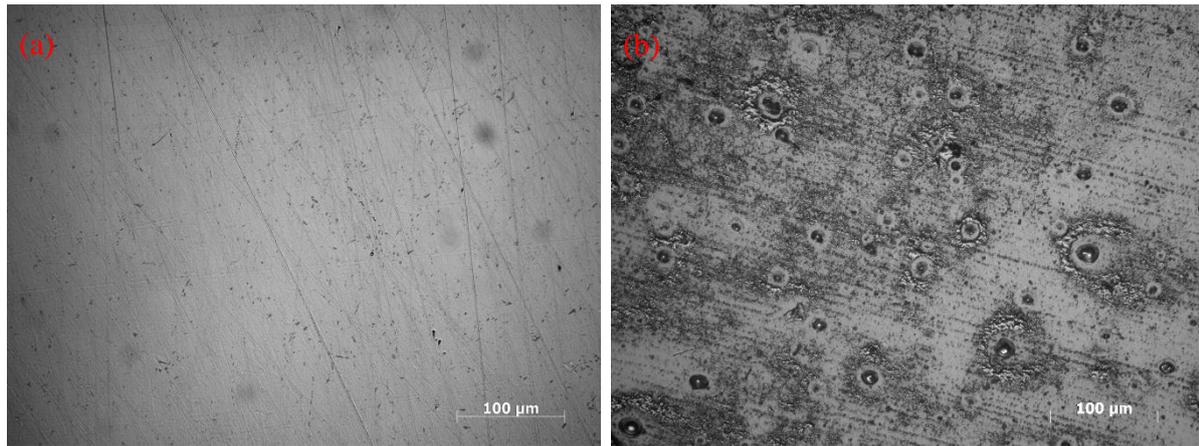


**Figura 4.17:** Fotografia della superficie di alluminio rivestita con silice funzionalizzata, con miscela di precursori M7T3: (a) prima dell'esposizione in impianto, (b) dopo l'esposizione in impianto.

Il film così deteriorato è stato misurato pari a circa 150 nm nella parte superiore del campione (in cui vi è l'ingresso del vapore), a circa 55 nm a metà campione e a circa 190 nm nella parte inferiore (dove invece si ha un maggiore transito di condensato) risultando notevolmente più sottile rispetto al rivestimento originario e molto disomogeneo lungo il campione.

Le misure effettuate sono tuttavia delle stime, poiché la tecnica ellissometrica è fortemente limitata se applicata a *layer* disuniformi a causa di un'elevata diffusione della radiazione luminosa (§ B.4).

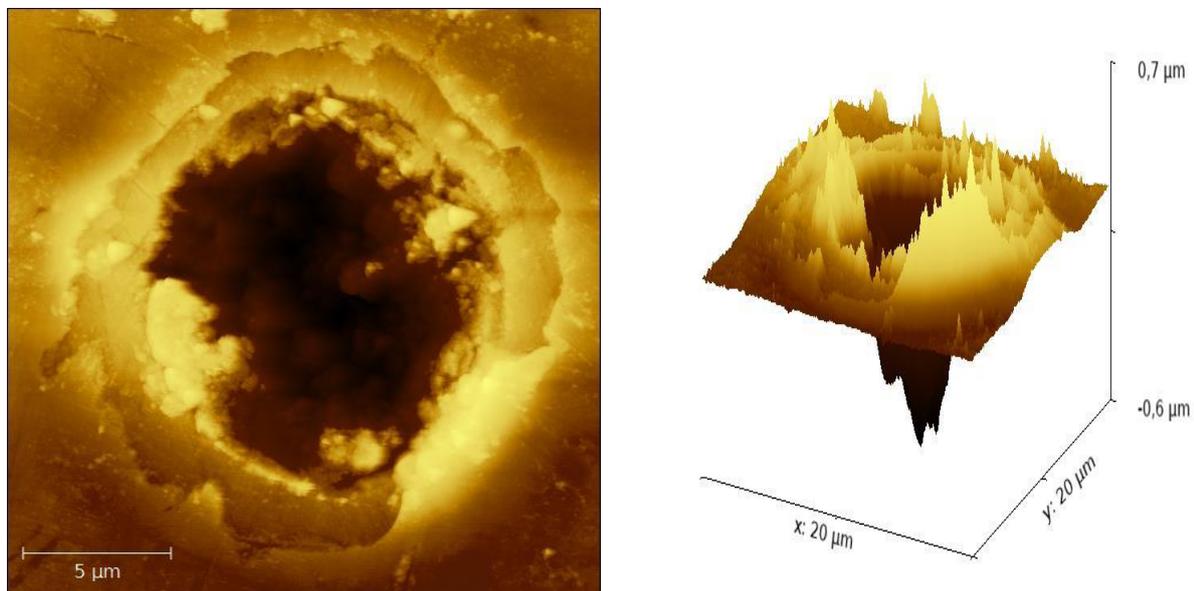
A seguito dell'osservazione macroscopica del campione è stata effettuata un'analisi microscopica, sia tramite microscopio ottico sia tramite microscopio elettronico a scansione. Dal microscopio ottico è possibile osservare una netta variazione morfologica della superficie:



**Figura 4.18:** Immagine microscopica del rivestimento M7T3 ad ingrandimento 200x: (a) prima dell'esposizione in impianto, (b) dopo l'esposizione in impianto di scambio termico.

Dalle precedenti immagini si nota che a causa dell'esposizione al vapore si formano sulla superficie delle zone circolari di diverso aspetto, che sembrano essere delle cavità, attorniate da uno strato di film di aspetto poroso.

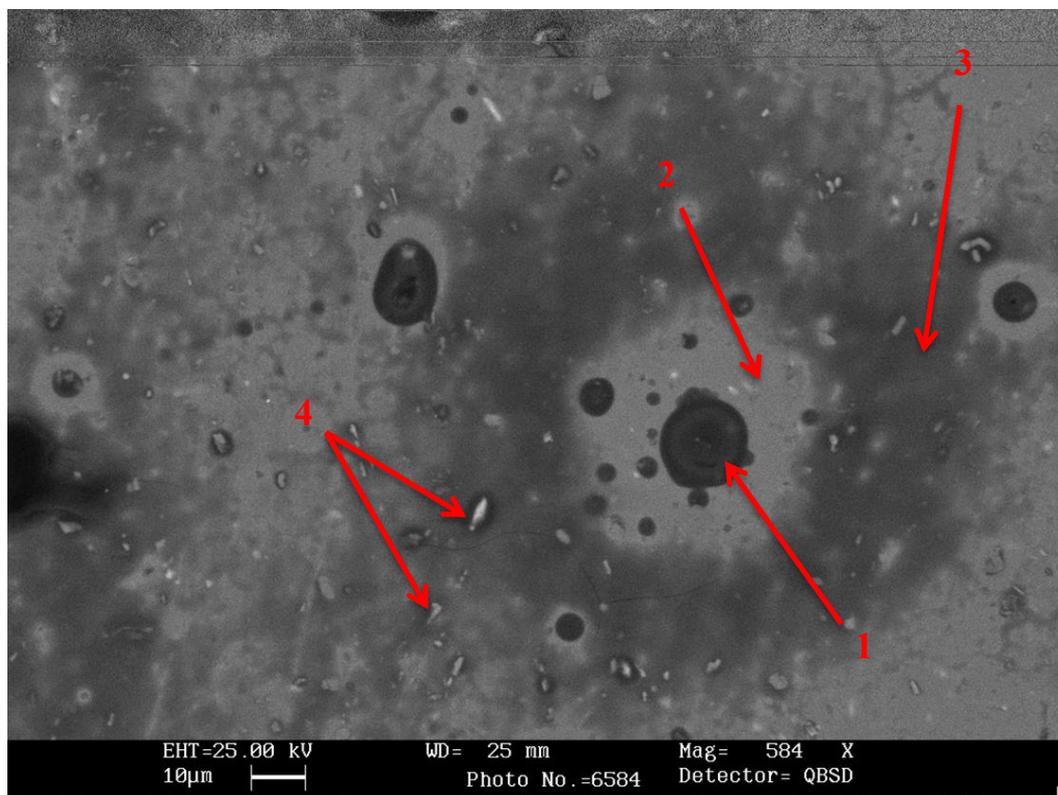
Per confermare che si tratta di cavità e verificarne la morfologia si è eseguita un'analisi AFM, restringendo il campo di osservazione su una cavità e sviluppando successivamente un'immagine tridimensionale (vedi **Figura 4.19**):



**Figura 4.19:** Immagini AFM di una cavità con relativo sviluppo tridimensionale.

Si osserva che il degrado localizzato crea delle cavità con una profondità di circa 600 nm, quindi più elevata rispetto allo spessore del film, andando ad aggredire anche il sottostante

substrato di alluminio. Per comprendere la natura chimica di tale zone è stata effettuata una micrografia SEM con annessa analisi elementare (vedi **Figura 4.20**):



**Figura 4.20:** Immagine SEM del rivestimento M7T3 ad ingrandimento 584x dopo elevata degradazione in impianto.

Dai dati ottenuti mediante l'analisi elementare si può confermare l'innescarsi di un processo corrosivo che arriva ad ossidare il substrato, dato che il materiale all'interno del foro si è rivelato essere esclusivamente ossido di alluminio (1). Tuttavia risulta interessante la formazione di una corona circolare di alluminio puro attorno alla cavità (2), dovuta probabilmente ad un potenziale elettrochimico locale differente tra zona 1 e zona 2 che concentra l'azione corrosiva nel foro proteggendo un'intorno del substrato.

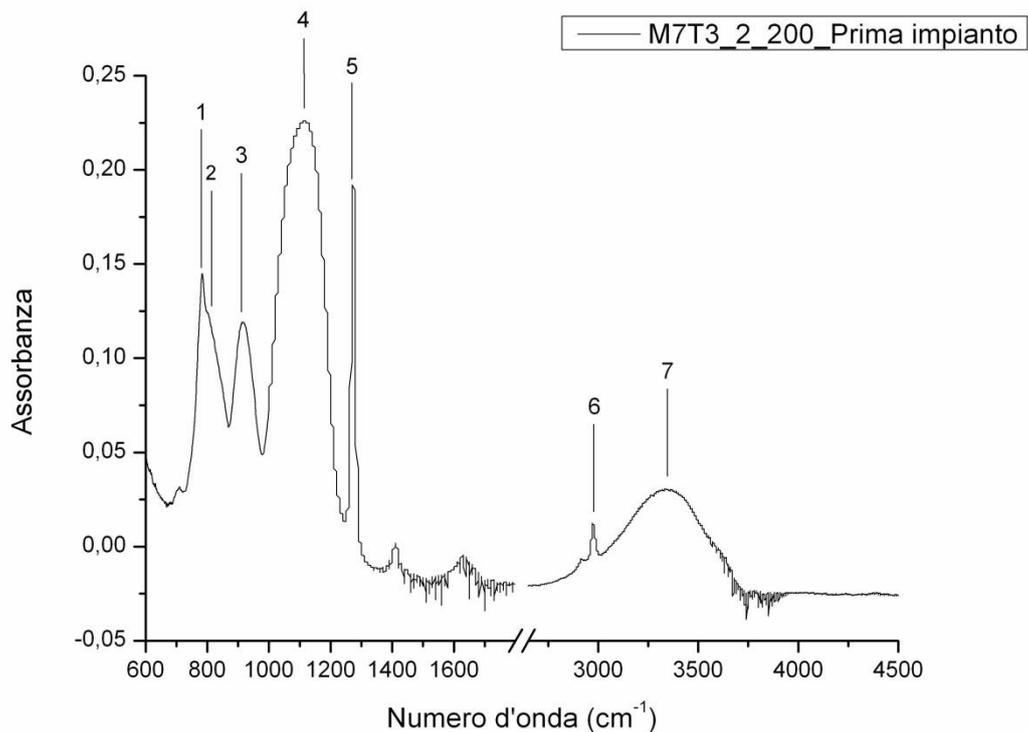
Tale azione protettiva viene meno a maggiore distanza dalla cavità, in cui torna ad essere rilevato dell'ossido di alluminio e una parziale presenza del film di silice funzionalizzata (3).

L'aggressione fortemente localizzata dei fenomeni elettrochimici di corrosione del substrato e la loro distribuzione può essere attribuita alla formazione delle micro-cricche sul rivestimento, osservate in **Figura 4.10**, e che espongono il substrato senza protezione all'azione combinata del vapore, dell'acqua condensata sulla superficie e dell'ossigeno residuo presente comunque nell'impianto dopo l'operazione di sfiato degli incondensabili.

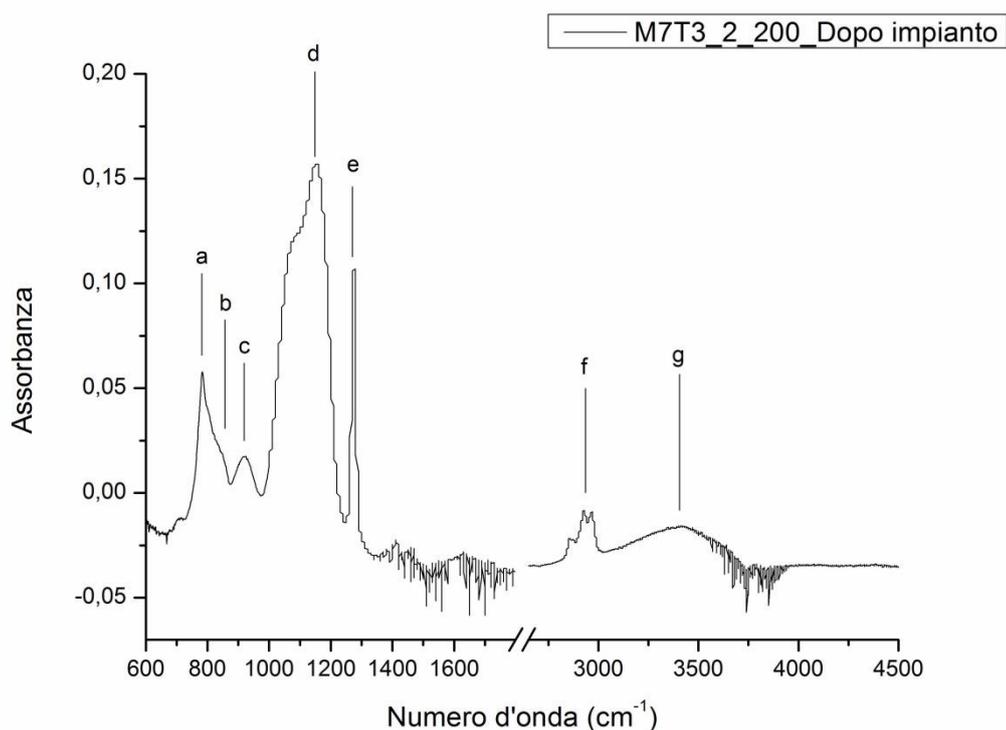
Anche in questo caso si è rilevata la presenza di ferro (4) derivante dall'operazione di lappatura, che non viene rimosso durante le operazioni di pulizia del campione prima del *coating*; tuttavia la sua presenza non sembra influire in maniera rilevante sulle prestazioni del rivestimento.

L'analisi elementare del film ha il grande vantaggio di essere un'analisi estremamente localizzata e quindi permette di determinare localmente gli elementi che lo compongono, da cui è possibile risalire alla struttura della superficie. Tuttavia per studiare l'evolvere del *network* di silice funzionalizzata dopo l'esposizione in impianto risulta essere un'analisi troppo limitata, per cui è effettuata anche l'analisi FTIR, in modalità ATR, per verificare su zone più ampie se vi è una modifica chimica della superficie, attraverso un confronto con lo spettro ottenuto prima dell'esposizione in impianto.

Gli spettri sono stati rilevati in un range di numero d'onda compreso tra  $550\text{ cm}^{-1}$  e  $4500\text{ cm}^{-1}$ , i picchi di maggiore entità sono indicati con un numero per lo spettro ottenuto prima dell'esposizione in impianto e con una lettera per quello ottenuto dopo l'esposizione in impianto.



**Figura 4.21:** Spettro FT-IR riferito a M7T3\_2\_200 prima dell'esposizione in impianto.



**Figura 4.22:** Spettro FT-IR riferito a M7T3\_2\_200 dopo dell'esposizione in impianto.

Dall'analisi degli spettri IR, le cui vibrazioni molecolari associate sono le medesime riportate in **Tabella 4.5**, è possibile effettuare un primo confronto diretto tra la natura dei film ottenuti sul campione M7T3\_2\_200 e sul campione M5T5\_1\_200. Soffermendosi in particolar modo sull'intensità dei picchi (5) e (6), riferite strettamente al gruppo metilico.

Confrontando invece gli spettri di assorbimento ottenuti dal campione M7T3\_2\_200 prima e dopo la verifica di scambio termico in impianto si può osservare che sostanzialmente non vi è una netta variazione della struttura a causa di reazioni con l'acqua; inoltre il confronto è reso complicato poiché a causa dell'azione del vapore si verifica una variazione della rugosità superficiale ed un'ossidazione parziale dell'alluminio sottostante al film che influisce sull'assorbanza del substrato. Quest'ultima diventa maggiore rispetto a quella dell'alluminio lappato, comportando quindi piccole variazioni sull'intensità e sulla posizione dei picchi.

Anche questa analisi presenta tuttavia un limite importante, infatti nonostante lo spessore di penetrazione del raggio IR nel film non sia in termini assoluti molto elevato (§ B.3), per questa specifica applicazione potrebbe interessare una profondità tale da impedire la determinazione di informazioni relative alle sole molecole superficiali.

L'informazione più importante che tuttavia è fornita alle misure IR è che la presenza dei gruppi metilici è confermata anche dopo le operazioni di prova di scambio termico, anche

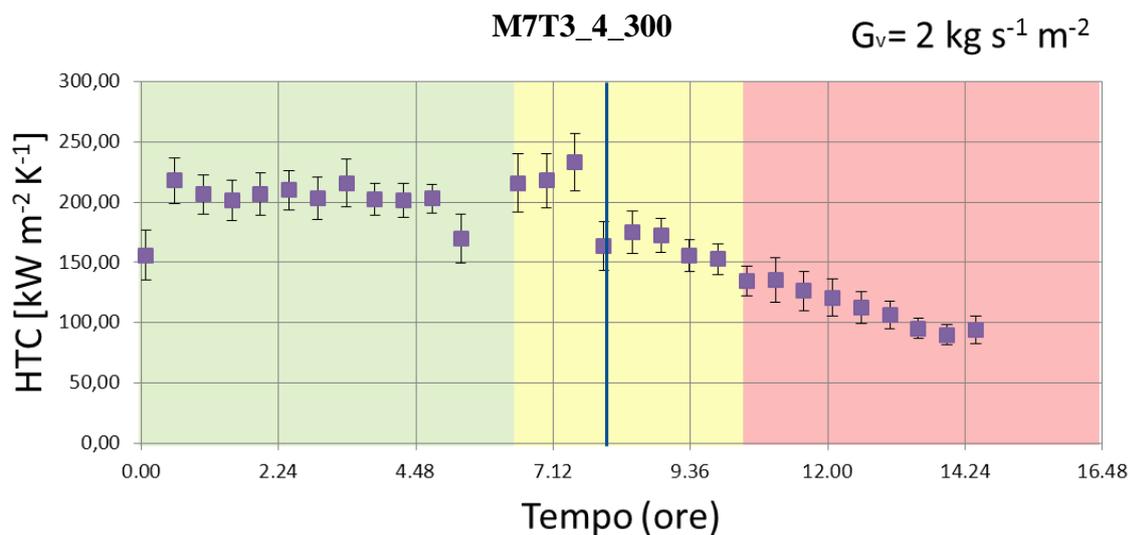
se non è più possibile valutarne l'entità mediante l'intensità del picco (f) poiché è mascherato dalla deposizione di sostanza organica durante la manipolazione per le operazioni d'installazione e smontaggio in impianto.

#### 4.3.3.3 Film M7T3 trattato a 300°C

In questa sezione il campione analizzato è stato ottenuto mantenendo lo stesso rapporto tra i precursori del caso precedente, ottenendo ancora un rivestimento M7T3, ma variando la temperatura di trattamento termico, portata a 300°C, per studiarne l'effetto sulla durata.

Il film trattato a una temperatura maggiore ha mostrato una diminuzione dello spessore, per effetto della densificazione del *layer*; l'analisi ellissometrica ha infatti rivelato un valore mediamente di 225 nm, circa 25 nm inferiore rispetto al caso precedente.

Effettuando la prova di scambio termico si ha un notevole aumento del tempo di vita, arrivando a circa 6 ore e 40 minuti.



**Figura 4.23:** Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film M7T3\_4\_300 a 200°C.

Oltre all'elevato aumento del tempo di vita ottenuto dal campione, è inoltre interessante osservare che il coefficiente di trasferimento termico non risente in maniera rilevante della diminuzione dello spessore, che avrebbe dovuto comportare una riduzione della resistenza al trasferimento di materia e conseguente aumento di HTC. Tale effetto però non è osservato in maniera evidente, probabilmente a causa di un'influenza sul calore scambiato troppo limitata e non osservabile in un modo di condensazione come quello a gocce, caratterizzato da una grande variabilità dei dati.

Risulta inoltre interessante notare che a causa dell'elevata durata del campione non è stato possibile effettuare la determinazione sperimentale in un unico giorno, ma è stata suddivisa in due giorni successivi; il passaggio da un giorno all'altro è rappresentato nel grafico mediante l'utilizzo di una linea blu. Tale puntualizzazione è importate perché nella fase di arresto e riavvio dell'impianto si generano dei flussi di acqua che investono il campione; inoltre il campione è lasciato l'intera notte in ambiente statico con elevato quantitativo di umidità che può favorire la formazione di processi corrosivi.

Questi fattori hanno portato ad un'immediata diminuzione delle prestazioni nel secondo giorno di test, infatti il valore di HTC è risultato da subito circa  $50 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  inferiore, senza che si sia verificata un'azione diretta del processo di condensazione sul degrado.

Gli angoli di contatto misurati prima e dopo la prova in impianto sono sintetizzati nella seguente tabella:

*Tabella 4.9: Angoli di contatto ottenuti dal campione M7T3\_4\_300 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto.*

<b>M7T3_4_300</b>	$\vartheta_{\text{avanzamento}}$	$\vartheta_{\text{recessione}}$	$\vartheta_{\text{isteresi}}$
<b>Prima impianto</b>	$90 \pm 2$	$59 \pm 1$	$32 \pm 2$
<b>Dopo impianto</b>	$64 \pm 2$	$12 \pm 2$	$52 \pm 2$

Le caratteristiche di bagnabilità del substrato ottenute dal campione sono diverse rispetto al caso precedente, evidenziando in particolar modo una diminuzione dell'angolo di recessione e un notevole aumento dell'angolo d'isteresi. Questo fenomeno è probabilmente attribuibile ad una perdita di gruppi metilici dalla superficie, come dimostrato da Innocenzi *et al.*<sup>[20]</sup>. Tali gruppi non sono termicamente stabili e tendono ad essere gradualmente espulsi dalla struttura silicea all'aumento della temperatura di trattamento. Dato che tramite la loro apolarità sono i gruppi  $-\text{CH}_3$  a diminuire la bagnabilità del rivestimento, una loro diminuzione causa un aumento dell'isteresi.

Successivamente all'esposizione in impianto, come precedentemente osservato, a causa del deterioramento, anche in questo caso si verifica l'aumento della bagnabilità, condizione necessaria che provoca il termine della condensazione a gocce e l'inizio di un fenomeno di transizione verso la condensazione a film.

