



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Rivestimenti sol-gel idrofobici per la condensazione a gocce

Relatore: *Prof. Alessandro Martucci*

Correlatrice: *Dott.ssa Elena Colusso*

Correlatore: *Dott. Marco Tancon*

LAUREANDO: *Alessandro Sacco*

Anno Accademico 2019/2020

“La follia è fare sempre la stessa cosa aspettandosi risultati diversi.”

(Albert Einstein)

ABSTRACT

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di realizzare ed analizzare vari rivestimenti sol-gel depositati su substrati metallici al fine di modificare la loro bagnabilità superficiale.

Nel presente studio sono state prese in esame due diverse condizioni dell'ambiente di processo, ovvero un'atmosfera di aria umida oppure di vapor saturo.

Nel primo caso si è cercato di realizzare un rivestimento biomimetico che, alternando zone idrofiliche a zone idrofobiche, favorisca la condensazione e l'accumulo di acqua, replicando così a tutti gli effetti le caratteristiche dell'esoscheletro del coleottero delle nebbie.

Nel secondo caso invece, la funzione principale di questi rivestimenti è quella di indurre un regime di condensazione a gocce per tempi sufficientemente lunghi, garantendo così un miglior coefficiente di scambio termico rispetto alla condensazione a film.

I rivestimenti realizzati in questa tesi si ottengono a partire da soluzioni colloidali di silice funzionalizzata, utilizzando precursori organo-alcossidici quali il *tetraetossilano* (TEOS), il *metiltrietossilano* (MTES) e l'*ottiltrietossilano* (OTES).

Sono state effettuate diverse analisi per la caratterizzazione sia chimica che fisica dei coating, permettendo così il confronto delle loro varie caratteristiche quali ad esempio spessore, idrofobicità e durabilità.

I risultati ottenuti in questo lavoro sono molto promettenti e pongono le basi per uno studio più approfondito dell'argomento, con la prospettiva di applicare tali materiali sia in ambito industriale, in impianti di trasferimento di calore o refrigerazione, sia nel campo delle superfici autopulenti.

INDICE

INTRODUZIONE	1
Capitolo 1	1
TEORIA DEI RIVESTIMENTI PER LA CONDENSAZIONE A GOCCE.....	1
1.1 La Condensazione.....	1
1.2 Bagnabilità di una superficie ed angolo di contatto.....	3
1.3 Rivestimenti biomimetici per la condensazione d'acqua.....	7
1.4 Processo sol-gel.....	8
1.4.1 Idrolisi e condensazione.....	9
1.4.2 Aging.....	11
1.4.3 Drying.....	12
1.4.4 Firing.....	12
Capitolo 2	13
MATERIALI E METODI.....	13
2.1 Materiali per le sintesi sol gel.....	13
2.1.1 Sintesi O_xT_y	14
2.1.2 Sintesi M_5T_5 e T_x	15
2.2 Preparazione campioni.....	16
2.3 Deposizione film mediante dip coating.....	16
2.4 Deposizione film mediante spin coating.....	18
2.4.1 Formazione di pattern idrofilici mediante dewetting.....	19
2.5 Trattamento termico.....	21
2.6 Tecniche di caratterizzazione.....	21
2.6.1 Angoli di contatto.....	22
2.6.2 Ellissometria.....	23
2.6.3 Microscopio Ottico.....	24
2.6.4 Microscopio elettronico a scansione (SEM).....	25
2.6.5 Spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FT-IR).....	26
2.6.6 Boiling test in immersione e in sospensione.....	29
2.6.7 Pencil test.....	30
2.6.8 Test nell'impianto di aria umida.....	31
Capitolo 3	37

ANALISI E RISULTATI	37
3.1 Rivestimenti della serie O_xT_y	37
3.1.1 Prove preliminari e ottimizzazione parametri di processo	38
3.1.2 Film di O_xT_y su alluminio	42
3.2 Rivestimenti biomimetici.....	53
Capitolo 4	65
CONCLUSIONI	65
BIBLIOGRAFIA	69
SITOGRAFIA	70
RINGRAZIAMENTI	71