#### 4.3.3.4 Film M7T3 trattato a 400°C

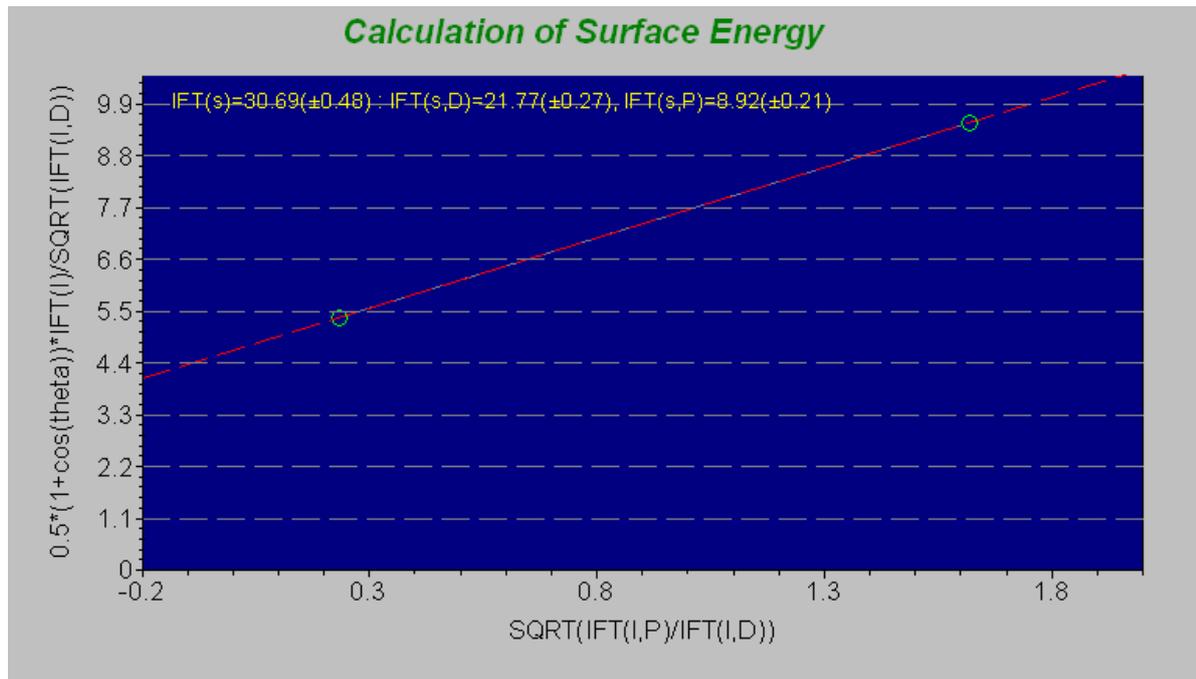
In questa sezione finale il campione analizzato è stato ottenuto ancora mantenendo il rapporto tra i precursori costante, producendo nuovamente un rivestimento del tipo M7T3,

ma si è proceduto ad aumentare ancora la temperatura di trattamento termico, arrivando a 400°C.

Di nuovo, il rivestimento trattato a una temperatura maggiore mostra una diminuzione dello spessore, per effetto della densificazione, determinato di circa 200 nm.

Per verificare le proprietà del film prima dell'inserimento in impianto è stata eseguita anche in questo caso la misura dell'energia libera superficiale ed la determinazione dello spettro IR del rivestimento.

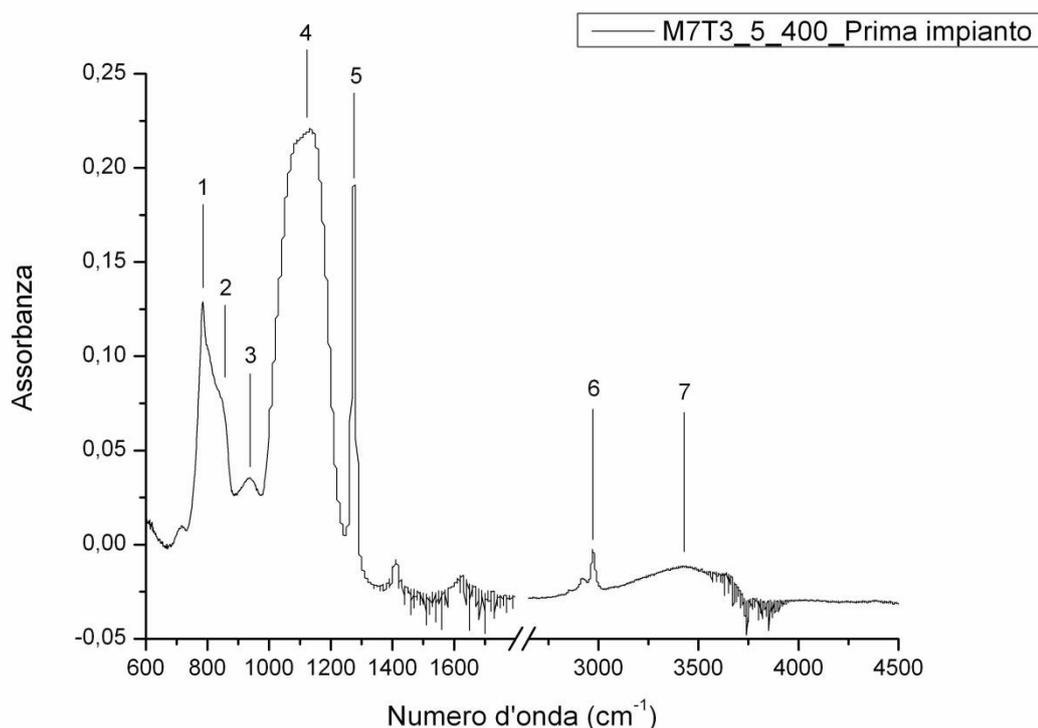
Per quanto riguarda l'energia libera il risultato ottenuto è riportato nel seguente grafico:



**Figura 4.24:** Determinazione analitica dell'energia libera superficiale del campione M7T3 trattato a 400°C, ottenuta mediante elaborazione dei dati degli angoli di contatto statici.

La determinazione dell'angolo di contatto della goccia d'acqua depositata presenta un valore di 79° mentre quello prodotto con diiodometano è risultata di 61°, da cui si determina un'energia libera superficiale totale (IFT(s)) pari a  $30,6 \pm 0,5$  mN/m, ancora paragonabile a quella determinata per i campioni precedenti, e distribuita allo stesso modo tra la componente polare ( $IFT(s,P) = 8,9 \pm 0,2$  N/m) e la componente apolare ( $IFT(s,D) = 21,7 \pm 0,3$  mN/m).

L'analisi FTIR, svolta per comprendere come evolve la struttura del rivestimento all'aumentare della temperatura di trattamento termico, è inoltre successivamente riportata:



**Figura 4.25:** Spettro FT-IR riferito a M7T3\_5\_400 prima dell'esposizione in impianto.

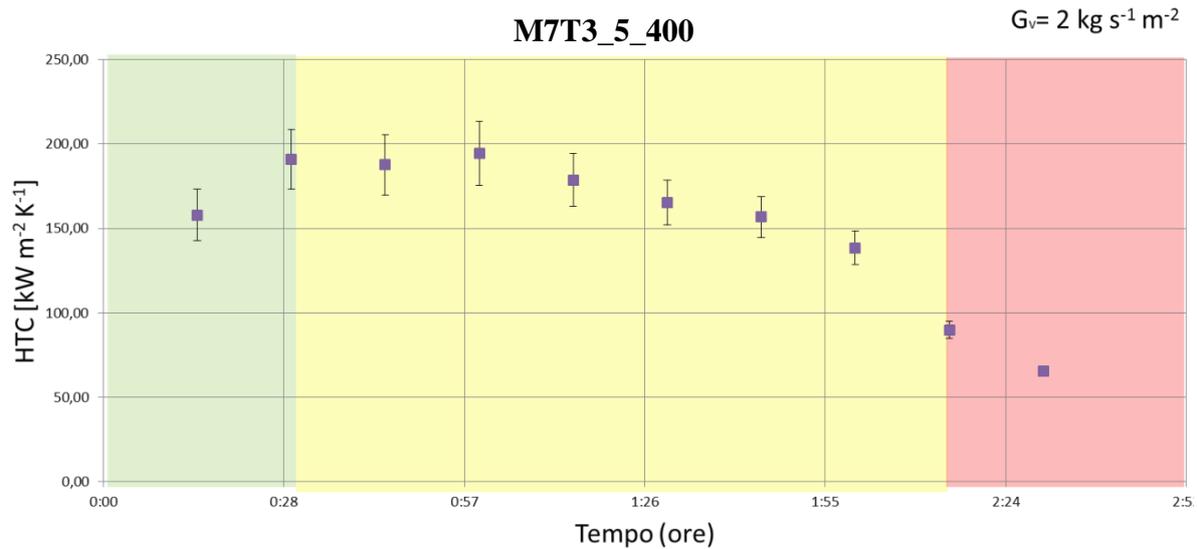
Per identificare le vibrazioni associate a ciascun segnale si può ancora una volta fare riferimento alla **Tabella 4.5**.

Confrontando lo spettro ottenuto per il film M7T3\_5\_400 con l'omologo M7T3\_2\_200, rilevato sempre prima dell'esposizione in impianto, è evidente che l'aumento della temperatura di trattamento termico causa un aumento della reazione di condensazione, a scapito dei gruppi silanologici non reagiti. Infatti il picco (3) alla temperatura di 400°C cala drasticamente di intensità, potendo quindi dedurre che ad un aumento della temperatura corrisponde una maggiore reticolazione del *network* Si-O-Si.

Aumentando la temperatura cala drasticamente anche l'acqua e l'alcool trattenuto nei pori, infatti il picco di assorbimento (7) in questo caso è notevolmente più basso, se confrontato con i campioni trattati a 200°C.

Studiando infine i picchi riferiti ai gruppi metilici, non è rilevabile in maniera evidente una diminuzione dell'intensità di assorbimento rispetto al campione M7T3\_2\_200, quindi è possibile concludere che i gruppi metilici sono sicuramente presenti anche nel rivestimento realizzato a 400°C, ma la relativa diminuzione dovuta al degrado termico non è quantificabile.

I risultati di trattamento termico in questo caso sono stati:

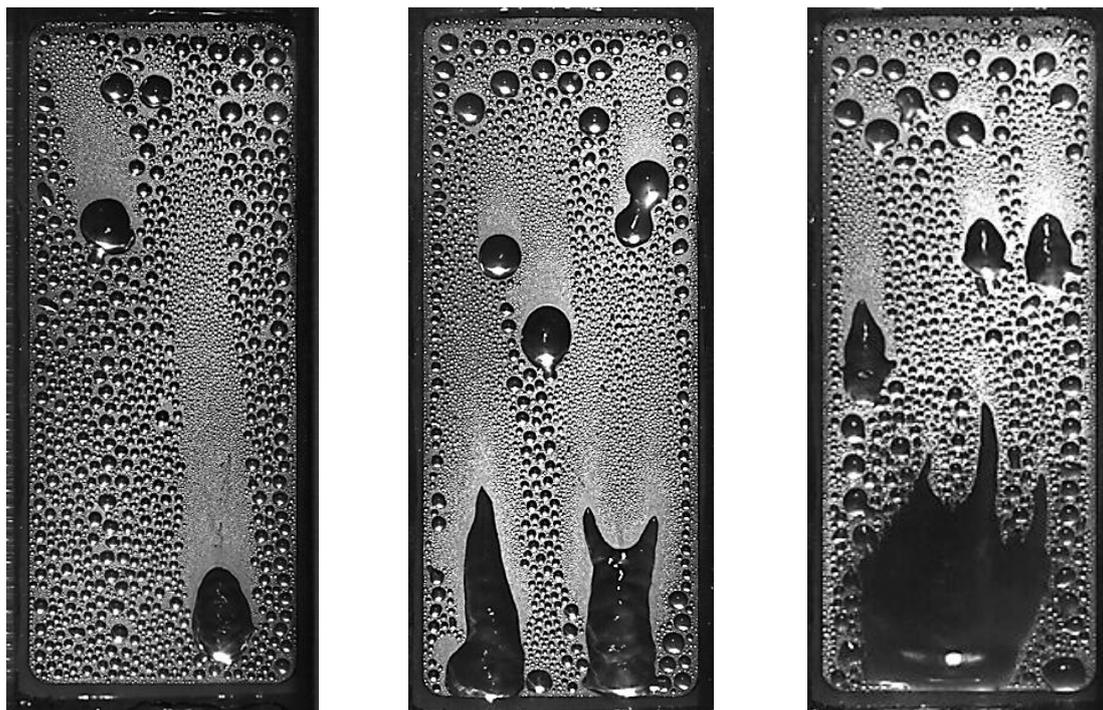


**Figura 4.26:** Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film M7T3\_5\_400.

La degradazione del rivestimento prodotto a 400°C appare più veloce rispetto ai campioni analizzati in precedenza, con un tempo di vita in condizioni di pura condensazione a gocce di circa mezz'ora. Tale risultato può essere attribuito ad una maggiore reticolazione del film, per la diminuzione dei gruppi Si-OH osservata nel relativo spettro IR (*Figura 4.25*) che comporta un irrigidimento del *network* di silice.

A causa di questo irrigidimento diminuisce la flessibilità del reticolo diventando meno resistente all'effetto abrasivo della corrente di vapore.

I vari livelli del deterioramento sono osservati nella seguente immagine, dove si nota un progressivo passaggio da una perfetta condensazione a gocce alla formazione di regioni completamente ricoperte dall'acqua di condensa.



*Figura 4.27: Evoluzione del modo di condensazione sul rivestimento a causa della degradazione.*

Tale comportamento è visibile in tutti i campioni presenti in questo capitolo ed è tipico dei rivestimenti contenenti MTES come precursore della componente organica. Il meccanismo di degradazione prevede un graduale allagamento della parte inferiore del campione, che è la prima regione in cui è presente il cedimento del film e successivamente si estende nel resto della superficie.

Situazione tipica ad elevate usure del rivestimento è un modo di condensazione che si mantiene a gocce nella sezione superiore del campione (o di *inlet* della fase vapore) mentre la sezione inferiore (o di *outlet*) presenta un totale allagamento da parte del condensato.

#### 4.4 Conclusioni

In questo capitolo è stato analizzato il metodo di sintesi in catalisi acida di film di silice funzionalizzata con gruppi metilici, investigando in particolare sulle condizioni sperimentali ottimali per ottenere un rivestimento resistente meccanicamente e chimicamente all'azione del vapore e della condensa in un impianto di scambio termico.

Nello specifico i parametri analizzati sono stati: il rapporto molare tra i precursori, la velocità di estrazione del substrato di alluminio dal sol e la temperatura di trattamento termico.

Gli strumenti utilizzati, oltre alla prova diretta del rivestimento in impianto per la determinazione del coefficiente di trasferimento di calore (HTC) e della durata del modo di condensazione a gocce pure, sono stati l'analisi della superficie mediante osservazioni microscopiche sia ottiche sia SEM ed AFM, oltre all'analisi della sua struttura con l'FTIR, in modalità ATR e la determinazione della bagnabilità attraverso la determinazione degli angoli di contatto in avanzamento e recessione.

Un'analisi preliminare è stata effettuata studiando la velocità di estrazione, basandosi sull'omogeneità ottica del film, individuando una velocità minima ottimale di 4,8 cm/min.

Successivamente sono stati determinati gli angoli di contatto dei rivestimenti realizzati con le miscele TEOS puro, M5T5 e M7T3; portando all'esclusione del rivestimento di TEOS puro per eccessiva isteresi dell'angolo di contatto, mentre sono stati ottenuti risultati simili per M5T5 e M7T3, a causa probabilmente di una scarsa sensibilità, entro certi limiti, di tale parametro rispetto concentrazione dei domini organici. Entrambi le sintesi sono state quindi verificate in impianto.

Il rivestimento M5T5 trattato a 200°C ha mostrato un miglioramento in termini di tempo di vita rispetto alla deposizione di nanoparticelle di silice funzionalizzata con gruppi metilici proposta nel precedente capitolo, tuttavia la durata delle condizioni di pura condensazione a gocce non può essere ritenuta soddisfacente.

L'aumento del rapporto molare percentuale di MTES nella miscela dei reagenti ha portato ad ulteriore allungamento del tempo di vita del rivestimento, a causa dell'introduzione di una maggiore flessibilità del *network* di silice per l'aumento dei domini organici, che risultano essere presenti anche dopo l'operazione di scambio termico. Di fatto l'esposizione in impianto non dà origine a reazioni d'idrolisi del rivestimento, che risulta essere piuttosto stabile, ma quest'ultimo sembra essere più sensibile all'abrasione meccanica del vapore e ad effetti di corrosione localizzata, che si genera in corrispondenza delle micro-fratture del *coating*.

Esplorando il comportamento del rivestimento all'aumentare della temperatura è stato osservato un aumento delle reticolazioni del *network* di silice, che ha introdotto maggiore rigidità e di conseguenza minor resistenza all'azione del vapore. Una condizione di ottimo è stata individuata ad una temperatura di circa 300°C.

L'aumento della temperatura ha progressivamente comportato un assottigliamento del rivestimento per effetto del fenomeno di densificazione del film che tuttavia non si è riflesso su un aumento del valore di HTC a causa di un scarso effetto, entro certi limiti, di tale parametro.

Infine non sono osservabili grandi differenze tra l'energia libera superficiale dell'alluminio lappato e quella dei rivestimenti, potendo quindi concludere che il *coating* ha un'energia libera superficiale paragonabile a quella dell'alluminio ed influenza invece le interazioni chimiche e/o fisiche che le gocce d'acqua hanno con il campione.

La ricerca di nuovi precursori che aumentino la flessibilità della struttura di silice può apportare notevoli miglioramenti nella resistenza del rivestimento.



# Bibliografia

- [1] Vaia, R. A., E.P. Gainnelis (2001). Polymer Nano-composites: Status and opportunities, *MRS Bulletin, Materials Research Society*, **26**, 394–401.
- [2] Ahmad, Z. (2001) Ceramic-Modified high temperature polymers, in: *K.H.J. Buschow(Ed.), The Encyclopaedia of Materials; Science and Technology*, Elsevier Science, Amsterdam, New York, 1086–1090.
- [3] Klein, L. C., L.F. Francis, M.R. De Guire, J.E. Mark (2011). Organic/InorganicHybrid Materials II, *MRS Proceedings*, **576**, Materials Research Society,Pittsburgh, PA, USA.
- [4] The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications, in: *D.Levy, M. Zayat (Eds.)*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2015.
- [5] Loy, D. A., K. J. Shea' (1995). Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials. *Chem. Rev.*, **95**, 1431-1442.
- [6] Sperling, L. H. (1981) *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*; Plenum Press: New York.
- [7] Boury, B., R. J. P. Corriu. (2002) Auto-organisation of hybrid organic–inorganic materials prepared by sol–gel process, *Chem. Commun.*, 795–802.
- [8] Livage, J., (1999) Sol-gel synthesis of hybrid materials, *Bull. Mater. Sci.*, **22**, Issue 3, 201-205.
- [9] Biteau, J., F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot (1998). Large and Stable Refractive Index Change in Photochromic Hybrid Materials. *Chem. Mater.*, **10**, 1945-1950.
- [10] Reim, M. , W. Körner, J. Manara, S. Korder, M. Arduini-Schuster, H.-P. Ebert, J. Fricke (2005) Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting, *Solar Energy*, **79**, 131–139.
- [11] Ibrahim, M., P. H. Biwole, E. Wurtz, P. Achard. (2014) A study on the thermal performance of exterior walls covered with a recently patented silica-aerogel-based insulating coating, *Building and Environment*, **81**, 112-122.
- [12] Maleki, H., L. Durães, A. Portugal. (2014) Synthesis of lightweight polymer-reinforced silica aerogels with improved mechanical and thermal insulation properties for space applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, **197**, 116–129.

- [13] Munoz, J., J.A. Bravo, M.D. Calzada (2017) Aluminum metal surface cleaning and activation by atmospheric-pressure remote plasma. *Applied Surface Science*, **407**, 72–81
- [15] Kozuka, H. (2006) Stress evolution on gel-to-ceramic thin film conversion, *J Sol-Gel Sci Techn*, **40**, 287–297.
- [16] *Handbook of sol-gel science and technology. Processingg Characterization and Applications*, editor. Sumio Sakka, Kluwer academic Publishers.
- [17] Duran, A., C. Serna, V. Fornes, J.M. Fernandez Navarro (1986). Structural considerations about SiO<sub>2</sub> glasses prepared by sol-gel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **82**, Issues 1–3, 69-77.
- [18] Almeida, R. M., C. G. Pantano (1990) Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, **68**, 4225-4232.
- [19] Abe, Y. (1995). Preparation and Properties of Flexible Thin Films by Acid-Catalyzed Hydrolytic Polycondensation of Methyltrimethoxysilane. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem*, **33**, 751-754.
- [20] Innocenzi, P., M.O. Abdirashid, M. Guglielmi (1994). Structure and Properties of Sol-Gel Coatings from Methyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **3**, 47-55.
- [21] Bisetto, A., S. Bortolin, D. Del Col (2015) Experimental analysis of steam condensation over conventional and superhydrophilic vertical surfaces. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **68**, 216–227.

### Siti web

- [14] <https://www.kruss.de/services/education-theory/substance-data/solids>  
(ultimo accesso: 21/03/2017)

# Capitolo 5

## Film di silice funzionalizzati con gruppi fenilici

In questo capitolo è stato variato il gruppo sostituyente organico introdotto nella struttura della silice, inserendone uno con maggior ingombro sterico come il fenile, producendo quindi rivestimenti di silice funzionalizzati con gruppi fenilici.

È presentata la metodica di sintesi e le principali caratterizzazioni prima e dopo la verifica del tempo di vita nell'impianto di scambio termico.

### 5.1 Introduzione

Attraverso le prove effettuate nel **Capitolo 4** si è dimostrata l'importanza di mantenere una buona flessibilità nella struttura di ossido di silice, ottenendo una temperatura ottimale alla quale la reticolazione permette di migliorare le proprietà meccaniche del rivestimento senza tuttavia introdurre un'eccessiva rigidità.

In questo capitolo si è investigato l'effetto della flessibilità sulla durata del rivestimento, modificando il sostituyente organico ed inserendo un gruppo fenilico che possiede un maggior ingombro sterico rispetto al gruppo metilico.

Infine il gruppo fenilico presenta l'ulteriore vantaggio di possedere maggiore stabilità termica rispetto al gruppo metilico.<sup>[1]</sup>

### 5.2 Materiali e metodi

I reagenti utilizzati, necessari per la sintesi di un *network* di ossido di silicio funzionalizzato con gruppi fenilici sono fenil-trietossi-silano (PhTES, 98%, Sigma-Aldrich), ortosilicato tetraetile (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich), etanolo (EtOH,  $\geq 99,8\%$  puriss., Fluka Analytical), acido cloridrico (1N, Labochimica s.r.l.) e acqua distillata. Tutti i reagenti sono usati come ricevuti.

I substrati utilizzati sono provini di alluminio (AW 1050, quantità minima di alluminio 99,50%, §D.1) per l'impianto di scambio termico, lappati a specchio fino ad ottenere la stessa finitura superficiale dei substrati usati nel precedente capitolo.

Per la preparazione dei rivestimenti si è usato un metodo sol-gel in condizioni di catalisi acida, mantenendo costante il rapporto molare tra i precursori e verificando gli effetti sulle proprietà del rivestimento di due fattori di diluizione e di due temperature di trattamento termico. La metodica prevede la preparazione di una soluzione iniziale concentrata, per facilitare nelle fasi iniziali le reazioni d'idrolisi e condensazione, grazie ad una maggiore concentrazione d'acqua. Tale soluzione è preparata in accordo con i rapporti molari riportati nella seguente tabella:

*Tabella 5.1: Rapporti molari tra reagenti usati nella sintesi.*

	<b>Rapporto</b>
<b>TEOS/PhTES</b>	30/70
<b>EtOH/(TEOS+PhTES)</b>	2
<b>H<sub>2</sub>O/(TEOS+PhTES)</b>	4
<b>HCl/(TEOS+PhTES)</b>	0,01

La soluzione è successivamente diluita con etanolo fino ad ottenere in un caso una concentrazione finale di SiO<sub>2</sub> pari a 1,3mol/L (*Diluizione A*) e successivamente una concentrazione finale di SiO<sub>2</sub> pari a 0,65mol/L (*Diluizione B*).

La procedura è eseguita prelevando l'alcool come primo componente ed inserendo nell'ordine il TEOS, il PhTES, l'acqua distillata e l'acido cloridrico. La soluzione così ottenuta è lasciata in agitazione mediante ancoretta magnetica per 30 minuti per fornire un tempo sufficiente affinché le reazioni di idrolisi e condensazione possano avvenire. Mantenendo sempre attiva l'agitazione della soluzione in seguito si è aggiunto l'alcool di diluizione ed il tutto è lasciato infine agitare qualche minuto per permettere l'omogeneizzazione.

Il sol è poi filtrato utilizzando un filtro con dimensione delle maglie di 5µm per rimuovere gli agglomerati di silice che si potrebbero formare in sospensione durante il procedimento di condensazione e si immerge il campione di alluminio nella soluzione di *coating* con velocità d'inserimento di 12 cm/min e con velocità di estrazione pari a 4,8 cm/min.