INTRODUZIONE

Questo lavoro di tesi è soltanto l'ultimo di una serie di progetti realizzati dalla collaborazione dei gruppi di ricerca NanoEng e STET (*Sustainable Thermal Energy Technologies*) del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

L'attività di ricerca di questi progetti era, ed è tuttora, focalizzata sullo studio di rivestimenti sol-gel per superfici metalliche che permettano di garantire un regime di condensazione a gocce anziché a film. Questo comporta un notevole miglioramento in termini di scambio termico della superficie con un conseguente aumento di efficienza dello scambiatore di calore stesso.

Parte del lavoro svolto in queste tesi consiste nello studio delle caratteristiche chimiche e fisiche dei rivestimenti. Infatti, un aspetto di fondamentale importanza è senza dubbio legato alla durabilità del coating, ossia la sua capacità di garantire un regime di condensazione a gocce per tempi sufficientemente lunghi, cosicché da poter trovare applicazione in ambito industriale.

I risultati precedentemente ottenuti hanno evidenziato come dei precursori aventi catene più ingombranti consenta di ottenere un rivestimento più idrofobico, favorendo così la condensazione a gocce, e con una durabilità superiore.

La presente tesi nasce, quindi, con lo scopo di indagare, ed eventualmente verificare, il teorico miglioramento delle caratteristiche del coating andando ad utilizzare come precursore un composto stericamente più ingombrante di quelli studiati sinora, ossia l'OTES (*ottilrietossisilano*), di cui si parlerà meglio nel prossimo capitolo.

È stato inoltre condotto uno studio sulla realizzazione di un rivestimento biomimetico in grado di favorire la condensazione in condizioni di aria umida, simulando a tutti gli effetti il comportamento dell'esoscheletro del coleottero delle nebbie, insetto che vive in un ambiente arido come il deserto del Namib. Infatti, in un recente studio condotto da Colusso *et al.* (¹), si è evidenziato che la realizzazione di un rivestimento a doppio strato su substrati di silicio, idrofobico (sotto) e pattern idrofilico (sopra), possa incrementare l'efficienza nella condensazione a gocce in condizioni di bassa umidità ambientale. In questa tesi si cercherà, quindi, di replicare questo rivestimento utilizzando però come substrato una superficie metallica.

L'elaborato è strutturato in 4 capitoli. Nel primo capitolo verranno fornite le conoscenze teoriche fondamentali per la comprensione e per la realizzazione di questo elaborato, relative ad argomenti quali la condensazione, la bagnabilità di una superficie ed il processo sol-gel. Nel secondo capitolo, invece, si descriveranno i materiali utilizzati in questo lavoro, la metodologia delle varie sintesi, le tecniche di deposizione e di caratterizzazione. Nel terzo capitolo verranno esposti i risultati ottenuti in questo lavoro di tesi. Per quanto riguarda i rivestimenti idrofobici a base OTES, i risultati riportati sono frutto di test condotti preliminarmente su substrati di silicio, per un'ottimizzazione della tecnica, e solo poi su alluminio; mentre, nel caso dei rivestimenti biomimetici, è stato possibile testare i campioni in un impianto ad aria umida, fornendo così importanti informazioni riguardanti lo scambio termico. Infine, nel quarto ed ultimo capitolo, verranno esposte le conclusioni di questa tesi, analizzandone i risultati e discutendo possibili scenari futuri di applicazioni sia in ambito industriale che di ricerca di base.

Capitolo 1

TEORIA DEI RIVESTIMENTI PER LA CONDENSAZIONE A GOCCE

In questo capitolo vengono descritti, dal punto di vista teorico, gli argomenti ritenuti essenziali per una più chiara e completa comprensione di questo elaborato.