Dopo una breve essiccazione all'aria il film è stabilizzato attraverso un trattamento termico di 30 minuti con rampa di riscaldamento a 10°C/min, studiando l'effetto di due diverse temperature:

*Tabella 5.2: Temperature di trattamento termico dei film funzionalizzati con gruppi metilici.*

<b>Temperature di trattamento</b>	
200°C	400°C

I campioni così ottenuti sono poi sottoposti ad alcuni studi prima e dopo l'esposizione in impianto di scambio termico per caratterizzare il film attraverso analisi agli angoli di contatto, osservazioni microscopiche e determinazione dello spessore, in maniera tale da poter comprendere l'evoluzione della struttura a causa dell'esposizione all'ambiente di applicazione.

Nella fase di permanenza in impianto sono inoltre studiati altri parametri, specifici del fenomeno d'interesse, come il coefficiente di trasferimento del calore (HTC) e l'osservazione dell'evoluzione del degrado, che permettono di caratterizzare il *coating* in termini di tempo di vita.

### 5.2.1 Nomenclatura dei campioni

La nomenclatura dei campioni in questo capitolo è stata assegnata secondo lo schema: (P7T3)\_(numero progressivo di sintesi)\_(temperatura di trattamento termico)

in cui P7T3 indica un film prodotto con una rapporto molare percentuale di PhTES del 70% ed il restante 30% di TEOS

## 5.3 Risultati e discussione

In questo paragrafo sono riportati i risultati ottenuti da una prima indagine sulla stabilità del sol in funzione del tempo e la caratterizzazione dei rivestimenti prodotti prima e dopo la determinazione del loro tempo di vita in impianto mediante indagine microscopica, ellissometrica, spettrofotometrica e determinazione degli angoli di contatto.

### 5.3.1 Stabilità della soluzione di coating

Similmente al precedente capitolo è stata eseguita una misura della viscosità della soluzione, per determinarne la stabilità e verificare se si mantiene sol per un tempo almeno

compatibile con le operazioni di preparazione del campione, attraverso l'utilizzo di un viscosimetro a cilindri coassiali.

La prova è stata eseguita ad una temperatura di 22°C con una velocità di rotazione del cilindro di 60 rpm, per un tempo di 5 ore, periodo durante il quale non è stata osservata alcuna transizione da sol a gel, concludendo quindi che nell'effettuare la deposizione la soluzione di rivestimento è allo stato di sol con una viscosità che varia nel range di [4,4 – 5,2] cP.

### **5.3.2 Caratterizzazione dei film e prove di scambio termico**

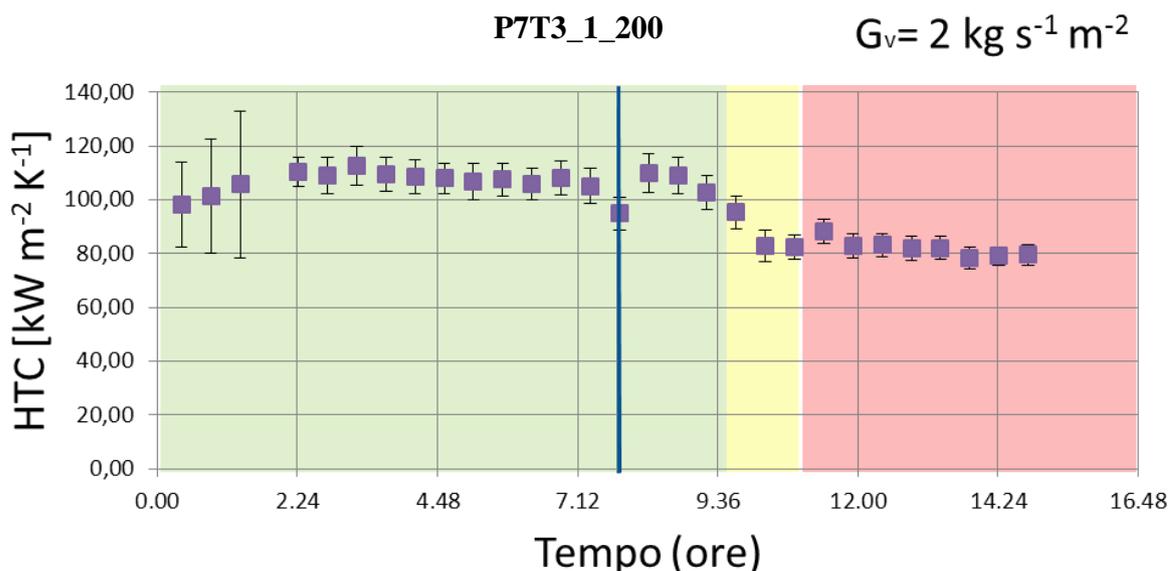
In questo paragrafo sono riportate le *performance* ottenute dai campioni prodotti a 200°C secondo la **Diluizione A** e la **Diluizione B** ed è verificato il comportamento di un campione prodotto secondo la **Diluizione B** trattato a 400°C.

#### **5.3.2.1 Film P7T3 Diluizione A trattato a 200°C**

Per poter effettuare un confronto diretto delle caratteristiche apportate dal solo gruppo sostituito con i campioni preparati nel precedente capitolo, il campione analizzato in questa sezione è stato ottenuto mantenendo il rapporto molare percentuale di TEOS al 30% e semplicemente sostituendo il restante 70% di MTES con il fenil-alcossido PhTES, producendo quindi un rivestimento P7T3. La diluizione finale della soluzione di sol è stata quindi mantenuta la stessa e tale da produrre una concentrazione equivalente di SiO<sub>2</sub> pari a 1,3 g/L.

Con queste condizioni lo spessore del film ottenuto è risultato di circa 445 nm, notevolmente più elevato rispetto ai campioni che utilizzano MTES nella miscela di precursori, in accordo con il maggiore ingombro sterico causato dall'introduzione di un gruppo fenilico nella struttura di silice, che provoca l'aumento della porosità media del film.

Si è proceduto quindi ad effettuare la prova di scambio termico.



**Figura 5.1:** Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film P7T3 Diluizione A a 200°C.

Il tempo di vita del campione è decisamente più elevato rispetto ai campioni analizzati nel **Capitolo 4**, arrivando ad una durata in pura condensazione a gocce di circa 9 ore e 40 minuti.

Alle ottime prestazioni di durata è tuttavia associato un calo dell'efficienza di scambio termico, che si attesta su un valore di circa  $110 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , più basso se confrontato al valore medio di  $200 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  ottenuto dai campioni M7T3, a causa probabilmente del diverso spessore del rivestimento e della sua conduttività termica, inferiore se paragonata ad un rivestimento M7T3. Comparando però il coefficiente di scambio termico con quello ottenuto da un modo di condensazione a film puro, pari a  $13 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  [2], il vantaggio di operare con un rivestimento silicico funzionalizzato è ancora sicuramente evidente.

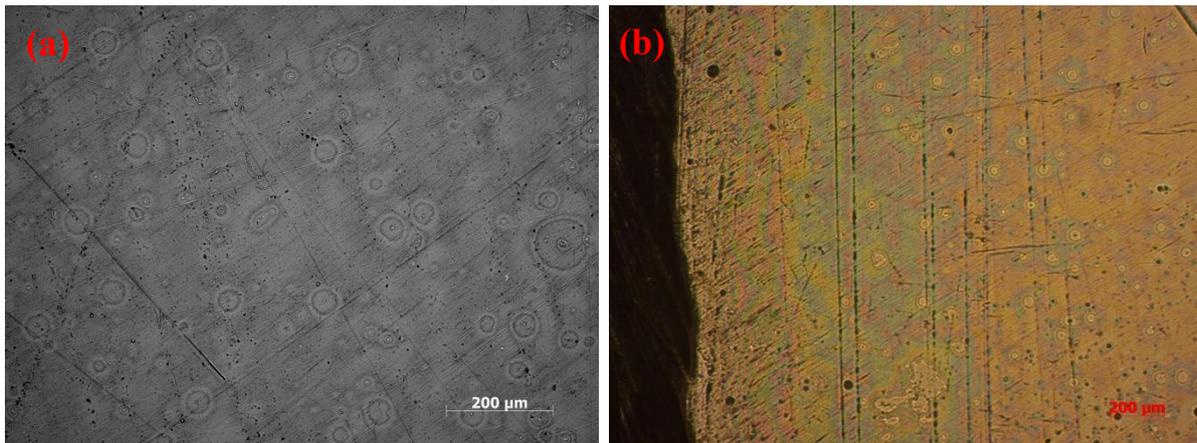
### 5.3.2.2 Film P7T3 Diluizione B trattato a 200°C

Il maggior spessore ottenuto sul campione P7T3\_1\_200 impedisce un efficace paragone con i film più sottili della serie M7T3, per studiare l'effetto spessore e verificare che la maggiore durata del precedente campione sia effettivamente attribuibile ad una maggiore resistenza del *network* di silice, piuttosto che alla maggiore quantità di rivestimento depositato, si effettua una diluizione maggiore della soluzione di sol iniziale (**Diluizione B**), tenendo sempre il rapporto tra i precursori costante P7T3.

Attraverso questo metodo si arriva ad ottenere un'effettiva riduzione dello spessore del film, che diventa di circa 245 nm e quindi simile a quello ottenuto per M7T3 alla stessa

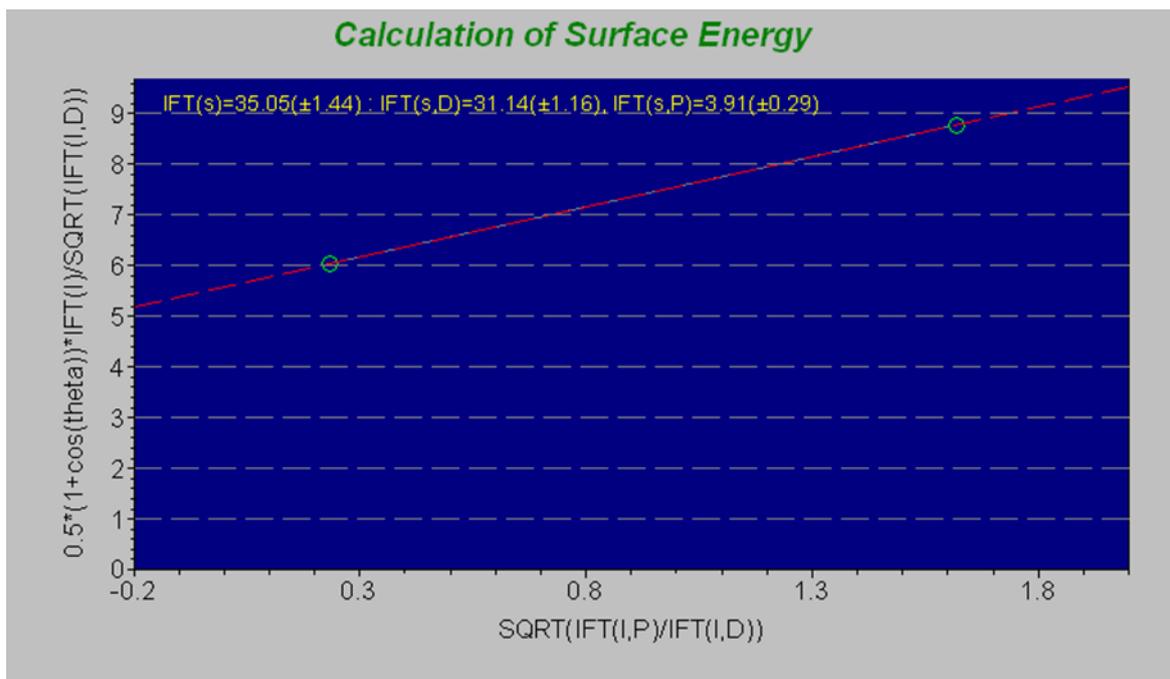
temperatura (§ 4.3.3.2), permettendo di effettuare un confronto diretto con tale rivestimento.

Dalle immagini superficiali realizzate al microscopio ottico (**Figura 5.2**) si osserva inoltre che nonostante l'operazione di filtrazione, non è possibile rimuovere gli agglomerati di silice, poiché si riformano immediatamente in soluzione, probabilmente a causa dell'effetto indotto dal fenile, che essendo un gruppo apolare voluminoso in un solvente polare come l'etanolo, destabilizza il precursore in soluzione, accelerando il processo di condensazione, che causa la formazione di questi agglomerati anche dopo la filtrazione.



**Figura 5.2:** Immagini realizzate al microscopio ottico del rivestimento P7T3\_2\_200, ad ingrandimenti: (a) 100x; (b) 50x.

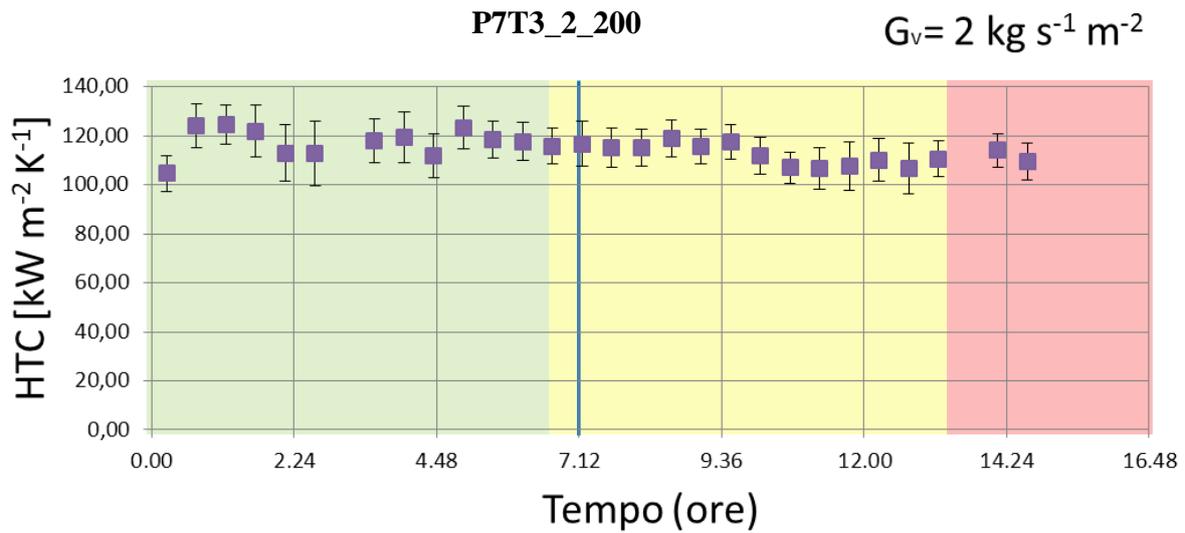
È stata successivamente effettuata un'analisi dell'energia libera superficiale, per verificare se tramite il rivestimento in esame si introducono delle variazioni significative delle caratteristiche di bagnabilità della superficie:



**Figura 5.3:** Determinazione analitica della tensione superficiale del campione P7T3 trattato a 200°C, ottenuta mediante elaborazione dei dati degli angoli di contatto statici.

La deposizione statica di una goccia d'acqua sul rivestimento ha portato alla formazione di un angolo di contatto pari a 85°, mentre quello ottenuto con diiodometano è stato misurato di 45°, potendo quindi calcolare tramite software un'energia libera superficiale totale (IFT(s)) pari a  $35 \pm 1$  mN/m, più elevata rispetto a quello dell'alluminio lappato e dei rivestimenti di M7T3 presentati nel precedente capitolo. Tuttavia risulta di particolare interesse osservare la distribuzione tra la componente polare e quella apolare, infatti la componente polare ( $IFT(s,P) = 3,9 \pm 0,3$  mN/m) risulta inferiore rispetto a quella dei casi precedenti e alla sua diminuzione corrisponde fisicamente un aumento dell'angolo di contatto. Per contro la componente dispersa ( $IFT(s,D) = 31 \pm 1$  mN/m), sempre a causa dell'introduzione del fenile, aumenta in maniera molto rilevante e ciò determina un maggiore angolo di contatto nell'eventuale deposito di liquidi apolari sul film.

Effettuando la prova in impianto di scambio termico, la durata di pura condensazione a gocce sul campione è risultata essere di circa 7 ore, confermando la maggiore resistenza del substrato all'azione del vapore dell'impianto a parità di condizioni di trattamento termico; potendo quindi sostenere che la durata del campione P7T3\_1\_200 non era dovuta esclusivamente al maggiore spessore del rivestimento, anche se un effetto sul tempo di vita appare essere presente.



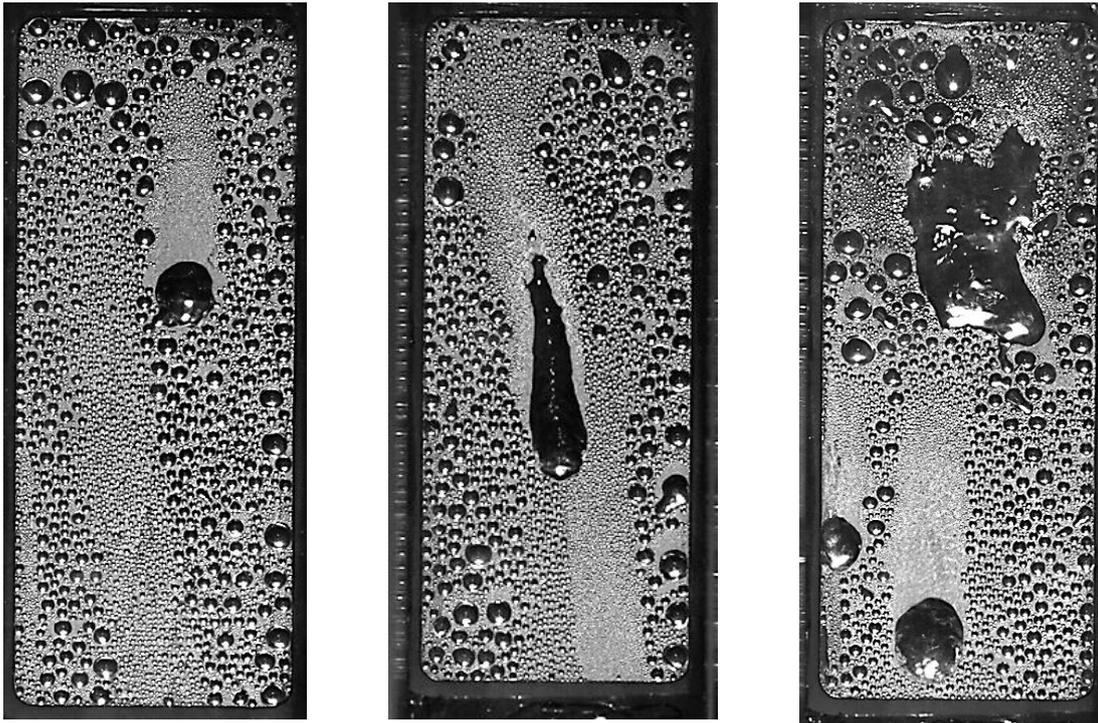
**Figura 5.4:** Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film P7T3 Diluizione B a 200°C.

Come già osservato nel precedente capitolo inoltre si evidenzia che il coefficiente di scambio termico entro certi limiti non è fortemente influenzato dallo spessore del *layer* di rivestimento, infatti con uno spessore di circa 200 nm inferiore rispetto a quello ottenuto con la *Diluizione A*, il miglioramento in termini di HTC è solo di circa  $10 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , attestandosi mediamente su un valore di  $120 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ .

Anche per questo rivestimento in seguito è riportato per immagini il graduale deterioramento all'aumentare del tempo della prova.

Dalla **Figura 5.5** e dall'analisi dei filmati di condensazione si può osservare che varia il modo con cui il substrato degrada rispetto al rivestimento contenente il gruppo metilico, infatti si ha un progressivo deterioramento che inizia dalla parte superiore del substrato e non da quella inferiore come osservato nel **Capitolo 4**.

Inoltre si osserva la causa del graduale allagamento non sembra essere l'asportazione del rivestimento per effetto abrasivo del vapore sul film, ma la formazione di disomogeneità nel rivestimento, probabilmente delle fratture, orientate nel senso del flusso di vapore.



*Figura 5.5: Evoluzione del modo di condensare sul rivestimento a causa della degradazione.*

A fine prova la superficie si presenta notevolmente degradata, passando da un film trasparente e lucido a delle condizioni opache e biancastre, come osservabile in **Figura 5.6**:

(a)



(b)



*Figura 5.6: Fotografia del rivestimento superficiale di P7T3\_2\_200: (a) prima dell'esposizione in impianto, (b) dopo l'esposizione in impianto di scambio termico.*

Gli angoli di contatto misurati prima e dopo la prova nell'impianto di scambio termico sono riportati in **Tabella 5.3**:

*Tabella 5.3: Angoli di contatto ottenuti dal campione P7T3\_2\_200 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto.*

<b>P7T3_2_200</b>	$\vartheta_{avanzamento}$	$\vartheta_{recessione}$	$\vartheta_{isteresi}$
<b>Prima impianto</b>	84 ± 1	58 ± 1	25 ± 1
<b>Dopo impianto</b>	90 ± 2	36 ± 4	54 ± 5

Si conferma pertanto che anche con il rivestimento di silice funzionalizzato con gruppi fenilici il progressivo degrado comporta un aumento del valore dell'angolo d'isteresi, che provoca una transizione da un modo di condensazione a gocce a un modo di condensazione ibrido.

Anche in questo caso è stata investigata la natura chimica della superficie tramite indagine FTIR prima e dopo l'esposizione al vapore, per verificare se quest'ultimo è in grado di aggredire i legami chimici e portare ad eventuali fenomeni di idrolisi del rivestimento.

Gli spettri sono stati ottenuti in un range di numero d'onda compreso tra 550 cm<sup>-1</sup> e 4500 cm<sup>-1</sup> e i picchi di maggiore importanza sono indicati con un numero per lo spettro ottenuto prima dell'esposizione in impianto e con una lettera per quello ottenuto dopo l'esposizione in impianto.

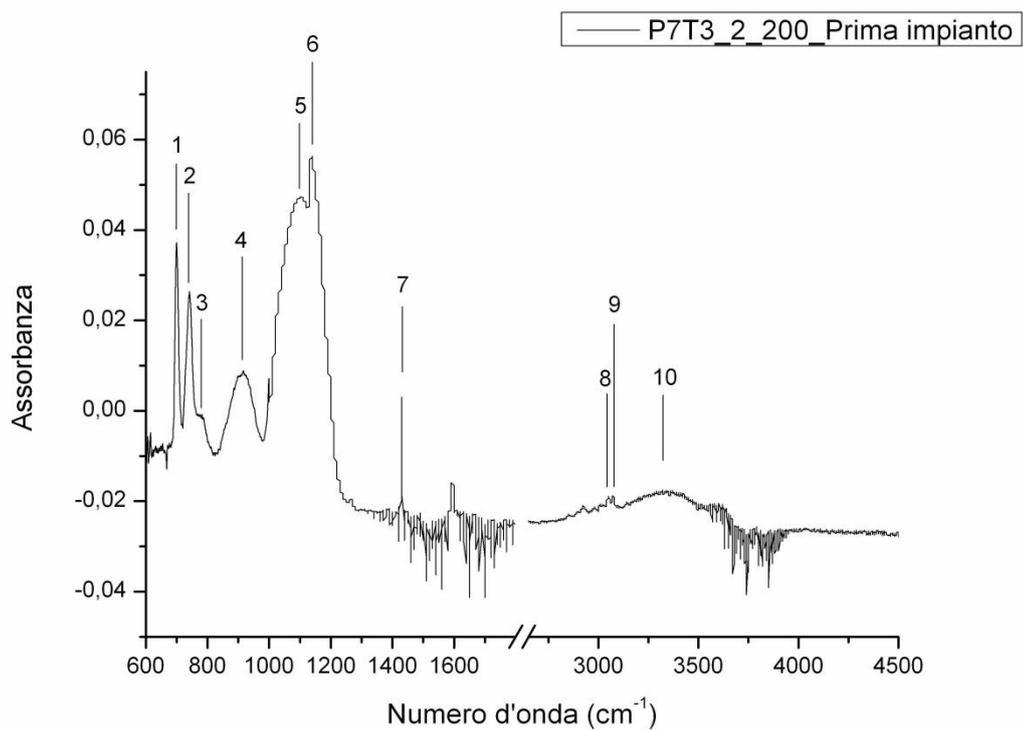


Figura 5.7: Spettro FT-IR riferito a P7T3\_2\_200 prima dell'esposizione in impianto.

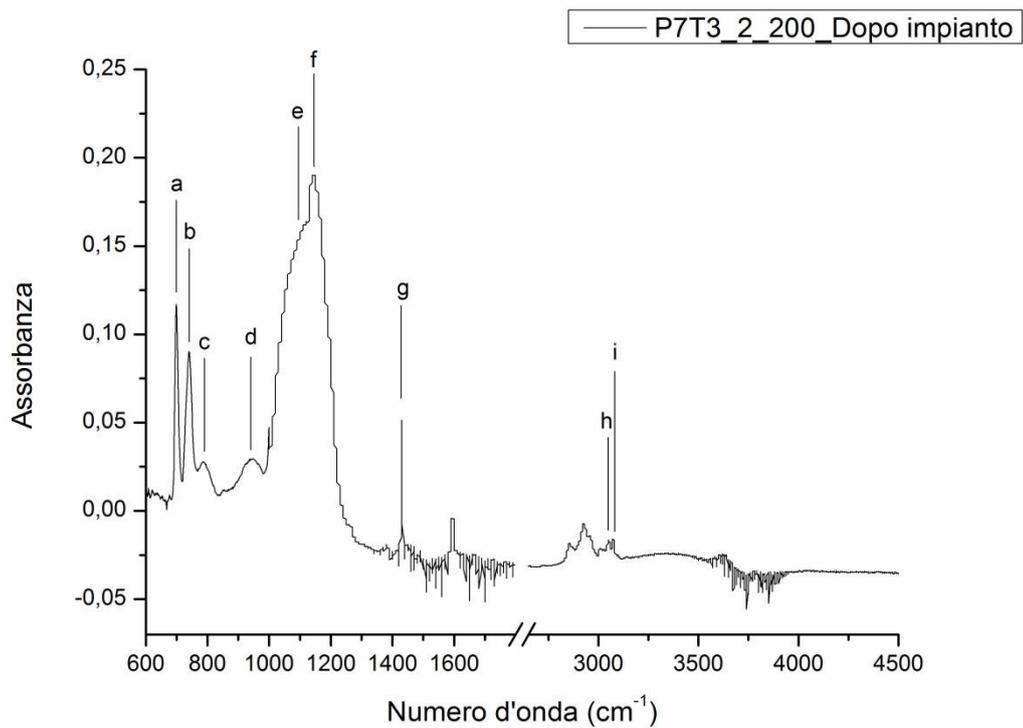


Figura 5.8: Spettro FT-IR riferito a P7T3\_2\_200 dopo l'esposizione in impianto.

Dagli spettri IR si possono innanzitutto riconoscere alcune vibrazioni tipiche del reticolo di SiO<sub>2</sub>, indice che come atteso la struttura base che si ottiene è sempre una struttura di silice, anche se i picchi cambiano leggermente posizione a causa dell'effetto di interazione con il diverso sostituente organico rispetto al MTES.

Sono individuabili infatti i picchi (3) ed (c) associati allo *stretching* simmetrico dei legami Si-O-Si del reticolo, i picchi (4) e (d) relativi allo *stretching* del legame Si-O dei gruppi silanolici non condensati (Si-OH) ed i picchi (5) ed (e) dovuti allo *stretching* asimmetrico del legame Si-O del gruppo Si-O-Si nel *network*. Inoltre quando la matrice silicica è un ibrido organico-inorganico, come in questo caso, la vibrazione precedente, relativa al reticolo Si-O-Si è accoppiata ad uno *stretching* dell'angolo di legame Si-O-Si attorno alla fase organica<sup>[3,4]</sup>, provocando un ulteriore picco di assorbimento riportato in (6) e (f). L'entità della separazione tra i due modi di *stretching* è proporzionale alla dimensione del gruppo organico, risultando netta e ben identificabile nel caso di gruppi voluminosi (come per il gruppo fenilico), mentre risulta non facilmente individuabile per piccoli gruppi alchilici, come il gruppo metilico, dove infatti non era stata osservata.

Le vibrazioni introdotte invece dalla presenza di un diverso sostituente organico e caratteristiche del gruppo fenilico sono altrettanto facilmente individuabili; i picchi (1) ed (a) infatti sono dovuti al *bending* al di fuori del piano dei legami C-C nell'anello aromatico del PhTES, mentre i picchi (2) e (b) sono dovuti al *wagging* al di fuori del piano dei cinque atomi di idrogeno del legame C-H collegati all'anello aromatico.

Altre vibrazioni tipiche del fenile producono i picchi estremamente evidenti (7) e (g) che corrispondono allo *stretching* dell'anello aromatico con annesso un fenomeno di *bending* dei legami C-H ed anche i picchi (8), (9), (h) e (i) che derivano ancora dalla vibrazione di *stretching* degli atomi di carbonio che formano l'anello.

Infine anche in questo spettro è visibile un picco molto allargato (10) dovuto al fenomeno di sovrapposizione in questa regione di tutte le vibrazioni dei diversi gruppi contenenti dei legami -OH, come molecole d'acqua adsorbite sulla superficie o residui di alcoli nei pori.

Un riassunto di tutte le principali vibrazioni individuabili per un rivestimento di silice funzionalizzato con gruppi fenilici è riportato nella **Tabella 5.4**:

**Tabella 5.4:** Riassunto dei principali picchi individuabili per un rivestimento di silice funzionalizzata con gruppi fenilici, mediante analisi FTIR prima e dopo l'esposizione in impianto di scambio termico.

	Numero d'onda (cm <sup>-1</sup> )	Legame in vibrazione	Unità strutturale	Tipo di vibrazione
1, a	698	C-C	Anello aromatico	<i>Bending</i> fuori dal piano dell'anello
2, b	740	C-H	Anello aromatico	<i>Wagging</i> nel piano degli atomi di H
3, c	Circa 790	$\nu_s(\text{Si-O-Si})$	Reticolo SiO <sub>2</sub>	<i>Stretching</i> simmetrico degli atomi di ossigeno
4, d	Circa 940	$\nu_{as}(\text{Si-OH})$	Silanoli non reagiti	<i>Stretching</i> asimmetrico
5, e	Circa 1100	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	Reticolo SiO <sub>2</sub>	<i>Stretching</i> asimmetrico
6, f	Circa 1140	$\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$	Reticolo SiO <sub>2</sub>	<i>Stretching</i> asimmetrico
7, g	1430	-C-H	Anello aromatico	<i>Stretching</i> dell'anello con <i>bending</i> dell'H
8, h	3050	C-C	Anello aromatico	<i>Stretching</i>
9, i	3070	C-C	Anello aromatico	<i>Stretching</i>
10	3300-3600	O-H	Alcoli, acqua	<i>Stretching</i>

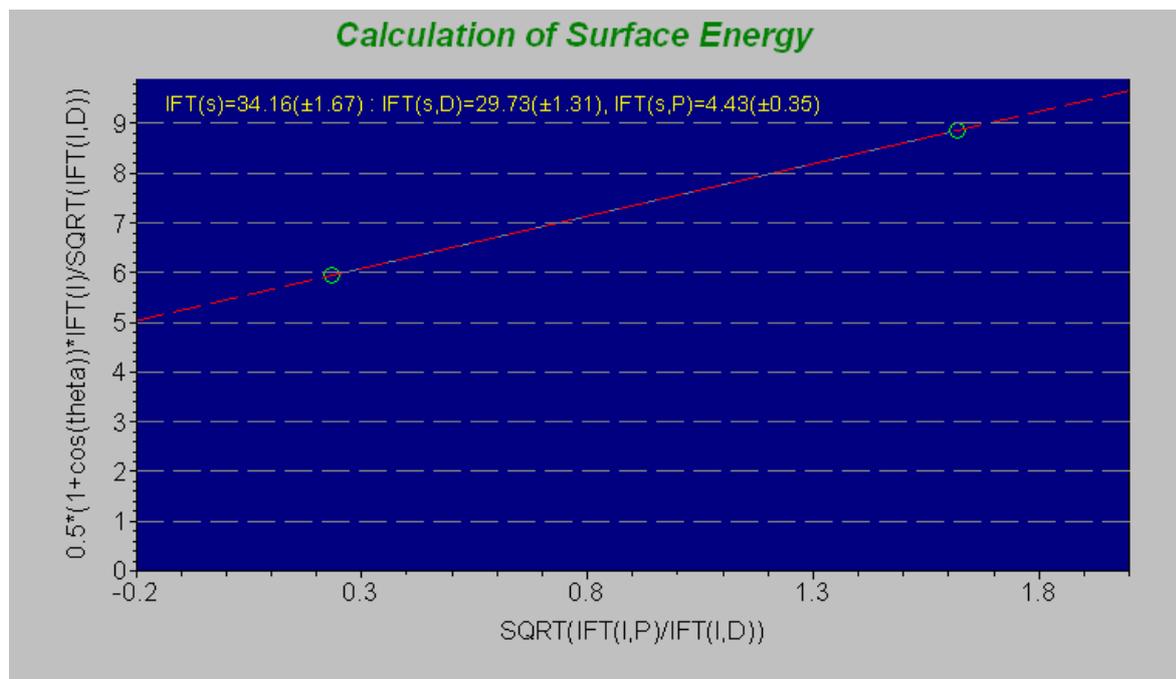
È possibile inoltre notare che, con i limiti di indagini esposti nel precedente capitolo (§ 4.3.3.2), non vi è praticamente differenza di caratteristiche chimiche tra il rivestimento prima e dopo l'esposizione nell'impianto di scambio di calore, a testimonianza della stabilità chimica di questa tipologia di rivestimento.

### 5.3.2.3 Film P7T3 Diluizione B trattato a 400°C

Per verificare l'effetto del trattamento termico sulla resistenza finale del campione, anche in questo caso, è stata effettuata una prova aumentandone la temperatura a 400°C.

Lo spessore misurato in questo campione è risultato di 213 nm.

La determinazione dell'energia superficiale del rivestimento così ottenuto non permette di evidenziare grandi differenze rispetto al valore misurato per il campione trattato a 200°C, misurando un valore medio di  $34 \pm 1$  mN/m, con angoli di contatto statico della goccia d'acqua di circa 84° e di diiodometano di circa 51°.

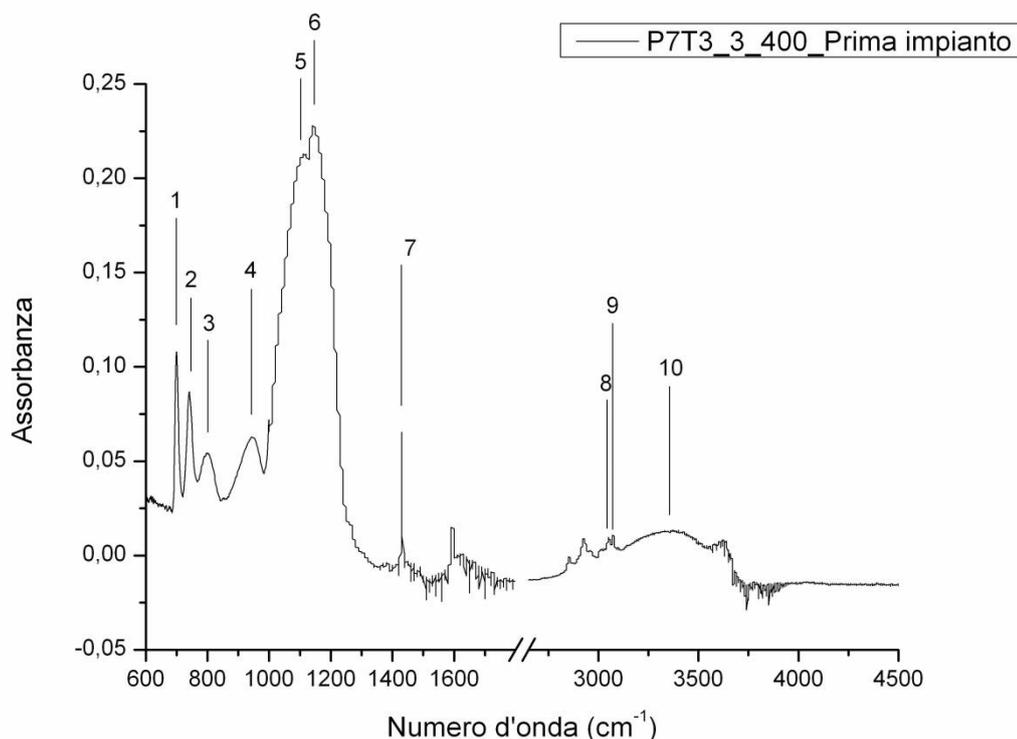


**Figura 5.9:** Determinazione analitica della tensione superficiale del campione P7T3 trattato a 400°C, ottenuta mediante elaborazione dei dati degli angoli di contatto statici.

Allo stesso modo del caso precedente il valore complessivo è maggiormente influenzato dalla componente dispersa,  $(IFT(s,D)= 29 \pm 1$  mN/m, rispetto che dalla componente polare,  $IFT(s,P)= 4,4 \pm 0,4$  mN/m. Quest'ultima componente tuttavia è più bassa rispetto a quella dell'alluminio lappato e dei rivestimenti con il MTES, da cui è atteso anche in questi caso

un angolo di contatto con l'acqua più elevato a confronto con i campioni misurati nel **Capitolo 4**.

Per completare lo studio preliminare della superficie è stata effettuata una determinazione dello spettro IR del rivestimento, così da poterlo confrontare con il campione P7T3\_2\_200; il range di numero d'onda utilizzato è sempre compreso tra  $550\text{ cm}^{-1}$  e  $4500\text{ cm}^{-1}$  e i picchi di maggiore importanza sono indicati con un numero progressivo.

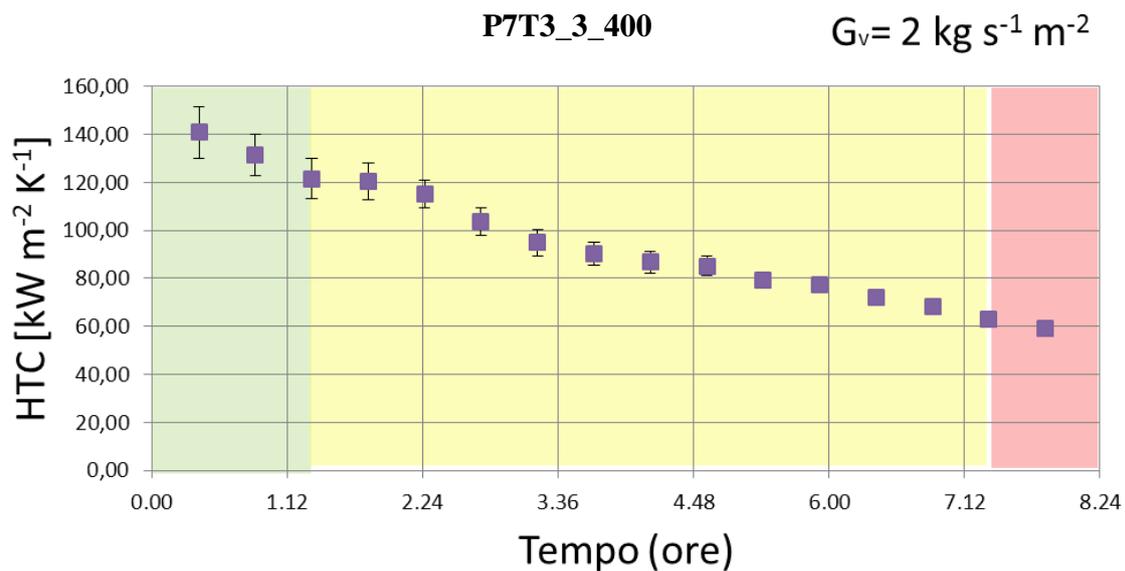


**Figura 5.10:** Spettro di assorbimento IR riferito a P7T3\_2\_200 prima dell'esposizione in impianto.

Per l'analisi dettagliata dei picchi e l'associazione alle relative vibrazioni molecolari è possibile far riferimento ancora alla **Tabella 5.4**.

Dalle osservazioni IR si nota che l'unica differenza strutturale che si ottiene tra il campione trattato a  $200^{\circ}\text{C}$  e il campione trattato a  $400^{\circ}\text{C}$  è una maggiore condensazione della struttura silanolica di quest'ultimo rivestimento, a causa della temperatura più elevata di trattamento termico, che è osservabile dalla diminuzione dell'intensità del picco associato alla vibrazione dei legami Si-OH non reagiti, cioè il segnale (4).

Si è quindi eseguito anche su questo campione la prova di determinazione della durata nelle condizioni di scambio termico descritte nell'**Appendice D** ottenendo i seguenti risultati:



**Figura 5.11:** Grafico che riporta l'andamento del coefficiente di scambio termico (HTC) in funzione del tempo della prova per il film P7T3 Diluizione B a 400°C.

Nella prova di scambio termico il *layer* presenta una degradazione veloce rispetto ai rivestimenti trattati a temperature inferiori, infatti anche se nelle fasi iniziali presenta un coefficiente di scambio termico leggermente superiore rispetto a quello dei rivestimenti precedenti, probabilmente in virtù della minore porosità del substrato a causa della maggiore densificazione introdotta dalla temperatura di trattamento più elevata, questo cala molto rapidamente, determinando un tempo di vita del rivestimento di circa 1 ora e 20 minuti.

Una minor resistenza conferma quanto osservato nel precedente capitolo relativamente ad un incremento della temperatura di trattamento termico; anche in questo caso operando a 400°C vi è una netta diminuzione del tempo di vita del rivestimento. Questo effetto è probabilmente dovuto all'introduzione di una maggiore rigidità nel *network* di silice per una maggiore reticolazione del rivestimento, che più difficilmente resiste alle condizioni operative.

Il veloce degrado del campione risulta anche evidente nell'aspetto del campione dopo aver eseguito la prova, che in solo poco più di un'ora si presenta visivamente simile al rivestimento P7T3\_2\_200 dopo più di 6 ore di lavoro:



**Figura 5.12:** Fotografia del rivestimento superficiale di P7T3\_3\_400 dopo l'esposizione in impianto di scambio termico.

Appare evidente il passaggio dalla classica trasparenza dei rivestimenti di silice ad un colore bianco opaco del rivestimento in un tempo breve.

A conferma del sopraggiunto fine vita del substrato sono determinati, anche in questo caso, gli angoli di contatto, ottenendo i seguenti:

**Tabella 5.5:** Angoli di contatto ottenuti dal campione P7T3\_3\_400 prima e dopo la prova di scambio termico in impianto.

<b>P7T3_3_400</b>	$\vartheta_{avanzamento}$	$\vartheta_{recessione}$	$\vartheta_{isteresi}$
<b>Prima impianto</b>	$76 \pm 1$	$55 \pm 2$	$21 \pm 2$
<b>Dopo impianto</b>	$100 \pm 4$	$10 \pm 2$	$91 \pm 5$

Risulta inoltre singolare osservare che l'angolo di contatto in avanzamento in tutti i campioni della serie P7T3 aumenta sensibilmente dopo l'esposizione in impianto, invece di diminuire come succedeva nella serie M7T3; una simile caratteristica potrebbe essere attribuita ad un diversa tipologia di degradazione del rivestimento P7T3 rispetto al M7T3, che introduce una rugosità superficiale più controllata, tale da alzare le prestazioni della superficie in termine di angolo di avanzamento.

Infine è importante notare che il campione P7T3\_3\_400 presentava, nella fase d'inserimento nell'impianto, un danneggiamento del rivestimento nella parte inferiore, che ha influenzato il modo di condensare, comportando alla ritenzione di uno spessore di

liquido nella zona inferiore, da cui è iniziato successivamente il degrado. Tale effetto può aver modificato parzialmente la durata di vita complessiva del campione, accorciandola.

## 5.4 Conclusioni

In questo capitolo è stato studiato un metodo di sintesi in catalisi acida per la produzione di rivestimenti di silice funzionalizzati con gruppi fenilici, per verificare l'effetto del diverso sostituito organico, più voluminoso, sulle proprietà del *coating*, esaminandone anche la dipendenza dalla variazione delle condizioni di trattamento termico.

Per indagare sulle superfici sono stati utilizzati gli stessi metodi di analisi proposti nel precedente capitolo.

Per poter effettuare un confronto con i campioni della serie M7T3 è stata realizzata una prova sostituendo solo il precursore MTES con il PhTES e trattando il rivestimento a 200°C. Il campione ottenuto risulta tuttavia possedere uno spessore molto più elevato, non permettendo un paragone significativo; ma il progresso in termini di durabilità del nuovo rivestimento è notevole, arrivando a più di 9 ore e 30 minuti di esercizio in condizioni di pura condensazione a gocce. Il coefficiente di trasferimento di calore però risente della variazione della natura del film e si abbassa a  $110 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ .

Per poter effettuare un'analisi a parità di condizioni del rivestimento si è effettuata pertanto una diluizione della soluzione di sol, che è poi stata trattata a due diverse temperature.

Il campione prodotto a 200°C ha dimostrato maggiore resistenza rispetto all'omologo studiato nel **Capitolo 4**, confermando che una maggiore flessibilità del reticolo favorisce il tempo di vita del campione; tuttavia il valore di HTC è risultato simile a quello del campione ottenuto senza diluizione del sol ed inferiore rispetto a quello della serie M7T3, verificando che anche per i campioni della serie P7T3, entro certi limiti, il coefficiente di scambio termico non è influenzato dallo spessore del substrato, mentre risente molto delle caratteristiche del precursore e probabilmente della porosità residua del substrato.

Anche in questo caso aumentando la temperatura di trattamento s'innescava un meccanismo d'irrigidimento della catena che diminuisce il tempo di vita del rivestimento.

Inoltre l'analisi della superficie prima e dopo il trattamento in impianto di scambio hanno evidenziato che non vi è alcuna variazione evidente del film per azione di degradazione chimica da parte del vapore sul substrato, poiché gli spettri sono confrontabili e i gruppi fenilici persistono anche dopo il trattamento.

La determinazione dell'energia superficiale ha dimostrato una leggera diminuzione della bagnabilità nei confronti dei liquidi polari per questa nuova tipologia di trattamento. La diminuzione dell'angolo d'isteresi a causa del rivestimento è ancora una volta dovuta alla modifica delle interazioni chimiche e/o fisiche della goccia con il film.

Possibili ulteriori miglioramenti della tecnica possono essere l'esplorazione di temperature intermedie rispetto agli estremi di 200°C e 400°C analizzati in questa sezione, alla ricerca di una condizione di ottimo come nel precedente capitolo. Inoltre ulteriori indagini sono richieste per determinare la dipendenza di HTC dallo spessore del rivestimento, per permettere di comprendere quanto sia possibile aumentarne le dimensioni senza influenzare le *performance* di scambio termico e quanto tale operazione influisca sulla durata del film.

Infine risultati interessanti potrebbero essere ottenuti continuando l'indagine su un'ulteriore aumento della flessibilità in catena, variando il gruppo organico e quindi il relativo precursore.



# Bibliografia

- [1] Vorotilov, K. A., V. A. Vasiljev, M. V. Sobolevsky, N. I. Afanasyeva (1996). Structure, properties and applications of phenyl-modified silicate films, *Thin Solid Films*, **288**, 57-63.
- [2] Bisetto, A., S. Bortolin, D. Del Col (2015) Experimental analysis of steam condensation over conventional and superhydrophilic vertical surfaces. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **68**, 216–227.
- [3] Olejniczak, Z., M. Łeczka, K. Cholewa-Kowalska, K. Wojtach, M. Rokita, W. Mozgawa (2005). <sup>29</sup>Si MAS NMR and FTIR study of inorganic–organic hybrid gels. *Journal of Molecular Structure*, **744–747**, 465–471.
- [4] Li Ou, D., A. B. Seddon (1997). Near- and mid-infrared spectroscopy of sol–gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **210**, 187–203.



# Conclusioni

In questo elaborato sono stati analizzati diversi rivestimenti, depositati mediante tecnica sol-gel, volti a modificare la bagnabilità superficiale dell'alluminio per favorire la condensazione a gocce durante la condensazione di vapore saturo.

L'interesse per la condensazione a gocce deriva dall'elevato coefficiente di trasferimento del calore caratterizzante il fenomeno, un ordine di grandezza superiore rispetto al modo di condensazione a film, poiché si riduce la resistenza termica legata al film di condensato. Ciò permetterebbe ad esempio di ridurre notevolmente le aree necessarie all'operazione di scambio termico nell'*equipment* industriale.

Attualmente non sono ancora disponibili dei rivestimenti con un tempo di vita sufficientemente lungo da poterli considerare applicabili, di conseguenza questo elaborato pone l'attenzione sulla durabilità dei rivestimenti, cercando di aumentarne le proprietà meccaniche di resistenza all'esposizione al vapore.

Per investigare le superfici sono state effettuati sia test di scambio termico nel laboratorio di "Scambio Termico Bifase" del Dipartimento di Ingegneria Industriale, sia calcolati gli angoli di contatto in condizioni dinamiche; sia delle analisi orientate alla comprensione della morfologia e della struttura chimica dei film, attraverso osservazioni microscopiche ottiche, SEM ed AFM, oltre che alla determinazione degli spettri IR, mediante FTIR in modalità ATR, e dell'energia superficiale.

Tali analisi sono attuate sia prima sia dopo l'esposizione in impianto.

I rivestimenti sono composti da una struttura di ossido di silicio funzionalizzata con gruppi organici, utilizzando degli alcossidi come precursori. Agendo sull'equilibrio d'idrolisi e condensazione tipico di questa categoria di molecole sono state indagate due vie chimiche basate su differenti condizioni di pH.

La prima sintesi studiata è una metodica di deposizione di *layer* formati dalla coesione di nanoparticelle di silice funzionalizzate con gruppi metilici, ottenute in condizioni di catalisi basica tramite una reazione di Stöber modificata. È stato investigato l'effetto sulla bagnabilità della velocità di estrazione dal sol, della temperatura di trattamento termico e dei rapporti molari tra i reagenti. Il precursore utilizzato è metil-trietossi-silano (MTES).

Le analisi microscopiche hanno rivelato la deposizione sulla superficie di nanoparticelle isolate tra loro, la cui densità è influenzata dai parametri di processo, ma senza raggiungere

in nessuna condizione un'agglomerazione a film. La bagnabilità della superficie è risultata inferiore rispetto a quella dell'alluminio e pressoché indipendente dalle condizioni di sintesi.

Le forze d'interazione tra le nanoparticelle e l'alluminio sono risultate deboli e non sono riuscite ad opporsi alla forza abrasiva del vapore, che è andato ad asportare facilmente il materiale depositato ottenendo tempi di vita medi molto bassi.

La condizione di catalisi basica non produce pertanto risultati idonei alla specifica applicazione.

Successivamente è stata investigata la reazione in condizioni di catalisi acida, la quale rallenta la reazione d'idrolisi favorendo la produzione di molecole poco ramificate, ottimali per la produzione diretta dei film piuttosto che delle nanoparticelle.

La natura del rivestimento prodotto è ancora di silice funzionalizzata con gruppi metilici ed ottenuto aggiungendo al MTES anche dell'ortosilicato tetraetile (TEOS), che agisce come promotore del *network* di silice, prevenendo i fenomeni di *cracking* macroscopico.

Dalle analisi effettuate è stato individuato un rapporto molare percentuale ottimale tra i precursori del 70% di MTES e del 30% di TEOS, non permettendo comunque di ottenere una superficie perfettamente omogenea per la formazione di micro-fratture a causa dello stress termico.

Sperimentalmente è stata osservata grande dipendenza della durabilità del film dalla temperatura di trattamento termico, passando da un tempo di pura condensazione a gocce di circa 45 minuti per il trattamento a 200°C, a più di 6 ore con il trattamento a 300°C per poi diminuire fino a circa 30 minuti per il trattamento a 400°C. I film pertanto evidenziando in funzione della temperatura di trattamento un ottimo delle proprietà meccaniche, che migliorano fino a circa 300°C per poi peggiorare a temperature più elevate.

La diminuzione della resistenza a temperature più elevate può essere attribuita all'aumento della rigidità del reticolo di silice per aumento della condensazione, come evidenziato dagli spettri IR. Tale analisi inoltre non ha mostrato alcuna degradazione del rivestimento per effetto di fenomeni d'idrolisi del reticolo o asportazione dei gruppi metilici da parte del vapore e/o condensato, confermando la stabilità chimica del film.

Dalle prove nell'impianto di scambio termico si osserva inoltre una progressiva transizione da condensazione a gocce ad una condensazione a film, dando origine ad una serie di modi di condensazione intermedi transienti associati ad un graduale deterioramento del rivestimento che ne aumenta la bagnabilità.

Con la progressiva degradazione del film è osservato un fenomeno corrosivo localizzato, probabilmente in corrispondenza delle micro-fratture del rivestimento, tale da portare ad un'ossidazione puntuale del substrato di alluminio, e una diminuzione dello spessore del rivestimento. Entrambi i fenomeni concorrono al deterioramento delle prestazioni, ulteriori indagini sono richieste per comprendere il meccanismo di effetto sulle *performance*.

I coefficienti di scambio termico ottenuti durante la condensazione a gocce pure sono risultati di circa  $200 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , notevolmente più elevati rispetto il modo di condensazione a film che ha un coefficiente di circa  $13 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ .

Per confermare che l'incremento delle proprietà meccaniche è attribuibile alla maggiore flessibilità del *network* di silice è stato cambiato il gruppo organico, inserendo un sostituito fenilico al posto del metilico e mantenendo un rapporto molare percentuale tra i precursori costante. I precursori utilizzati in questa prova sono stati quindi fenil-trietossisilano (PhTES) e ortosilicato tetraetile (TEOS).

Analizzato a parità di spessore, il nuovo rivestimento ha mostrato un notevole incremento della durata media di vita, risultata di circa 7 ore con un trattamento termico a  $200^\circ\text{C}$ , e la stessa stabilità chimica del gruppo metilico all'azione del vapore, essendo ancora presente dopo l'esposizione in impianto.

Anche in questo caso l'aumento della temperatura di trattamento termico comporta un incremento della reticolazione che causa la perdita di flessibilità del rivestimento e probabilmente questo effetto ne diminuisce la resistenza all'azione abrasiva del vapore. La prova condotta a  $400^\circ\text{C}$  ha infatti prodotto un regime di condensazione a gocce pure per poco più di un'ora.

La diversa natura del precursore fenil-alcossidico causa una maggiore deposizione di rivestimento a parità degli altri parametri sulla superficie di alluminio; è quindi stata verificata anche la durata di un film con spessore più elevato per verificare la dipendenza del modo di condensazione da tale parametro.

Il campione così preparato ha mostrato il più lungo tempo di vita del presente elaborato, attestandosi a circa 9 ore e 40 minuti.

Il coefficiente di scambio termico dei rivestimenti di silice funzionalizzata con gruppi fenilici è risultato inferiore rispetto a quello ottenuto con la funzionalizzazione con gruppi metilici, ottenendo valori di circa  $110 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ , a causa probabilmente della diversa conduttività termica e porosità del rivestimento.

In conclusione la condensazione a gocce è risultata molto più efficiente rispetto a quella a film, producendo dei coefficienti di scambio termico decisamente più alti. Si sono ottenuti

notevoli miglioramenti nella tecnica di preparazione dei rivestimenti, producendo dei film con elevata resistenza meccanica in grado di mantenere tale modo di condensazione per più di 9 ore in impianto di scambio termico.

Seppur migliorata la durata dei rivestimenti tuttavia non ne consente ancora l'utilizzo su scala industriale.

Un avanzamento della tecnologia può derivare da indagini sulla temperatura ottimale di trattamento termico per i rivestimenti di silice funzionalizzata con gruppi fenilici e sull'introduzione di gruppi organici sostituenti in grado di aumentare ulteriormente la flessibilità del reticolo inorganico.

Infine l'applicazione su substrati meno soggetti all'ossidazione e sempre comunemente utilizzati nelle operazioni di scambio termico, come rame o acciaio, può produrre risultati interessanti.

# Appendice A

## **A.1 Lista degli acronimi**

### *A.1.1 Acronimi reagenti*

- TEOS: ortosilicato tetraetile
- MTES: metil-trietossi-silano
- PhTES: fenil-trietossi-silano
- MeOH: metanolo
- EtOH: etanolo

### *A.1.2 Acronimi strumenti*

- AFM: microscopio a forza atomica
- SEM: microscopio elettronico a scansione

## A.2 Sintesi di film di nanoparticelle di silice funzionalizzate con gruppi metilici

<b>Sintesi 1</b>		
<b>Sostanza</b>	<b>Quantitativo</b>	<b>Unità</b>
MeOH	12,24	g
H <sub>2</sub> O	0,88	g
NH <sub>3</sub>	0,89	g
MTES	3,60	g

<b>Sintesi 2</b>		
<b>Sostanza</b>	<b>Quantitativo</b>	<b>Unità</b>
MeOH	12,24	g
H <sub>2</sub> O	1,98	g
NH <sub>3</sub>	1,87	g
MTES	3,06	g

<b>Sintesi 3</b>		
<b>Sostanza</b>	<b>Quantitativo</b>	<b>Unità</b>
MeOH	12,24	g
H <sub>2</sub> O	1,76	g
NH <sub>3</sub>	1,79	g
MTES	3,60	g

Tutti i reagenti sono utilizzati come ricevuti, nessuna ulteriore operazione di purificazione è stata eseguita e devono essere aggiunti nell'ordine che compaiono nelle tabelle. Si prelevano prima i primi tre reagenti e si lasciano in agitazione per 30 minuti. Successivamente si aggiunge il MTES goccia a goccia e si lascia mescolare per 15 minuti.

### A.3 Sintesi di film di silice funzionalizzati con gruppi metilici

<b>M5T5</b>		
<b>Sostanza</b>	<b>Quantitativo</b>	<b>Unità</b>
EtOH*	5,23	ml
TEOS	5,00	ml
MTES	4,46	ml
H <sub>2</sub> O	2,78	ml
HCl (1N)	0,45	ml
EtOH**	16,58	ml

<b>M7T3</b>		
<b>Sostanza</b>	<b>Quantitativo</b>	<b>Unità</b>
EtOH*	5,23	ml
TEOS	3,00	ml
MTES	6,25	ml
H <sub>2</sub> O	2,78	ml
HCl (1N)	0,45	ml
EtOH**	16,58	ml

Tutti i reagenti sono utilizzati come ricevuti, nessuna ulteriore operazione di purificazione è stata eseguita e devono essere aggiunti nell'ordine che compaiono nelle tabelle. Si prelevano prima EtOH\*, TEOS, MTES, H<sub>2</sub>O e HCl 1N e si lasciano in agitazione per 30 minuti, per permettere lo svolgere delle reazioni di idrolisi e condensazione. Successivamente si diluisce con EtOH\*\* e si lascia agitare qualche minuto per omogeneizzare il tutto. Infine si esegue una filtrazione con un filtro a maglie delle dimensioni di 5µm.

#### A.4 Sintesi di film di silice funzionalizzati con gruppi fenilici

<b>P7T3 (Diluizione A)</b>		
<b>Sostanza</b>	<b>Quantitativo</b>	<b>Unità</b>
EtOH*	5,23	ml
TEOS	3,00	ml
PhTES	7,57	ml
H <sub>2</sub> O	2,78	ml
HCl (1N)	0,45	ml
EtOH**	16,58	ml

<b>P7T3 (Diluizione B)</b>		
<b>Sostanza</b>	<b>Quantitativo</b>	<b>Unità</b>
EtOH*	5,23	ml
TEOS	3,00	ml
PhTES	7,57	ml
H <sub>2</sub> O	2,78	ml
HCl (1N)	0,45	ml
EtOH**	33,16	ml

Tutti i reagenti sono utilizzati come ricevuti, nessuna ulteriore operazione di purificazione è stata eseguita e devono essere aggiunti nell'ordine che compaiono nelle tabelle. Si prelevano prima EtOH\*, TEOS, PhTES, H<sub>2</sub>O e HCl 1N e si lasciano in agitazione per 30 minuti, per permettere lo svolgere delle reazioni di idrolisi e condensazione. Successivamente si diluisce con EtOH\*\* e si lascia agitare qualche minuto per omogeneizzare il tutto. Infine si esegue una filtrazione con un filtro a maglie delle dimensioni di 5µm.

# Appendice B

## B.1 Microscopio a forza atomica (*Atomic Force Microscope, AFM*)

Il microscopio a forza atomica (spesso abbreviato in AFM, dall'inglese *Atomic Force Microscope*) è un microscopio a scansione di sonda inventato da Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber nel 1986.<sup>[1]</sup> Tale microscopio rappresenta un'evoluzione del microscopio ad effetto tunnel (*scanning tunnelling microscope, STM*), presentato da Binnig e H. Rohrer nel 1981<sup>[2]</sup> poiché ne supera il principale limite, ovvero quello di richiedere che il campione in analisi sia costituito da materiale conduttivo.

L'STM si basa infatti sul passaggio di elettroni tra mezzi conduttori attraverso l'effetto tunnel, che, secondo la meccanica quantistica, è la probabilità non nulla che una particella attraversi spontaneamente una barriera arbitrariamente alta di energia potenziale.

Quando una punta conduttrice è portata in prossimità di una superficie da esaminare e tra i due è applicata una differenza di potenziale è quindi possibile che degli elettroni attraversino il vuoto tra i due conduttori, ottenendo una “corrente di *tunnelling*”. Tale corrente risulta dipendente dalla posizione della punta, dalla tensione applicata e della densità locale degli stati (LDOS, *Local Density Of States*) del campione.<sup>[3]</sup>

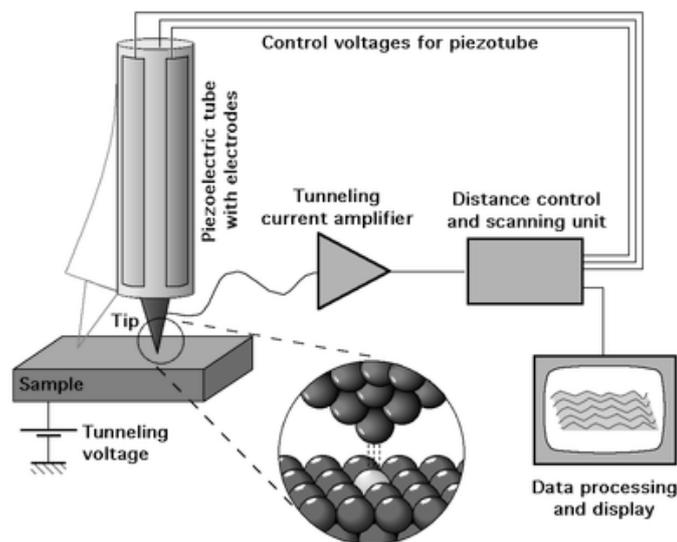


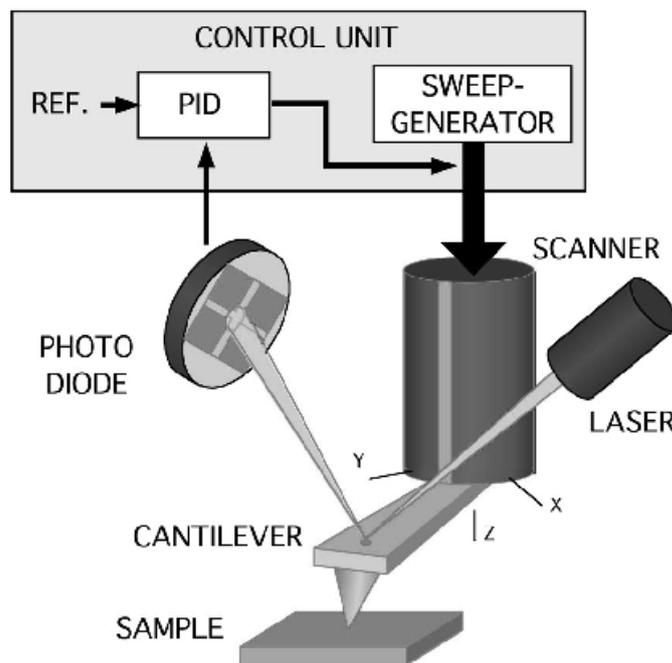
Figura B.1: Rappresentazione schematica di un microscopio ad effetto tunnel.<sup>[4]</sup>

L'immagine della superficie è ottenuta misurando la corrente in diversi punti ed utilizzandola come segnale per ricostruirne la topografia. Il metodo è caratterizzato da una risoluzione laterale di 0,1 nm mentre la risoluzione in profondità è pari a 0,01 nm<sup>[5]</sup> e permette di osservare e manipolare i singoli atomi.

L'AFM invece è in grado di operare su qualsiasi superficie poiché sostituisce la sonda conduttiva con una microleva flessibile, denominata *cantilever*, alla cui estremità è presente una punta acuminata (*tip*), generalmente prodotta in silicio o nitruro di silicio. La punta è portata nelle strette vicinanze del campione o a contatto con esso e a causa delle forze a medio raggio che si generano avviene una deflessione della microleva in accordo con la legge di Hooke, misurata mediante un sistema ottico basato su un puntatore laser. Quest'ultimo riflettendosi sulla sommità del *cantilever* è inviato verso dei rilevatori (fotodiodi), dove è convertito in un segnale elettronico.<sup>[6]</sup>

La scansione si effettua linea per linea; se la punta fosse mantenuta ad altezza costante rispetto alla superficie, si correrebbe il rischio di una collisione con essa, portando ad un danneggiamento di entrambe le parti. Di conseguenza, nella maggior parte dei casi viene utilizzato un meccanismo di retroazione per regolare la distanza tra la punta e il campione al fine di mantenere costante la forza che agisce su di esso.

Generalmente il campione è collocato su un tubo piezoelettrico, in grado di spostarlo in direzione perpendicolare alla superficie da misurare (direzione *z*) per mantenere una forza costante e nel piano (direzioni *x* ed *y*) per analizzarne il settore d'interesse. La mappa risultante rappresenta la topografia della superficie campione.



**Figura B.2:** Rappresentazione schematica di un microscopio a forza atomica.<sup>[7]</sup>

Da un punto di vista strettamente teorico il principio fisico su cui si basa l'interazione tra la punta ed il substrato è la presenza di una forza  $F_{ts}$  data dalla variazione del potenziale di interazione  $V_{ts}$  lungo *z* secondo l'equazione:

$$F_{ts} = -\frac{\partial V_{ts}}{\partial z} . \quad (\text{B.1})$$

Lo strumento utilizza come segnale per costruire l'immagine il valore di  $F_{ps}$  o una grandezza derivata da essa, a seconda dell'architettura software.

Esistono tre possibili modalità di utilizzo dello strumento, in accordo con la natura del movimento della punta: a contatto statico (*contact mode*), a contatto dinamico (*tapping mode*) e in assenza di contatto (*non-contact mode*).<sup>[8]</sup>

### B.1.1 Modalità a contatto

Nel metodo d'*imaging* a contatto la punta è posta in contatto con la superficie del campione con una forza che causa la deflessione del *cantilever* e viene quindi trascinato su di essa, effettuando una scansione della superficie. La costante elastica della microleva, deve essere perfettamente nota e in generale è compresa tra 0,01-5 N/m, valore di solito inferiore rispetto a quelle utilizzate nelle successive modalità, per permettere una riduzione della rumorosità del segnale. L'immagine può essere prodotta misurando direttamente la deflessione del *cantilever* o più comunemente valutando un segnale di feedback necessario a mantenerlo in posizione costante.

Tale metodo permette elevata risoluzione atomica e velocità di scansione, ma può danneggiare il substrato se non sufficientemente duro, sconsigliandone l'utilizzo su materiale organico o biologico; inoltre le forze laterali possono produrre distorsioni ed artefatti.

### B.1.2 Modalità a contatto dinamico<sup>[9]</sup>

Nella *tapping mode* il *cantilever* è fatto oscillare ad una frequenza prossima alla frequenza di risonanza, con un'ampiezza dell'oscillazione che può variare da alcuni nanometri fino a 200 nm ed è portato ad una distanza dalla superficie di quasi-contatto, ovvero la punta entra in contatto con il substrato solo in maniera intermittente a differenza della precedente modalità, preservando l'integrità del campione.

In assenza d'interazioni con il substrato la frequenza di risonanza si mantiene ovviamente costante, tuttavia quando il *cantilever* è portato in prossimità della superficie si generano delle interazioni di natura elettrostatica, dipolo-dipolo e di Van der Waals che ne fanno variare l'ampiezza di oscillazione (di solito causandone una diminuzione). Tale variazione è rilevata dal misuratore che quindi con un meccanismo feedback regola la distanza per riportare l'oscillazione al valore di risonanza.

Questa tecnica permette un'elevata risoluzione laterale, grazie all'eliminazione delle forze laterali, ma presenta una velocità di scansione molto ridotta.

### ***B.1.3 Modalità in assenza di contatto.***

Nella modalità in assenza di contatto il cantilever, similmente alla modalità precedente, è fatto oscillare con una frequenza prossima a quella di risonanza o leggermente superiore, tuttavia la punta e la superficie in questo caso non entrano mai in contatto. Le forze di Van der Waals e le altre forze a medio raggio che si estendono ad di sopra della superficie per circa 10 nm provocano una diminuzione della frequenza e ancora una volta tramite un regolatore feedback si agisce sulla distanza tip-campione per riportare l'ampiezza o la frequenza dell'oscillazione al valore originale. Valutando queste correzioni tramite un software è possibile ricostruire un'immagine topografica della superficie.

## **B.2 Microscopio elettronico a scansione (*Scanning electron microscope, SEM*)**

La Microscopia Elettronica a Scansione (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) non sfrutta i fotoni della luce come la microscopia ottica per ottenere l'immagine della superficie, ma un fascio di elettroni che colpisce il campione. Grazie alla lunghezza d'onda degli elettroni di molto inferiore rispetto a quella dei fotoni il potere di risoluzione di un microscopio elettronico a scansione è nettamente superiore rispetto a quello di un microscopio ottico. Inoltre anche la profondità di campo di un SEM è molto più elevata, consentendo immagini perfette anche per campioni tridimensionali.

Lo strumento, a seguito dell'immissione di un fascio di elettroni, permette di rilevare vari segnali prodotti dalla loro interazione con il materiale in esame e, attraverso un processo di elaborazione, di tratte un'elevata gamma d'informazioni della superficie, non solo morfologiche ma anche di composizione e di struttura delle varie componenti.

La sorgente di elettroni di un microscopio SEM può essere un filamento di tungsteno, che emette per emissione termoionica, oppure Esaboruro di Lantanio (LaB6) o di Cerio (CeB6). Il procedimento viene effettuato sotto vuoto per evitare che l'aria disturbi la creazione del fascio di elettroni.

Gli elettroni, viaggiando in regioni dello spazio in cui sono presenti dei campi elettrici o magnetici, vengono deflessi dalla loro traiettoria. Sfruttando opportuni campi magnetici a simmetria cilindrica è quindi possibile far viaggiare gli elettroni paralleli all'asse, permettendone la loro focalizzazione in specifiche regioni del campione ed agendo quindi come vere e proprie lenti elettrostatiche ed elettromagnetiche<sup>[10]</sup>. L'energia cinetica che viene fornita agli elettroni dal sistema di lenti, che vanno a costituire il fascio primario, è compresa tra valori di 1 fino a 30keV. Le caratteristiche che hanno fatto dell'elettrone uno

degli strumenti ottimali per l'indagine delle proprietà della materia sono la facilità con cui viene estratto nel vuoto (elettrone libero), accelerato, deflesso e rilevato, come sono anche facilmente rilevabili i tanti effetti che esso produce interagendo con la materia<sup>[11]</sup>.

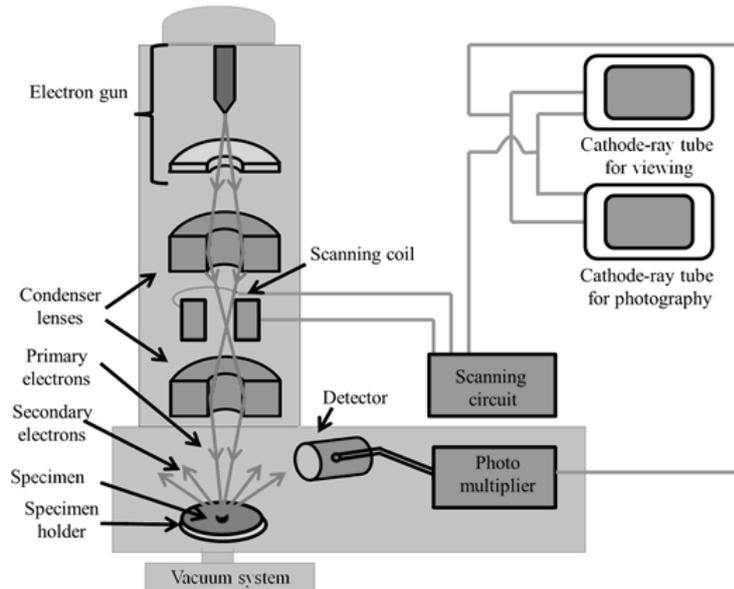
Affinché sia possibile effettuare una micrografia SEM il campione deve essere conduttivo, altrimenti produrrebbe cariche elettrostatiche che disturberebbero la rivelazione del segnale. Nel caso di campioni non conduttivi, essi possono essere metallizzati con degli apparecchi specifici (*Sputter Coater*) o più semplicemente, nei microscopi elettronici SEM che lo consentono, analizzati in basso vuoto con dei porta-campioni adatti, con un metodo chiamato “*charge reduction*”.

Il campione deve inoltre essere massivo, ovvero possedere uno spessore tale da impedire il suo attraversamento da parte degli elettroni primari.

Uno dei possibili effetti prodotti dall'interazione tra elettrone e materia è quindi rivelato e trasformato da un rivelatore in un segnale elettronico, che successivamente è trattato, amplificato e rimodulato in un segnale televisivo. Il pixel associato sarà tanto più luminoso tanto più intenso è il segnale rivelato.

Il microscopio elettronico a scansione schematicamente è costituito dai seguenti elementi costitutivi<sup>[12]</sup>:

- la colonna elettronica, che serve per formare il fascio di elettroni;
- la camera da vuoto, in cui il fascio primario interagisce con il campione;
- vari tipi di rilevatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- lo schermo, in cui è ricostruita l'immagine del segnale.



**Figura B.3:** Schematizzazione generale del SEM.

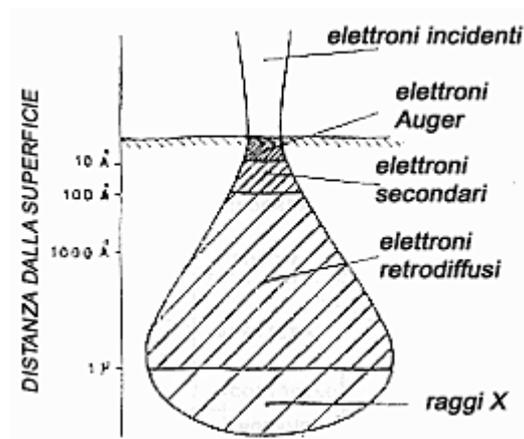
Analizzando le tipologie di interazione tra il campione ed il fascio primario di elettroni è possibile identificare due tipologie meccanismi principali:

- diffusione elastica: consiste in urti senza perdita di energia dell'elettrone incidente con il campo elettrico dei nuclei degli atomi di cui è costituito il campione. L'interazione porta ad una variazione del percorso dell'elettrone primario con angoli superiori a  $90^\circ$ , e in tal caso si parla di elettroni retrodiffusi, o con angoli inferiori a  $90^\circ$ , originando quindi la diffusione multipla;
- diffusione anelastica: consiste in urti con perdita di energia degli elettroni primari con i nuclei degli atomi o con gli elettroni legati degli atomi. La perdita di energia all'aumentare del tragitto ( $s$ ) percorso all'interno del materiale è descritta dall'equazione di Bathe:

$$-\frac{dE_m}{ds} = \rho S \quad (\text{B.2})$$

in cui  $E_m$  è l'energia media dell'elettrone primario in un punto generico della traiettoria di diffusione  $s$ ,  $\rho$  è la densità del materiale e  $S$  è il potere frenante del materiale.

Gli elettroni riescono a penetrare il materiale solo per un determinato volume, definito volume di interazione; da cui usciranno i segnali individuati dal rilevatore. La forma e la dimensione di tale volume dipende dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione.



**Figura B.4:** Rappresentazione schematica del volume di interazione degli elettroni primari con la materia.<sup>[13]</sup>

Tra i più importanti segnali sfruttati per effettuare le analisi SEM possiamo ricordare:

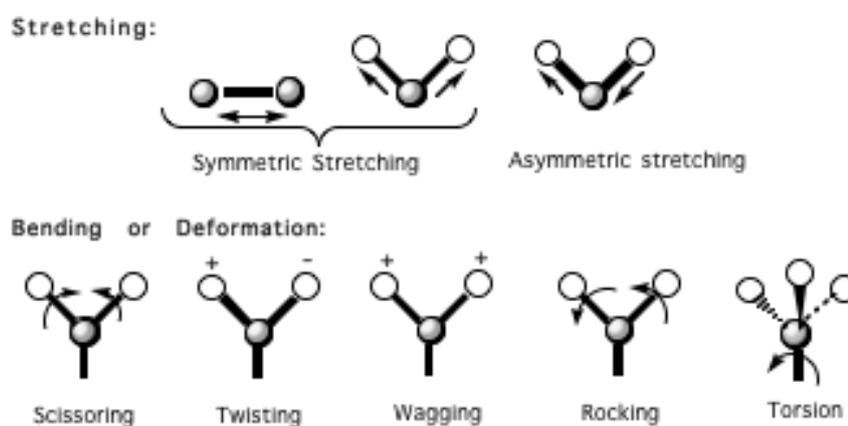
- gli elettroni secondari: emessi dagli atomi del campione a seguito dell'interazione con il fascio di elettroni, e per via delle loro energie (generalmente comprese tra 0 eV e 50 eV), lo spessore del campione dal quale possono emergere varia tra 3 nm e 10 nm. Le informazioni che si ricavano sono principalmente legate alla morfologia superficiale, che risultano essere di facile interpretazione, e per questo la modalità ad elettroni secondari è la più diffusa tra i SEM;
- gli elettroni retrodiffusi: sono quelli che hanno energie comprese tra 50 eV e l'energia del fascio incidente; danno informazioni sia legate alla composizione chimica che alla morfologia superficiale del campione in esame. A causa di queste caratteristiche miste le immagini che si ottengono sono di più difficile lettura, causando un minore utilizzo degli elettroni retrodiffusi rispetto a quelli secondari, nonostante il numero di elettroni retrodiffusi, in particolare alle alte energie del fascio, sia maggiore di quello degli elettroni secondari. Inoltre vi è una maggiore difficoltà di rilevazione per colpa della maggiore energia che ne rende difficile la deviazione verso il rivelatore;
- Raggi X: grazie a questi è possibile ottenere una mappa elementare che mostra la distribuzione spaziale di un particolare elemento, che viene individuato poiché se colpito dal fascio emette una radiazione caratteristica, legata al suo numero atomico. Anche in questo caso se la superficie è complessa e molto irregolare può esserci un contributo da parte della morfologia nella mappa ottenuta.

### B.3 Spettrofotometria infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR)

La Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier è una tecnica spettrofotometrica di assorbimento, impiegata per effettuare lo studio dei legami chimici.

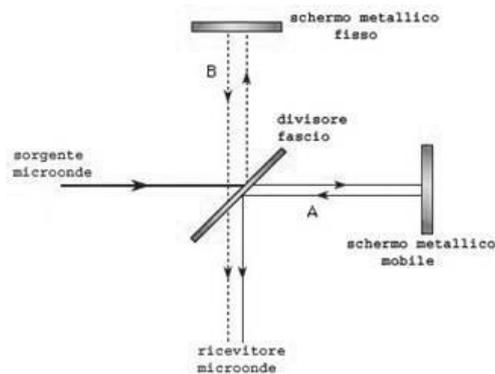
Il principio su cui si basa è l'assorbimento di fotoni nella regione dell'infrarosso da parte delle molecole e il loro conseguente passaggio da uno stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. Tale assorbimento si verifica solo qualora il fotone contiene un definito livello di energia e questo livello necessario è determinato dalla massa degli atomi coinvolti e dalla forza di legame.

Passare ad uno stato vibrazionale eccitato per la molecola significa o produrre uno stiramento del legame chimico (*stretching*) o una deformazione dell'angolo di legame (*bending*)<sup>[14]</sup>. Lo stiramento consiste in una variazione periodica della distanza interatomica e può essere simmetrico se i due atomi si avvicinano o allontanano contemporaneamente o asimmetrico nel caso contrario. La deformazione dell'angolo a sua volta può essere simmetrica o asimmetrica e può avvenire lungo il piano su cui giace l'angolo di legame o fuori da tale piano. La deformazione simmetrica nel piano è detta *scissoring*, mentre quella asimmetrica è chiamata *rocking*; la deformazione simmetrica fuori dal piano è detta *twisting* mentre quella asimmetrica fuori dal piano è chiamata *wagging*.



**Figura B.5:** Possibili vibrazioni di una molecola se colpita da una radiazione IR.<sup>[15]</sup>

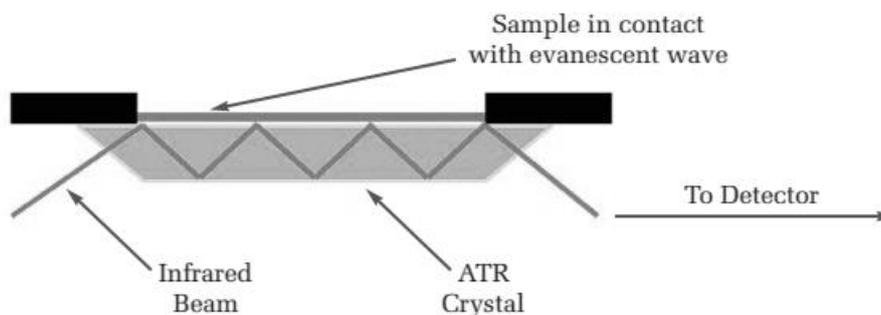
Le prime applicazioni della spettrofotometria IR prevedevano la rilevazione diretta di un interferogramma, attraverso l'utilizzo dell'interferometro di Michelson, composto da uno specchio fisso e uno specchio mobile che si sposta su un binario, introducendo una differenza di cammino ottico per la luce emessa dalla sorgente<sup>[16]</sup>. Tale variazione di cammino ottico origina un'interferenza costruttiva o distruttiva con il raggio riflesso dallo specchio fisso, permettendo di ottenere la scansione tutte le frequenze presenti nella radiazione IR e produrre l'interferogramma.



**Figura B.6:** Schema dell'interferometro di Michelson

L'interferogramma rappresenta la variazione dell'intensità della luce emergente dal campione nel dominio del tempo ed è di difficile comprensione; per trasformarlo in un segnale facilmente interpretabile, si applica la trasformata di Fourier, la quale consiste in una trasformata integrale che scinde una funzione dipendente dal tempo come l'interferogramma nel dominio delle frequenze. Per fare ciò decompone la funzione nella base delle funzioni esponenziali con un prodotto scalare, rappresentazione che viene chiamata spesso spettro della funzione, da cui si risale allo spettro numero d'onda- assorbanza tipico della spettrofotometria FTIR.

A causa dell'impossibilità della radiazione IR di emergere da una lastrina di alluminio, la spettrofotometria in questo elaborato non è realizzata in trasmissione, ma mediante metodo di riflettanza totale attenuata (ATR). Con questo metodo la radiazione infrarossa passa attraverso un cristallo trasparente all'IR con alto indice di rifrazione, che permette alla radiazione di essere riflessa all'interno molte volte; quindi penetra nella superficie del campione di una quantità finita per ciascuna riflessione, attraverso la cosiddetta onda evanescente, e dopo svariate riflessioni, l'intensità dell'onda viene raccolta all'uscita dal cristallo in direzione opposta al fascio incidente ed analizzata.

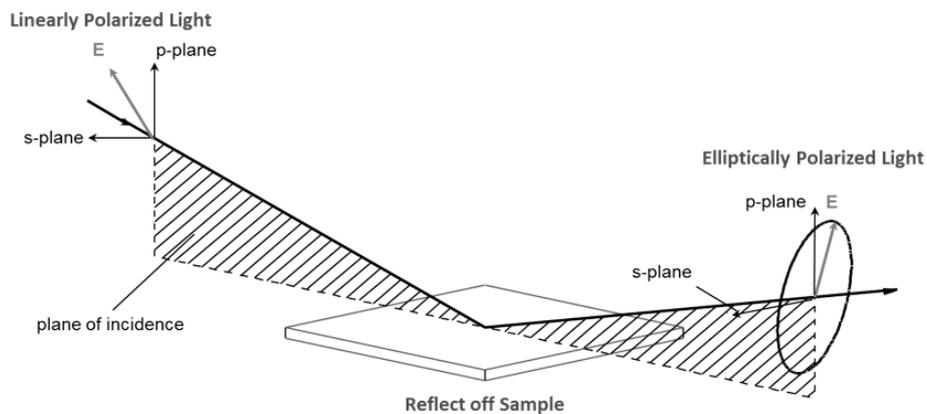


**Figura B.7:** Rappresentazione schematica dell'FTIR in modalità ATR.<sup>[17]</sup>

Lo spessore di penetrazione nel campione non è molto elevato, ma sufficiente per effettuare delle analisi superficiali o analizzare i rivestimenti dei materiali.

## B.4 Ellissometria<sup>[18]</sup>

L'ellissometria è una tecnica di analisi molto sensibile che usa luce polarizzata per caratterizzare film sottili, superfici e materiale microstrutturato. La sua sensibilità si basa sulla misura e sull'interpretazione della variazione dello stato di polarizzazione della luce riflessa dal solido in esame. Nella pratica un fascio di luce polarizzata è inviato sul campione, dove interagisce con esso ed è successivamente captato da un detector posto ad una certa angolazione.



**Figura B.8:** Principio di funzionamento dell'ellissometro<sup>[19]</sup>.

Lo strumento effettua la misura in termini di due parametri:  $\Delta$  che rappresenta la differenza della fase indotta e  $\Psi$  che rappresenta il rapporto tra l'ampiezza della radiazione incidente prima e dopo la riflessione. Questi parametri sono correlati attraverso la seguente equazione:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad , \quad (\text{B.3})$$

in cui  $\rho$  è il coefficiente di riflessione complesso mentre  $R_p$  e  $R_s$  sono i coefficienti di Fresnel per la luce polarizzata rispettivamente parallela al piano (di tipo p) e perpendicolare al piano (di tipo s).

Poiché la misura ellissometrica è un rapporto di due valori, ha un'elevata riproducibilità e con un elevato grado di accuratezza; inoltre  $\Delta$  contiene pure delle informazioni riferite alla fase.

Sui dati sperimentali si deve successivamente eseguire un *fitting*, utilizzando un modello del comportamento della superficie per ricavare i parametri necessari alla determinazione

dell'indice di rifrazione. Nell'elaborato, producendo film trasparenti, si utilizza un modello molto semplice e ben noto, come il modello di Cauchy:

$$n_{\lambda} = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} , \quad (\text{B.4})$$

che costituisce un modello a tre parametri da determinare sperimentalmente.

L'indice di rifrazione che si ottiene è un numero complesso divisibile in due contributi:  $n$  che è la parte reale e  $k$  (coefficiente di estinzione) che è la parte immaginaria.

$$\tilde{n} = n + ki , \quad (\text{B.5})$$

e diminuisce all'aumentare della lunghezza d'onda.

Ci sono diversi fattori che determinano il limite d'informazioni che possono essere ottenute per un certo campione attraverso tecniche ellissometriche, tra i quali è possibile ricordare lo spessore, la rugosità e l'uniformità del film.

L'ellissometria funziona bene quando lo spessore del rivestimento non è né troppo elevato né troppo basso rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente usata per la misura; ad esempio è notevolmente difficoltoso caratterizzare film delle dimensioni di 0,5nm o 10000nm di spessore usando una lunghezza d'onda di 500nm.

Anche la rugosità della superficie del campione deve essere controllata e dovrebbe essere inferiore del 10% della lunghezza d'onda del fascio per rendere l'analisi valida; rugosità superiori possono causare la diffusione non speculare della luce e la depolarizzazione della componente speculare riflessa.

Infine anche l'uniformità del film è una condizione critica, la condizione migliore sarebbe non avere una variazione di spessore superiore del 10% lungo la larghezza della regione di misura.

Le misure rilevate in questo elaborato sono state determinate impostando una scansione spettrale da una lunghezza d'onda di 300 nm fino a 1300 nm con passo di 10 nm e con angoli di incidenza del raggio rispetto al campione di 55°, 65° e 75°, in maniera tale da comprendere anche l'angolo di Brewster per la silice.

## **B.5 Misura dell'energia libera superficiale<sup>[20, 21]</sup>**

Uno dei parametri maggiormente caratterizzanti la superficie dei materiali è sicuramente l'energia libera superficiale e il metodo più utilizzato per la sua determinazione è il metodo della goccia sessile, in cui si misura l'angolo di contatto in condizioni statiche tra l'interfaccia solido-liquido e l'interfaccia liquido-gas.

La descrizione del comportamento della goccia quando depositata sulla superficie del solido è noto e già descritto dall'equazione di Young:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos \vartheta \quad , \quad (\text{B.6})$$

dove  $\gamma_L$  è la tensione del liquido,  $\vartheta$  è l'angolo di contatto tra l'interfaccia aria-liquido e la superficie,  $\gamma_{SL}$  è la tensione interfacciale e  $\gamma_S$  è l'energia libera superficiale del solido. Tale equazione è molto semplice ma presenta l'importante limite che le ultime due quantità menzionate sono sconosciute e non sono direttamente determinabili sperimentalmente.

Per ottenere quindi  $\gamma_S$  e  $\gamma_{SL}$  risolvendo l'equazione precedente si deve aggiungere un'equazione, il che ha portato allo sviluppo di diversi metodi di risoluzione.

Uno dei metodi più semplici sfrutta la definizione del lavoro di adesione ( $W_A$ ), inteso come la differenza tra la tensione interfacciale ( $\gamma_{SL}$ ) e la somma delle tensioni ( $\gamma_S + \gamma_L$ ), che sostituito all'interno dell'**equazione B.6** può essere riscritto nella forma:

$$W_A = \gamma_L(1 + \cos \vartheta) \quad . \quad (\text{B.7})$$

L'equazione precedentemente calcolata è tuttavia stata considerata troppo approssimativa da molti autori, come *Fox e Zisman*<sup>[22]</sup>, poiché non teneva conto di alcuni importanti effetti come la pressione di spargimento e l'assorbimento del vapore. Secondo questi autori  $W_A$  è un parametro additivo e come tale deve essere diviso in due componenti, derivanti dal contributo di due differenti forze di adesione, una di natura polare e la seconda di natura apolare.

Si può assumere di conseguenza che anche l'energia libera superficiale può essere divisa in due componenti che rappresentano le diverse interazioni superficiali e quindi scindibile in componente polare (p) e componente dispersa (d), secondo espressione:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad . \quad (\text{B.8})$$

Usando questo approccio *Owens e Wendt*<sup>[23]</sup> svilupparono un'espressione per  $W_A$  basato su un calcolo di media geometrica dei componenti, usando due liquidi di diversa natura, uno polare e uno apolare, ottenendo il metodo OWK:

$$(1 + \cos \vartheta_i) \gamma_{Li} = 2 \left( \sqrt{\gamma_{Li}^d \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_{Li}^p \gamma_S^p} \right) \quad , \quad (\text{B.9})$$

ottenendo perciò un sistema di due equazioni.

La soluzione di tale sistema è stata proposta in letteratura da *Jańczuk e Biallopiotrowicz*<sup>[24]</sup> nel 1898 ottenendo come soluzione per  $\gamma_S^d$ :

$$\sqrt{\gamma_S^d} = \frac{\gamma_{L1}(1 + \cos \vartheta_{L1}) - \gamma_{L2}(1 + \cos \vartheta_{L2}) \sqrt{\gamma_{L1}^p / \gamma_{L2}^p}}{2 \left[ \sqrt{\gamma_{L1}^d} - \sqrt{(\gamma_{L1}^p \gamma_{L2}^d) / \gamma_{L2}^p} \right]}, \quad (B.10)$$

mentre per la componente polare  $\gamma_S^p$  la soluzione diventa:

$$\sqrt{\gamma_S^p} = \frac{\gamma_{L1}(1 + \cos \vartheta_{L1}) - \gamma_{L2}(1 + \cos \vartheta_{L2}) \sqrt{\gamma_{L1}^d / \gamma_{L2}^d}}{2 \left[ \sqrt{\gamma_{L1}^p} - \sqrt{(\gamma_{L1}^d \gamma_{L2}^p) / \gamma_{L2}^d} \right]}. \quad (B.11)$$

Per derivare tale soluzione è fondamentale considerare l'*equazione B.9* lineare all'interno delle radici quadre.

Altri sistemi di calcolo dell'energia libera superficiale del solido si sono poi susseguiti o come sviluppi del metodo OWK, tra cui si può ricordare il metodo vOCG<sup>[25,26,27]</sup> basato sulla teoria acido-base, che prevede una relazione non additiva tra l'energia libera superficiale e i suoi componenti, introdotto da *Van Oss et al.* nel 1987, o come evoluzione del metodo di media delle componenti, utilizzando ad esempio una media armonica, proposta da *Wu*<sup>[28]</sup> nel 1971, invece dell'utilizzo della media geometrica e che ha portato alla definizione del metodo di Wu.

Tutti questi metodi, sebbene di alcuni sia nota la soluzione analitica, sono spesso risolti numericamente ed implementati nei software degli strumenti.

Quest'ultimi in automatico depositano sulla superficie un liquido polare (ad esempio acqua) ed un liquido apolare (ad esempio diiodometano) e dalla determinazione dell'angolo di contatto permettono il calcolo dell'energia libera superficiale, suddividendola nella componente polare e nella componente apolare.

## B.6 Determinazione dell'angolo di contatto

L'angolo di contatto è misurato mediante tecnica ottica della goccia sessile. Questa tecnica consiste nel fotografare la goccia di liquido nell'atto di espansione sulla superficie in esame e durante la fase di contrazione, da cui è possibile misurare l'angolo di avanzamento nel primo caso e di recessione nel secondo.

In questo elaborato il liquido utilizzato per la prova è acqua e l'elaborazione delle immagini ottenute è stata effettuata mediante il programma *Matlab* riportato nell'*Appendice C*.

Il programma tuttavia presenta il limite di non determinare con precisione un angolo di contatto inferiore a  $10^\circ$ . In tal caso la determinazione effettuata importando l'immagine nel programma *Image-ProPlus 6.0* ed è poi analizzata attraverso metodi geometrici.

# Bibliografia

- [1] Binnig, G., C. F. Quate, C. Gerber (1986). Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters.*, **56**, n°9, 930-933.
- [2] Binnig, G., H. Rohrer (1983). Scanning Tunneling Microscopy. *Surface Science*, **126**, 236-244.
- [3] Chen, C. J. (1993). *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press.
- [5] Bai, C. (2000). *Scanning Tunneling Microscopy and Its Application*. Springer Series in Surface Sciences.
- [6] Okada, T., S. Mishima, T. Takase, H. Miyamoto, H. Ohta, Y. Satoh, Y. Enomoto, T. Matsuzawa, Y. Nakamura, H. Kajimura. (1993). United States Patent, **Patent Number: 5,260,824**.
- [8] Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*.
- [9] Geisse, N. A. (2009). AFM and combined optical techniques. *Materialstoday*, **12**, n°7-8, 40-45
- [10] Essers, E. (2003). United States Patent, **Patent Number: 6,590,210 B1**
- [11] Joy, D. C. (2006). Scanning Electron Microscopy. *Materials Science and Technology*
- [12] Todokoro, H., M. Ezumi, (1999). United States Patent, **Patent Number: 5,872,358**
- [14] Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press.
- [16] Bates, J. B. (1986). Fourier Transform Spectroscopy. *Camp. and Maths with Appls.*, **4**, 73-84.
- [18] *Guide to using WVASE32 - Spectroscopic Ellipsometers and Thin Film Characterization*. J.A. Woollam Co. Inc.
- [20] Hejda, F., P. Solar, J. Kousal (2010). Surface Free Energy Determination by Contact Angle Measurements – A Comparison of Various Approaches. *WDS'10 Proceedings of Contributed Papers, Part III*, 25–30.

- [21] Yao, Z., D. Wu, J. Y. Y. Heng, W. Wu, H. Zhao, J. Liu, J. Tang (2017). Solids surface characterization using computational algorithms: A case study for talc fillers. *Applied Clay Science*, **141**, 212–218.
- [22] Fox, H. W., W. A. Zisman (1950). The spreading of liquids on low energy surfaces, *J. Colloid Sci.*, **5**, 514-531.
- [23] Owens, D. K, R. C. Wendt (1969) Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *Journal of applied polymer science*, **13**, Issue 8, 1741-1747.
- [24] Janczuk, B., T. Bialopiotrowicz (1989), Surface Free-Energy Components of Liquids and Low Energy Solids and Contact Angles, *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 189-204.
- [25] Van Oss, C.J., M. K. Chaudhury, R. J. Good, R.J. (1987). Monopolar surfaces. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **28**, 35–64.
- [26] Van Oss, C.J., M. K. Chaudhury, R. J. Good, R.J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem. Rev.*, **88**, Issue 6, 927–941.
- [27] Van Oss, C.J., R.J. Good, M.K. Chaudhury (1988). Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir*, **4**, Issue 4, 884–891
- [28] Wu, S. (1971). Calculation of interfacial tension in polymer systems. *J. Polymer Sci. Part C Polymer Symp.*, **34**, Issue 1, 19–30.

#### Siti web

- [4] <http://binoculars.net/microscope-scanning-tunneling/>  
(ultimo accesso: 01/03/2017)
- [7] [http://www.cds.caltech.edu/~murray/amwiki/index.php/Atomic\\_force\\_microscope/](http://www.cds.caltech.edu/~murray/amwiki/index.php/Atomic_force_microscope/)  
(ultimo accesso: 03/03/2017)
- [13] <http://archeologiamedievale.unisi.it/SitoCNR/Metalli/ferro/03d.html>  
(ultimo accesso: 20/03/2017)

- [15] [http://www.columbia.edu/cu/chemistry/ugrad/hssp/EXP\\_7.html](http://www.columbia.edu/cu/chemistry/ugrad/hssp/EXP_7.html)  
(ultimo accesso: 20/03/2017)
- [17] <http://chemists.princeton.edu/bernasek/atr-ftir>  
(ultimo accesso: 20/03/2017)
- [19] <https://www.jawoollam.com/resources>  
(ultimo accesso: 20/03/2017)



# Appendice C

## C.1 Programma Matlab per la determinazione degli angoli di contatto tramite software.

```
clear all; % Cancella tutte le variabili precedentemente in uso
clc; % Pulisce la Command Window
close all; % Chiude tutte le figure

format long

%Calcolo angolo di contatto di una goccia

srcFiles = dir('D:\angoli contatto\*.bmp'); %Cartella dove sono salvate
le immagini

for r =1:length(srcFiles)

clearvars -except data_angle r srcFiles

image = strcat('D:\angoli contatto\',srcFiles(r).name);

%-----

%Lettura immagine scala di grigi, trasformazione in immagine binaria

% image='old_aca.jpg'; Se si vuole leggere solo un'immagine.

a=imread(image);

figure('units','normalized','outerposition',[0 0 1 1]);

subplot(2,2,1); imshow(a);

bw=im2bw(a,0.8);

subplot(2,2,3); imshow(bw);

%imcrop: [x,y]=....., x è l'immagine selezionata in termini di pixel, y
%restituisce la posizione di x e y dell'immagine più la sua larghezza e
%altezza

[crop,RECT] = imcrop(bw); hold on
```

## Appendice C

---

```
size_crop=size(crop);

righe=size_crop(1,1);
colonne=size_crop(1,2);

subplot(2,2,2); imshow(crop); hold on

%Salvataggio dei pixel dove c'è il passaggio da 1 a 0 lungo le colonne.
%Si determina così la posizione della linea di contatto. Condizione
%necessaria: la linea di contatto (superficie solido) deve essere
%orizzontale

n=0;

for i=1:1:colonne

    for j=2:1:righe

        k=j-1;

        if crop(j,i)~=crop(k,i)

            n=n+1;
            pixel(n,:)=[i j];

        end

    end

end

end

%Criterio per la scelta dei pixel utili per l'identificazione della
%superficie del solido. Si conta quante volte la posizione y si ripete, il
%numero maggiore corrisponde alla superficie del solido.
%Possibile criterio di verifica: almeno 40% dei pixel dell'immagine
%devono stare su quella coordinata y.

pixel_colonna=pixel(:,2);

y_cont = zeros(size(pixel_colonna));

for i = 1:length(pixel_colonna)

    y_cont(i) = sum(pixel_colonna==pixel_colonna(i));

end

end
```

```

[y_cont_max_val y_cont_max_pos]=max(y_cont);

y_cont_max=pixel_colonna(y_cont_max_pos);

q_retta=y_cont_max;

m_retta=0;

if y_cont_max_val>0.2*colonne

k_retta=0:0.1:colonne;

plot(k_retta,m_retta.*k_retta+q_retta,'--b'); hold on

%Per determinare i pixel riferiti alla goccia si parte dal criterio
%precedente. Il valore del q della retta viene maggiorato di 5 pixel per
%essere abbastanza sicuri di eliminare possibili disturbi. Da quel valore
%si leggono i pixel da sx verso dx.

n=0;

for i=1:1:q_retta-5

    for j=2:1:colonne

        k=j-1;

        if crop(i,j)~=crop(i,k)

            n=n+1;
            pixel_goccia(n,:)=[j i]; %j: posizione in x, i posizione in y

        end

    end

end

end

%Fitting della goccia. Polinomio di ordine 4. Si inverte la coordinata x
%con la coordinata y per problemi di univocità.

x_goccia=pixel_goccia(:,1);
y_goccia=pixel_goccia(:,2);

fit_goccia= polyfit(y_goccia,x_goccia,4);

k_goccia=min(y_goccia)*0.85:0.1:max(y_goccia)*1.15;

```

## Appendice C

---

```
curva_goccia= polyval(fit_goccia,k_goccia);

plot(curva_goccia,k_goccia,'--g'); hold on

%Calcolo intersezione delle due curve. NOTA: la x della
%goccia=curva_goccia e la y della goccia=k_goccia

[x_int,y_int] =
intersections(curva_goccia,k_goccia,k_retta,m_retta.*k_retta+q_retta,1);

%Criterio stabilità del programma. Se non vengono trovate intersezioni il
%programma si blocca

if isempty(x_int)==0

%Per calcolare la retta tangente alla curva nel punto di
%intersezione bisogna calcolare la derivata della funzione della goccia
%in quel punto.

der_goccia=polyder(fit_goccia);
m_angolo_trasp=polyval(der_goccia,y_int);

alfa=atand(m_angolo_trasp); %Angolo con asse y.
beta=90-(alfa); %angolo con asse x.

m_angolo=tand(beta);

k_angolo=0:0.1:colonne;

retta_angolo=m_angolo.*(k_angolo-x_int)+y_int;

plot(k_angolo,retta_angolo,'--red'); hold on

subplot(2,2,4);

plot(k_retta,(m_retta.*k_retta+q_retta),'--b'); axis([0 colonne 0
righe]); axis square; hold on
plot(curva_goccia,k_goccia,'--g'); xlim([0 colonne]); ylim([0 righe]);
axis square; hold on
plot(k_angolo,retta_angolo,'--red'); xlim([0 colonne]); ylim([0 righe]);
axis square; hold on

%Calcolo dell'angolo tra retta tangente goccia e solido. Capire se sto
%valutando angolo di dx o di sx di superfici idrofiliche o idrofobiche.

if pixel(y_cont_max_pos,1)<x_goccia(1)
```

```

if m_angolo<0

    angle_oriz=90-abs(alfa);

    angle=num2str(angle_oriz);
    ok = msgbox(cat(2,{'Angolo misurato a sinistra della siringa, con
valore'}, angle));

    data_angle(r,1)=angle_oriz;

else

    angle_oriz=180-beta;

    angle=num2str(angle_oriz);
    ok = msgbox(cat(2,{'Angolo misurato a sinistra della siringa, con
valore'}, angle));

    data_angle(r,1)=angle_oriz;

end

else

if m_angolo<0

    angle_oriz=beta;

    angle=num2str(angle_oriz);
    ok = msgbox(cat(2,{'Angolo misurato a destra della siringa, con
valore'}, angle));

    data_angle(r,1)=angle_oriz;

else

    angle_oriz=beta;

    angle=num2str(angle_oriz);
    ok = msgbox(cat(2,{'Angolo misurato a destra della siringa, con
valore'}, angle));

    data_angle(r,1)=angle_oriz;

end

```

## Appendice C

---

```
end

else

    warn = msgbox('Non sono state trovate intersezioni tra il solido e la
goccia.', 'Attenzione!', 'warn');

end

else

    warn = msgbox('Il piano non è abbastanza orizzontale, riprendere
l''immagine o riprovare con un crop diverso.', 'Attenzione!', 'warn');

end

end

salvataggio='Vuoi salvare i dati in un file excell? [y\\n] Il file avrà
il nome del campione. ';
resp= input(salvataggio,'s');

if resp=='y'

camp_name='Come si chiama il campione? ';
string=input(camp_name,'s');

%Costruzione tabella Excell

xlswrite(string,{'Misura Angoli di Contatto'},1,'A1');
xlswrite(string,{'Campione'},1,'A3');
xlswrite(string,cellstr(string),1,'B3');
xlswrite(string,{'Position'},1,'A6');    xlswrite(string,{'ACA'},1,'B6');
xlswrite(string,{'RCA'},1,'C6'); xlswrite(string,{'CAH'},1,'D6');

for p=1:1:length(data_angle)

    if p(mod(p,2)~=0)

        odds(p,1)=data_angle(p,1);

    else

        evens(p,1)=data_angle(p,1);

    end

end
```

---

```

end

odds( ~any(odds,2), : ) = [];
evens( ~any(evens,2), : ) = [];

w=length(odds);

position=1:1:w;
position=position';

xlswrite(string,position,1,'A7');
xlswrite(string,odds,1,'B7');
xlswrite(string,evens,1,'C7');

end

```

---

```

function [x0,y0,iout,jout] = intersections(x1,y1,x2,y2,robust)
%INTERSECTIONS Intersections of curves.
% Computes the (x,y) locations where two curves intersect. The curves
% can be broken with NaNs or have vertical segments.
%
% Example:
% [X0,Y0] = intersections(X1,Y1,X2,Y2,ROBUST);
%
% where X1 and Y1 are equal-length vectors of at least two points and
% represent curve 1. Similarly, X2 and Y2 represent curve 2.
% X0 and Y0 are column vectors containing the points at which the two
% curves intersect.
%
% ROBUST (optional) set to 1 or true means to use a slight variation of
% the algorithm that might return duplicates of some intersection points,
% and then remove those duplicates. The default is true, but since the
% algorithm is slightly slower you can set it to false if you know that
% your curves don't intersect at any segment boundaries. Also, the
% robust version properly handles parallel and overlapping segments.
%
% The algorithm can return two additional vectors that indicate which
% segment pairs contain intersections and where they are:
%
% [X0,Y0,I,J] = intersections(X1,Y1,X2,Y2,ROBUST);
%
% For each element of the vector I, I(k) = (segment number of (X1,Y1)) +
% (how far along this segment the intersection is). For example, if I(k)
% =45.25 then the intersection lies a quarter of the way between the line
% segment connecting (X1(45),Y1(45)) and (X1(46),Y1(46)). Similarly for
% the vector J and the segments in (X2,Y2).

```

## Appendix C

---

```
%
% You can also get intersections of a curve with itself.  Simply pass in
% only one curve, i.e.,
%
% [X0,Y0] = intersections(X1,Y1,ROBUST);
%
% where, as before, ROBUST is optional.

% Version: 1.12, 27 January 2010
% Author: Douglas M. Schwarz
% Email: dmschwarz=ieee*org, dmschwarz=urgrad*rochester*edu
% Real_email = regexp(Email,{'=', '*'}, {'@', '.'})

% Theory of operation:
%
% Given two line segments, L1 and L2,
%
% L1 endpoints: (x1(1),y1(1)) and (x1(2),y1(2))
% L2 endpoints: (x2(1),y2(1)) and (x2(2),y2(2))
%
% we can write four equations with four unknowns and then solve them.
% The four unknowns are t1, t2, x0 and y0, where (x0,y0) is the
% intersection of L1 and L2, t1 is the distance from the starting point
% of L1 to the intersection relative to the length of L1 and t2 is the
% distance from the starting point of L2 to the intersection relative to
% the length of L2.
% So, the four equations are
%
% (x1(2) - x1(1))*t1 = x0 - x1(1)
% (x2(2) - x2(1))*t2 = x0 - x2(1)
% (y1(2) - y1(1))*t1 = y0 - y1(1)
% (y2(2) - y2(1))*t2 = y0 - y2(1)
%
% Rearranging and writing in matrix form,
%
% [x1(2)-x1(1)    0    -1    0;    [t1;    [-x1(1);
%      0    x2(2)-x2(1)  -1    0;    *  t2;    =  -x2(1);
%      y1(2)-y1(1)    0    0  -1;    x0;    -y1(1);
%      0    y2(2)-y2(1)  0  -1]    y0]    -y2(1)]
%
% Let's call that A*T = B.  We can solve for T with T = A\B.
%
% Once we have our solution we just have to look at t1 and t2 to
determine
% whether L1 and L2 intersect.  If 0 <= t1 < 1 and 0 <= t2 < 1 then the
two
```

```
% line segments cross and we can include (x0,y0) in the output.
%
% In principle, we have to perform this computation on every pair of line
% segments in the input data. This can be quite a large number of pairs
so
% we will reduce it by doing a simple preliminary check to eliminate line
% segment pairs that could not possibly cross. The check is to look at
the
% smallest enclosing rectangles (with sides parallel to the axes) for
each
% line segment pair and see if they overlap. If they do then we have to
% compute t1 and t2 (via the A\B computation) to see if the line segments
% cross, but if they don't then the line segments cannot cross. In a
% typical application, this technique will eliminate most of the
potential
% line segment pairs.

% Input checks.
error(nargchk(2,5,nargin))

% Adjustments when fewer than five arguments are supplied.
switch nargin
    case 2
        robust = true;
        x2 = x1;
        y2 = y1;
        self_intersect = true;
    case 3
        robust = x2;
        x2 = x1;
        y2 = y1;
        self_intersect = true;
    case 4
        robust = true;
        self_intersect = false;
    case 5
        self_intersect = false;
end

% x1 and y1 must be vectors with same number of points (at least 2).
if sum(size(x1) > 1) ~= 1 || sum(size(y1) > 1) ~= 1 || ...
    length(x1) ~= length(y1)
    error('X1 and Y1 must be equal-length vectors of at least 2 points.')
end

% x2 and y2 must be vectors with same number of points (at least 2).
if sum(size(x2) > 1) ~= 1 || sum(size(y2) > 1) ~= 1 || ...
```

## Appendice C

---

```
        length(x2) ~= length(y2)
        error('X2 and Y2 must be equal-length vectors of at least 2 points.')
    end

% Force all inputs to be column vectors.
x1 = x1(:);
y1 = y1(:);
x2 = x2(:);
y2 = y2(:);

% Compute number of line segments in each curve and some differences
we'll
% need later.
n1 = length(x1) - 1;
n2 = length(x2) - 1;
xy1 = [x1 y1];
xy2 = [x2 y2];
dxy1 = diff(xy1);
dxy2 = diff(xy2);

% Determine the combinations of i and j where the rectangle enclosing the
% i'th line segment of curve 1 overlaps with the rectangle enclosing the
% j'th line segment of curve 2.
[i,j] = find(repmat(min(x1(1:end-1),x1(2:end)),1,n2) <= ...
    repmat(max(x2(1:end-1),x2(2:end))',n1,1) & ...
    repmat(max(x1(1:end-1),x1(2:end)),1,n2) >= ...
    repmat(min(x2(1:end-1),x2(2:end))',n1,1) & ...
    repmat(min(y1(1:end-1),y1(2:end)),1,n2) <= ...
    repmat(max(y2(1:end-1),y2(2:end))',n1,1) & ...
    repmat(max(y1(1:end-1),y1(2:end)),1,n2) >= ...
    repmat(min(y2(1:end-1),y2(2:end))',n1,1));

% Force i and j to be column vectors, even when their length is zero,
i.e.,
% we want them to be 0-by-1 instead of 0-by-0.
i = reshape(i, [],1);
j = reshape(j, [],1);

% Find segments pairs which have at least one vertex = NaN and remove
them.
% This line is a fast way of finding such segment pairs. We take
% advantage of the fact that NaNs propagate through calculations, in
% particular subtraction (in the calculation of dxy1 and dxy2, which we
% need anyway) and addition.
% At the same time we can remove redundant combinations of i and j in the
% case of finding intersections of a line with itself.
```

---

```

if self_intersect
    remove = isnan(sum(dxy1(i,:) + dxy2(j,:),2)) | j <= i + 1;
else
    remove = isnan(sum(dxy1(i,:) + dxy2(j,:),2));
end
i(remove) = [];
j(remove) = [];

% Initialize matrices. We'll put the T's and B's in matrices and use
them
% one column at a time. AA is a 3-D extension of A where we'll use one
% plane at a time.
n = length(i);
T = zeros(4,n);
AA = zeros(4,4,n);
AA([1 2],3,:) = -1;
AA([3 4],4,:) = -1;
AA([1 3],1,:) = dxy1(i,:).';
AA([2 4],2,:) = dxy2(j,:).';
B = -[x1(i) x2(j) y1(i) y2(j)].';

% Loop through possibilities. Trap singularity warning and then use
% lastwarn to see if that plane of AA is near singular. Process any such
% segment pairs to determine if they are colinear (overlap) or merely
% parallel. That test consists of checking to see if one of the
endpoints
% of the curve 2 segment lies on the curve 1 segment. This is done by
% checking the cross product
%
% (x1(2),y1(2)) - (x1(1),y1(1)) x (x2(2),y2(2)) - (x1(1),y1(1)).
%
% If this is close to zero then the segments overlap.

% If the robust option is false then we assume no two segment pairs are
% parallel and just go ahead and do the computation. If A is ever
singular
% a warning will appear. This is faster and obviously you should use it
% only when you know you will never have overlapping or parallel segment
% pairs.

if robust
    overlap = false(n,1);
    warning_state = warning('off','MATLAB:singularMatrix');
    % Use try-catch to guarantee original warning state is restored.
    try
        lastwarn('')
        for k = 1:n

```

```

T(:,k) = AA(:, :, k)\B(:,k);
[unused,last_warn] = lastwarn;
lastwarn('')
if strcmp(last_warn,'MATLAB:singularMatrix')
    % Force in_range(k) to be false.
    T(1,k) = NaN;
    % Determine if these segments overlap or are just
parallel.
    overlap(k) = rcond([dxy1(i(k),:);xy2(j(k),:) -
xy1(i(k),:)])) < eps;
    end
    end
    warning(warning_state)
catch err
    warning(warning_state)
    rethrow(err)
end
% Find where t1 and t2 are between 0 and 1 and return the
corresponding
% x0 and y0 values.
in_range = (T(1,:) >= 0 & T(2,:) >= 0 & T(1,:) <= 1 & T(2,:) <= 1).';
% For overlapping segment pairs the algorithm will return an
% intersection point that is at the center of the overlapping region.
if any(overlap)
    ia = i(overlap);
    ja = j(overlap);
    % set x0 and y0 to middle of overlapping region.
    T(3,overlap) = (max(min(x1(ia),x1(ia+1)),min(x2(ja),x2(ja+1))) +
...
    min(max(x1(ia),x1(ia+1)),max(x2(ja),x2(ja+1)))))/2;
    T(4,overlap) = (max(min(y1(ia),y1(ia+1)),min(y2(ja),y2(ja+1))) +
...
    min(max(y1(ia),y1(ia+1)),max(y2(ja),y2(ja+1)))))/2;
    selected = in_range | overlap;
else
    selected = in_range;
end
xy0 = T(3:4,selected).';

% Remove duplicate intersection points.
[xy0,index] = unique(xy0,'rows');
x0 = xy0(:,1);
y0 = xy0(:,2);

% Compute how far along each line segment the intersections are.
if nargout > 2
    sel_index = find(selected);

```

---

```
        sel = sel_index(index);
        iout = i(sel) + T(1,sel).';
        jout = j(sel) + T(2,sel).';
    end
else % non-robust option
    for k = 1:n
        [L,U] = lu(AA(:, :, k));
        T(:,k) = U \ (L \ B(:,k));
    end

    % Find where t1 and t2 are between 0 and 1 and return the
corresponding
    % x0 and y0 values.
    in_range = (T(1,:) >= 0 & T(2,:) >= 0 & T(1,:) < 1 & T(2,:) < 1).';
    x0 = T(3,in_range).';
    y0 = T(4,in_range).';

    % Compute how far along each line segment the intersections are.
    if nargout > 2
        iout = i(in_range) + T(1,in_range).';
        jout = j(in_range) + T(2,in_range).';
    end
end

% Plot the results (useful for debugging).
% plot(x1,y1,x2,y2,x0,y0,'ok');
```



# Appendice D

## D.1 Apparato sperimentale per lo scambio termico

L'impianto per verificare le capacità di scambio termico dei campioni è costituito da un sistema in grado di generare del vapore d'acqua saturo, che è convogliato sulla superficie a bagnabilità modificata dal rivestimento, e da un sistema di raffreddamento del substrato sul lato opposto, costituito da una corrente d'acqua a temperatura controllata, inviata contro-corrente rispetto al flusso di vapore, per l'asportazione del calore latente e mantenere il sottoraffreddamento costante.

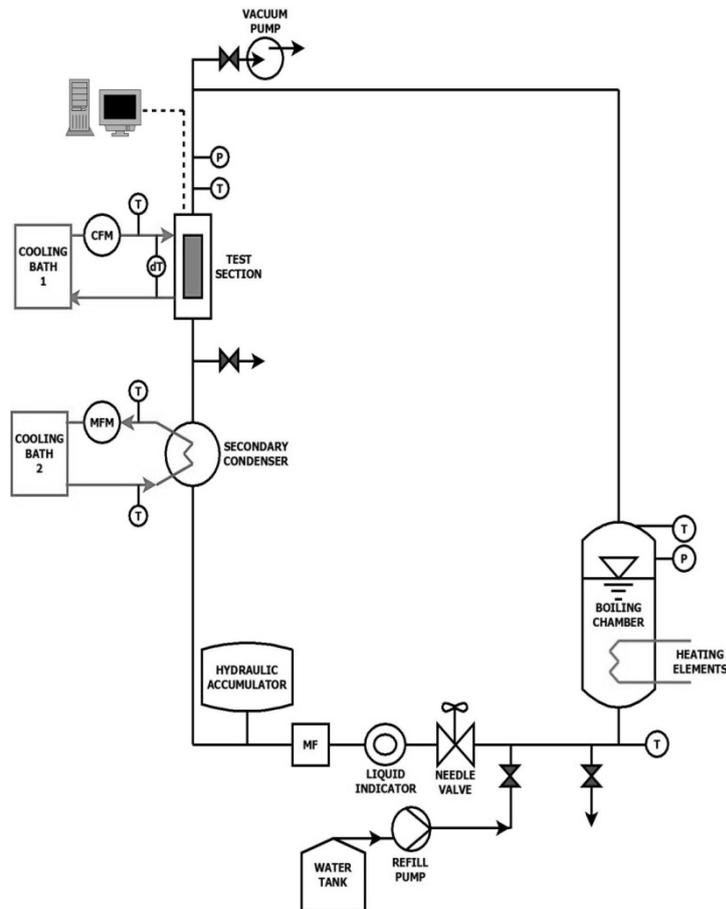
I componenti principali del sistema sono quindi:

- la caldaia per la produzione del vapore;
- la sezione del campione;
- il post-condensatore, per permettere una condensazione totale del vapore.

Oltre a questi componenti principali, che saranno discussi in seguito, sono presenti delle componenti ausiliarie tra cui il vaso di espansione, le resistenze elettriche poste lungo le condotte del vapore, il bagno termostatico per regolare la temperatura dell'acqua di raffreddamento e una valvola di regolazione. Inoltre nell'impianto la circolazione dei fluidi avviene in maniera naturale, sono quindi assenti pompe, tranne una per ripristino del livello in caldaia che entra in funzione solo quando nel sistema l'acqua scarseggia.

La caldaia, costituita di acciaio inossidabile, è in grado di produrre vapore fino ad una pressione massima di 3 bar e fornisce calore alla massa d'acqua attraverso l'utilizzo di due resistenze elettriche operanti in parallelo della potenza complessiva di 4 kW. Sperimentalmente non verrà mai usato del vapore in condizioni di pressione superiori ai 2 bar e il controllo della portata immessa in impianto avviene mediante controllo sulla potenza fornita alla caldaia, agendo manualmente sul rapporto spire.

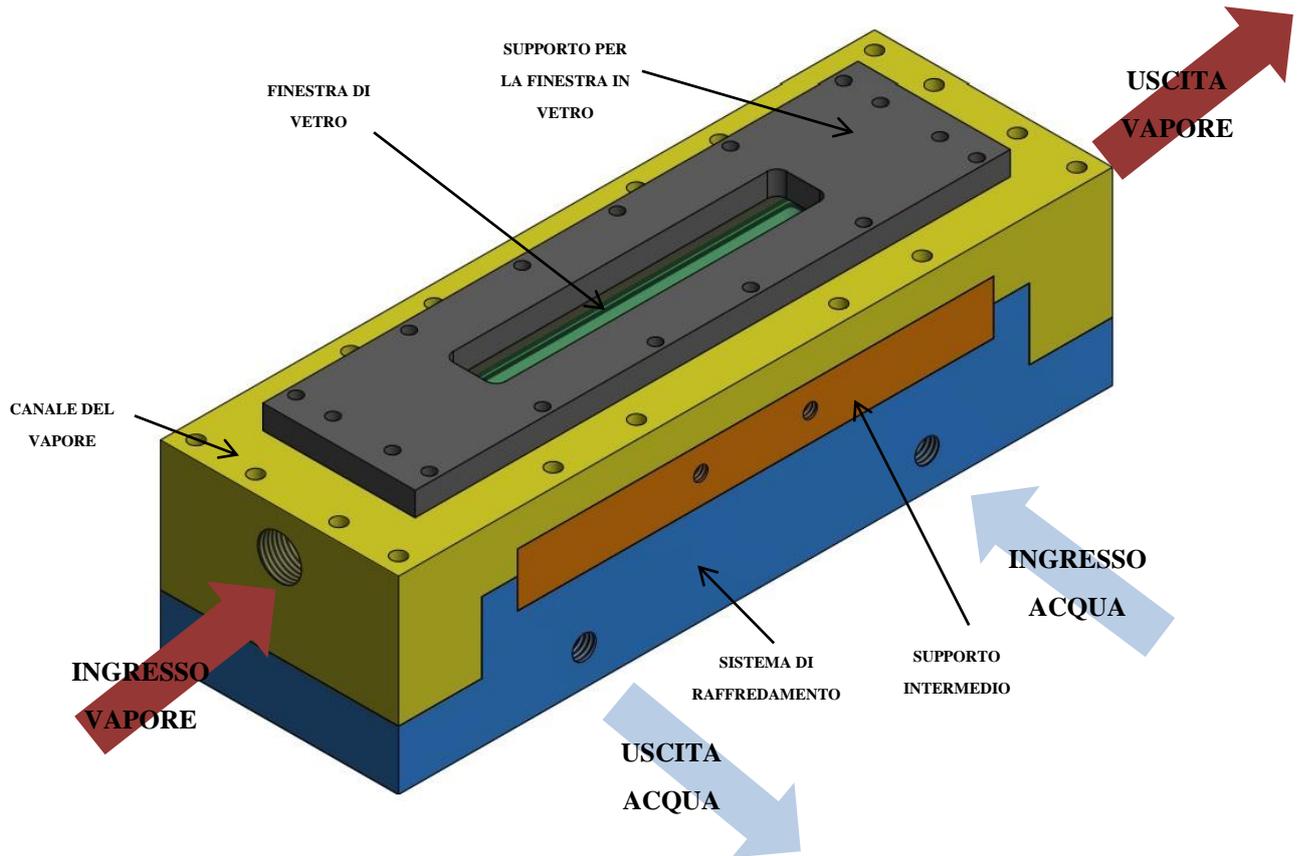
Il sistema presenta un apparato di sicurezza per evitare che il livello di liquido scenda al di sotto di un limite di guardia, e quindi che le resistenze rimangano senza liquido. Sono pertanto presenti tre spie luminose che si accendono al diminuire dell'altezza dell'acqua nella camera.



**Figura D.1:** Schema dell'impianto di scambio termico. La caldaia (boiling chamber) produce il vapore che è inviato verso il campione (test section), è completamente abbattuto dal post-condensatore (secondary condenser) e torna alla caldaia.

La sezione del campione è formata da un involucro in PEEK, per le ottime proprietà meccaniche, bassa conduttività termica ed alta resistenza alla corrosione del polimero, ed è costruito su misura per i provini che verranno utilizzati nell'impianto. È dotato di una finestra in vetro posizionata esattamente sul canale di fronte al campione per poter permettere un'osservazione della superficie ed è presente una resistenza elettrica che evita l'appannamento del vetro per deposito di condensa.

Il flusso di vapore scorre in un condotto di dimensioni 160 mm x 30 mm x 5 mm, con un diametro idraulico pari a 8,6 mm. Il campione è posto verticalmente all'interno della sezione di test e il vapore fluisce nella direzione della gravità.



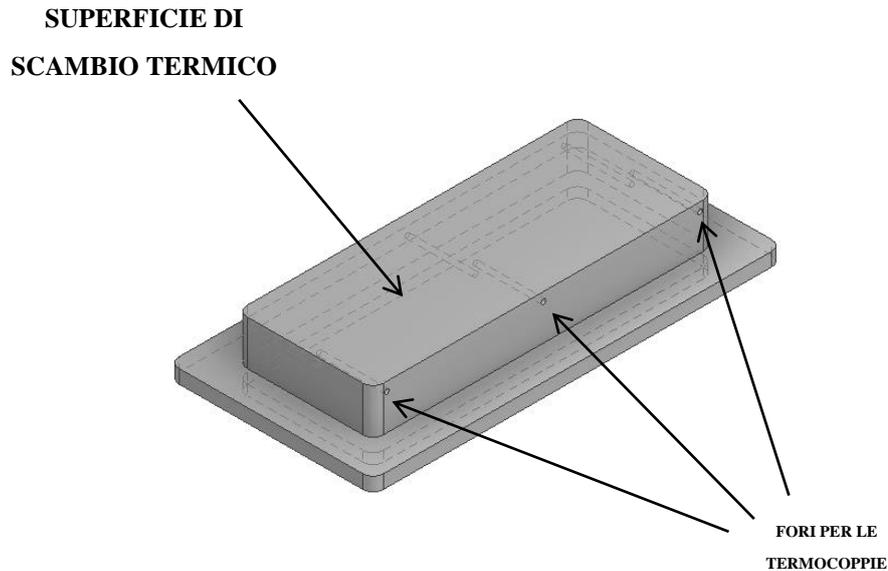
*Figura D.2: Schema della sezione del campione.*

Sul retro del sistema è posizionata la camera di passaggio dell'acqua, progettata in maniera tale da avere un profilo della velocità uniforme e non produrre turbolenze e il flusso scorre contro-corrente rispetto al vapore.

Il campione è ottenuto per fresatura da una lastra di alluminio, ricavando una superficie di scambio termico di dimensioni 50 mm x 20 mm e con uno spessore di 10 mm, in cui sono ottenuti sei fori, tre per lato, necessari all'inserimento di sei termocoppie, disposte a coppie una sopra l'altra lungo l'asse z, che, come illustrato in *figura D.4*, è l'asse perpendicolare alla superficie, considerando il valore 0 in corrispondenza della stessa.

La posizione della prima termocoppia è rispettivamente a 1,2 mm dalla superficie di scambio termico, mentre la seconda è posizionata a 2,8 mm.

È inoltre presente un'alettatura per permetterne il fissaggio alla sezione in PEEK.



*Figura D.3: Schema del campione utilizzato per le prove di scambio termico.*

Il post-condensatore permette di condensare tutto il vapore non condensato precedentemente, evitando l'ingresso di vapore in caldaia e mantenendo un controllo sulla temperatura e sulla pressione dell'impianto. Il condensatore è raffreddato ad acqua di rete, che è ad una temperatura di circa 15°C, fatta scorrere all'interno di una serpentina in rame di 6 mm di diametro e spessa 1 mm, con una lunghezza di circa mezzo metro. L'acqua in ingresso è regolata mediante una valvola a sfera.

Infine è presente una valvola sulla sua sommità per espellere i gas incondensabili, poiché falserebbero il valore effettivo della pressione di saturazione, visto che:

$$P_{tot} = P_{sat} + P_{inc} \quad (D.1)$$

## D.2 Trattamento dei dati sperimentali

Il sistema di misura permette di effettuare la misura di:

- temperatura e pressione del vapore in diverse sezioni dell'impianto;
- portata e temperatura dell'acqua di raffreddamento, sia in prossimità del campione sia quella generata su post-condensatore;
- la potenza assorbita dalla caldaia.

Particolare importanza riveste per il calcolo del calore scambiato la determinazione delle temperature nella zona di test del campione. Si ricorre perciò ad una termopila a quattro

giunzioni in rame-costantana per il lato acqua di raffreddamento, in grado di misurare, attraverso determinazione della differenza di potenziale tra i sensori, la differenza di temperatura prima e dopo lo scambio termico, e a sei termocoppie in rame-costantana con giunto freddo posizionato in una cella fisica mantenuta ad una temperatura di riferimento di 0°C per le misure sul campione. L'incertezza intrinseca di misura delle termocoppie è pari a  $\pm 0,05^\circ\text{C}$  mentre quella della termopila è pari a  $\pm 0,03^\circ\text{C}$ .

Per studiare le *performance* di scambio termico dell'impianto, il parametro di riferimento utilizzato è il coefficiente di scambio termico (*heat transfer coefficient, HTC*) ricavabile dal rapporto del flusso termico scambiato per unità di superficie ( $q$ ) e la differenza di temperatura  $\Delta T^*$ :

$$HTC = \frac{q}{\Delta T^*} \quad , \quad (D.2)$$

in cui  $q$  è calcolabile dalla relazione:

$$q = \frac{Q}{A} \quad , \quad (D.3)$$

dove  $Q$  è il flusso termico complessivamente scambiato, mentre  $A$  è l'area di scambio pari a  $A = 0,02 \cdot 0,05 = 0,001\text{m}^2$ .

Il valore di  $\Delta T^*$  è invece dato da:

$$\Delta T^* = T_{SAT} - T_{WALL} \quad , \quad (D.4)$$

in cui la temperatura  $T_{SAT}$  è la temperatura del vapore saturo, facilmente calcolabile avendo nota la pressione del vapore, mentre la temperatura  $T_{WALL}$  è la temperatura della parete a contatto con il vapore, la cui determinazione è in seguito illustrata.

Con il sistema di acquisizione dati così progettato è possibile calcolare il flusso termico scambiato mediante due diverse tecniche:

1. sfruttando il calore assorbito dall'acqua di raffreddamento, in tal caso si ha un valore medio;
2. applicando la legge di Fourier, basandosi sui dati ottenuti dalle termocoppie inserite nel campione e in tal caso si può calcolare anche un valore locale di scambio termico.

Nel primo caso si esegue il calcolo:

$$Q_{MEDIO} = C_p \cdot \dot{m}_{water} \cdot \Delta T_{tp} \quad , \quad (D.5)$$

in cui  $C_p$  è il calore specifico dell'acqua,  $\dot{m}_{water}$  è la portata di acqua di raffreddamento misurata mediante un misuratore ad effetto *Coriolis*,  $\Delta T_{tp}$  è la differenza di temperatura determinata mediante l'utilizzo della termopila.

Nel secondo caso invece, supponendo che il flusso di calore attraverso il campione sia monodimensionale, ovvero sia trasmesso unicamente lungo  $z$  (proprietà verificata nel caso della condensazione a gocce), è possibile calcolarlo mediante la legge di Fourier:

$$q_{LOCALE} = \lambda \frac{dT}{dz} \quad , \quad (D.6)$$

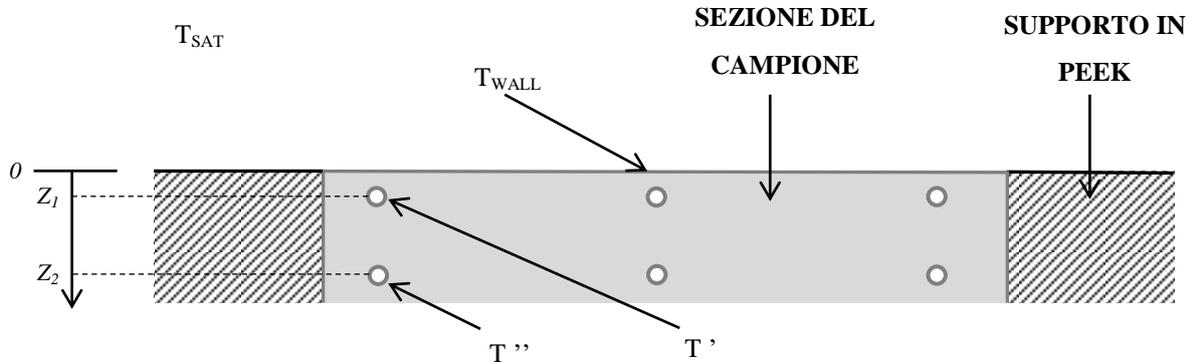
dove  $\lambda$  è la conduttività termica del materiale.

Integrando la **formula D.6** sullo spessore si ottiene:

$$q_{LOCALE} = \lambda \cdot \frac{T' - T''}{z_2 - z_1} \quad , \quad (D.7)$$

in cui  $z_1$  e  $z_2$  è la distanza delle termocoppie dalla superficie di scambio termico (rispettivamente 1,2 mm e 2,8 mm) invece  $T'$  è la temperatura determinata in  $z_1$  mentre  $T''$  è la temperatura determinata in  $z_2$ .

Schematicamente:



**Figura D.4:** Rappresentazione schematica della sezione del campione e relativi punti di determinazione delle temperature.

$q_{LOCALE}$  sarà quindi calcolabile in tre posizioni corrispondenti all'ingresso, al centro e all'uscita del vapore.

È possibile ricondursi anche un valore medio di  $q$  ottenendo un valore più prossimo a quello medio determinato dalla termopila, mediando i  $q_{LOCALE}$  secondo la relazione:

$$q'_{MEDIO} = \sum_{i=1}^n \frac{q_{LOCALE,i}}{n} \quad , \quad (D.8)$$

dove  $n$  è il numero di  $q_{LOCALE}$  su cui si vuole eseguire la media.

Avendo nota la posizione e la temperatura di ciascuna termocoppia è possibile poi determinare il valore di  $T_{WALL}$  supponendo l'andamento della temperatura lineare lungo lo spessore. La formula che quindi si ricava è:

$$T_{WALL} = T' + (T' - T'') \cdot \frac{z_2}{z_2 - z_1} \quad . \quad (D.9)$$

Infine un ultimo parametro d'interesse è la portata di vapore che investe la superficie del campione, calcolabile conoscendo la temperatura e la pressione dell'acqua in ingresso alla camera di ebollizione e la potenza ( $P$ ) fornita alle resistenze. Dai valori di temperatura e pressione si determinano le entalpie del liquido sottoraffreddato ( $h_{sub,liq}$ ) e del vapore ( $h_{vap}$ ) e quindi si calcola la portata massiva del vapore saturo:

$$\dot{m}_{vap} = \frac{P}{h_{vap} - h_{sub,liq}} \quad , \quad (D.10)$$

da cui si ottiene la portata specifica  $G_v$ :

$$G_v = \frac{\dot{m}_{vap}}{S_c} \quad , \quad (D.11)$$

in cui  $S_c$  è la sezione di passaggio del vapore e pari a:  $S_c = 0,5 \cdot 3 = 1,5cm^2$ .

### D.3 Procedimento per i test sperimentali

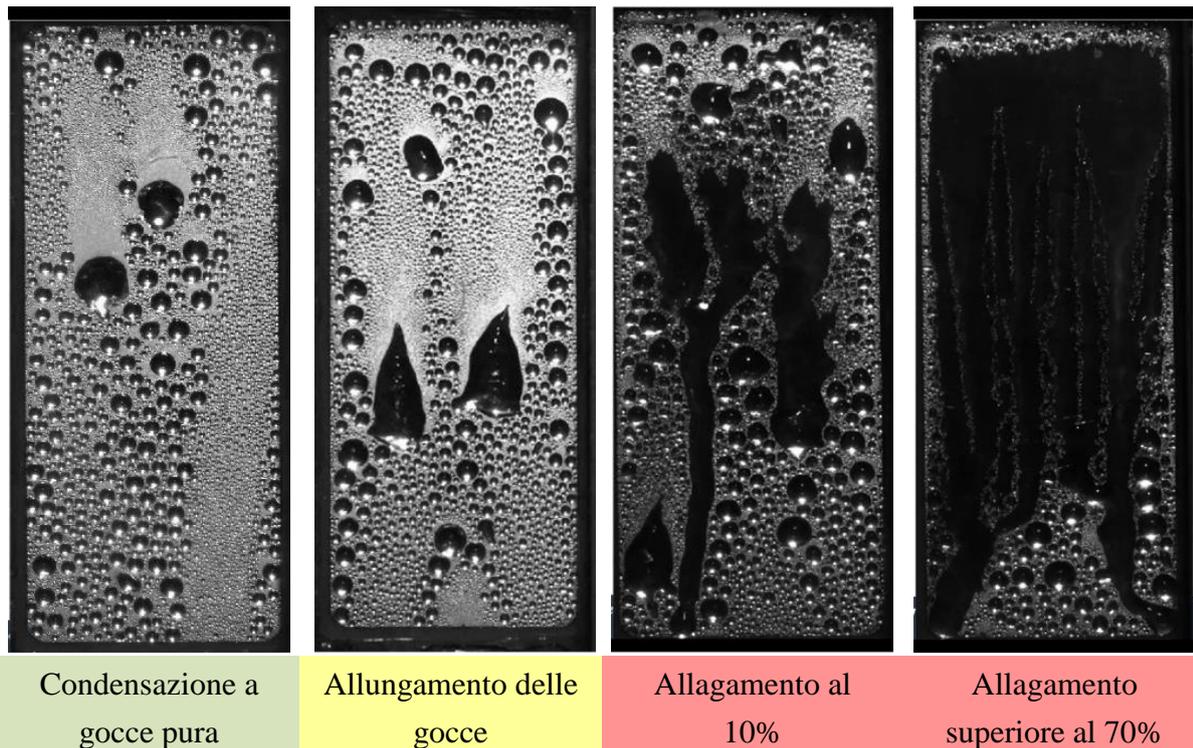
Sono state mantenute costanti la portata specifica ( $G_v = 2 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) e la temperatura ( $T_{sat} \approx 108^\circ\text{C}$ ) del vapore e la portata ( $\dot{m}_{water} = 0,11 \text{ kg/s}$ ) e la temperatura ( $T_{water} \approx 40^\circ\text{C}$ ) dell'acqua di raffreddamento, così da determinare il tempo di degrado delle prestazioni in funzione della sola differenza di tipologia di rivestimento.

I dati sono stati acquisiti in continuo per un intervallo di 8 minuti, corrispondente cioè a 480 valutazioni, e successivamente rielaborati in forma grafica, riportando per ogni gruppo soltanto la media e la deviazione standard.

Quest'ultima è molto importante perché si ricorda che nell'effettuare la misura sperimentale si verificano numerose difficoltà, già presentate nell'introduzione (§2.2.2), che creano perciò un'elevata dispersione intrinseca dell'HTC; la variazione standard è un indice di tale variabilità.

La degradazione del trattamento presenta un passaggio progressivo dalla condensazione a gocce alla condensazione a film, caratterizzato da fase intermedie transienti.

Questo comportamento è visibile nella seguente figura:



*Figura D.5: Evoluzione temporale del modo di condensazione a causa di un progressivo degrado del rivestimento.*

Dato che il modo di condensare risulta essere associato al deterioramento del substrato, è stato necessario sviluppare una classificazione che fosse in grado di definirlo basandosi sull'osservazione del comportamento delle gocce sulla superficie.

Attraverso un'operazione di analisi delle immagini sono stati individuati tre livelli di deterioramento del film.

Si è quindi giunti a poter considerare una condizione di condensazione a gocce pure (indicata con la regione verde) quando meno del 33% delle gocce supera un rapporto lunghezza/larghezza, definito *aspect ratio*, di 1,2.

In caso contrario si entra in una fase (indicata con la regione in giallo) in cui il condensato non tende più a formare gocce perfette, ma assumono una forma allungata.

Infine quando attraverso la progressiva degradazione si arriva ad un allagamento del 10% della superficie, che risulta essere ricoperta dal film di liquido, si entra nell'ultima fase (indicata con la regione rossa).

Al fine del confronto tra le diverse tipologie di *coating* la durata di vita è identificata come il tempo che il campione riesce a sostenere il regime di condensazione a gocce pure.

# Ringraziamenti

La lista delle persone che dovrei ringraziare per avermi supportato in tutti questi anni, permettendomi di raggiungere tale traguardo, è davvero molto elevata, eccedendo sicuramente lo spazio a mia disposizione e finirei comunque con il dimenticarne qualcuna.

Non posso non iniziare esprimendo la mia più assoluta ammirazione e gratitudine al Prof. Alessandro Martucci, che con grande competenza, professionalità e disponibilità ha saputo consigliarmi nei momenti difficili, supervisionando al meglio l'attività di Tesi magistrale. Vorrei aggiungere inoltre un ulteriore ringraziamento per aver confermato fiducia nel mio lavoro dopo la precedente esperienza Triennale.

Un enorme grazie lo rivolgo al Dott. Marco "Stu" Sturaro, per avermi aiutato in entrambe le attività di tirocinio con grande pazienza, i pomeriggi d'estate trascorsi tra AFM e SEM rimarranno indelebili nella mia memoria; torneranno in mente ogni qualvolta utilizzerò uno strumento in una stanzina senza finestre e in condizioni di penombra.

Non sarebbe stato possibile raggiungere i risultati ottenuti senza la preziosa collaborazione del Dott. Riccardo Parin, di fondamentale importanza per l'analisi critica dei risultati e lo stimolo al continuo miglioramento.

La mia esperienza in laboratorio non sarebbe stata così interessante se non avessi trovato la compagnia di splendide persone, vorrei quindi ringraziare la Dott.ssa Elena Colusso per le numerose volte che ha saputo consigliarmi e per la passione per la ricerca che trasmette, Diana, perché non ho ancora capito com'è riuscita a sopportarmi per un intero anno di tirocinio, Anna Silvia, Sara, Luca, Arianna e tutti i ragazzi/e che con la loro simpatia l'hanno resa memorabile.

Il termine del mio percorso di studi sarebbe stato molto più arduo da raggiungere senza il supporto dei compagni di corso, ringrazio Forzy (Andrea), Pich (Marco), Prada (Davide) e Morbi (Gianluca) per il loro costante aiuto, Tijana per aver condiviso con me l'ansia e le paure dell'ultimo semestre di corso e i miei compagni delle superiori: Marco, Mauro, Martina, Niccolò e Gianmarco per esserci sempre divertiti insieme.

Vorrei inoltre ringraziare di cuore Jaswinder, Corina, Jenny ed Elena perché con la loro quotidiana presenza ed amicizia sono state un fondamentale aiuto semplicemente per tutto.

Ringrazio Daddy (Daniele), il Dottore (Andrea) e Zuzzu (Michele) per aver condiviso con me più di cinque anni di vita pendolare, riuscendo a trovare la forza di ironizzare sui numerosi disagi.

Ringrazio anche tutte quelle persone che non son riuscito a nominare e che mi sono state vicino, comprese quelle che purtroppo si sono rivelate essere solo di passaggio. Con le loro passioni e le loro storie mi hanno fatto scoprire nuovi interessi e nuovi stimoli, pretermettendomi di crescere umanamente.

Infine vorrei ringraziare i miei genitori e la mia sorellina Silvia, che mi hanno sempre supportato nei momenti difficili, rendendo possibile tutto questo. Non avrò mai modo di ripagarli abbastanza degli sforzi investiti su di me se non con l'immenso affetto che provo nei loro confronti.

Giunto a questo punto direi che la parte facile della mia vita è ora compiuta, da adesso iniziano le difficoltà.

*Michele*