1.1 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. Affinché avvenga la condensazione, quindi, ci si deve trovare in un particolare stato termodinamico denominato punto di rugiada (*dew point*), che è funzione della temperatura e della pressione, e che corrisponde ad un sistema saturo di vapore. Il punto di rugiada si può raggiungere in due modi: se la temperatura è costante, abbassando la pressione al di sotto di quella di saturazione, oppure allo stesso modo nel caso di pressione costante, raffreddando il vapore ad una temperatura inferiore rispetto a quella di saturazione. La condensazione può essere di due tipologie:

- 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.
- 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.

Quest'ultima è la tipologia più comune di condensazione ed è inoltre quella studiata in questo lavoro di tesi. Nelle condizioni analizzate, cioè a pressione costante, è quindi fondamentale agire sulla temperatura della superficie su cui si vuole far avvenire la condensazione, abbassandola fino al raggiungimento del punto di rugiada.

La condensazione può avvenire mediante la formazione di un film di liquido sulla superficie sottostante o in seguito alla nucleazione di gocce in punti ben localizzati del substrato sottostante. Nel caso di condensazione a film, l'intera superficie sottostante viene ricoperta da un velo di liquido, che è responsabile della resistenza allo scambio termico: questo implica un abbassamento notevole del trasferimento termico del coating, in quanto la superficie esposta non è più quella del substrato, ma direttamente quella del film. Inoltre, il coefficiente di scambio termico diminuirà drasticamente all'aumentare dello spessore del velo di liquido sovrastante.

La condensazione a gocce inizia con la nucleazione di gocce d'acqua attorno a siti preferenziali, dove l'energia libera di Gibbs per la nucleazione eterogenea è minore; successivamente si ha un processo di accrescimento e coalescenza, in cui l'energia libera di volume supera quella superficiale. Sperimentalmente si osserva che la nucleazione di gocce d'acqua su un substrato verticale permette di mantenere la superficie pulita, in quanto, quando le gocce raggiungono dimensioni tale da non riuscire più a rimanere adese alla superficie, le stesse scivolano sulla superficie del substrato portando dietro con loro altre gocce d'acqua, oltre ad eventuali impurezze che si sono adsorbite sulla superficie. Le gocce si formano unicamente su siti di nucleazione individuale, mentre si è osservato che l'area tra le gocce stesse è inattiva nel processo di condensazione. Lo scambio termico avviene, quindi, solamente attraverso le gocce ed è principalmente limitato della loro resistenza alla conduzione termica ⁽²⁾.

La condensazione a gocce, inoltre, è di interesse in quanto permette un notevole trasferimento termico negli scambiatori di calore, ambito di applicazione primario della tesi in questione. Si è osservato infatti che determina un incremento dello scambio termico (dalle quattro alle otto volte), anche se risulta complicato mantenere tale condizione di passaggio di fase a gocce per lunghi periodi di tempo ⁽³⁾.

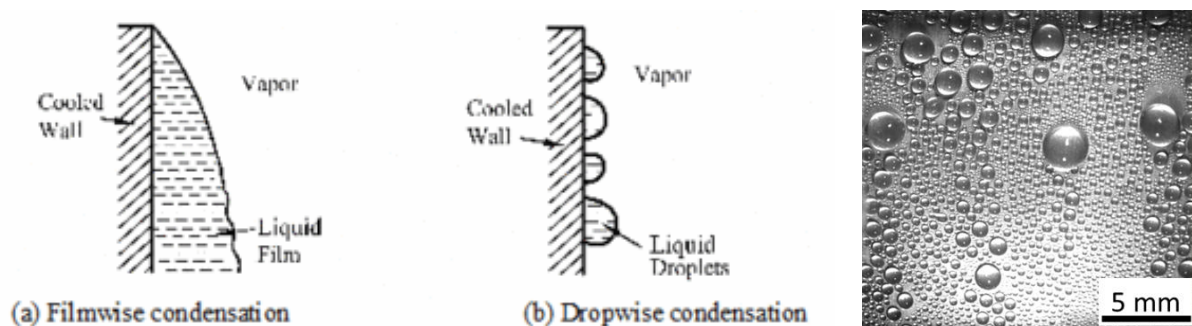


Figura 1.1. *Differenza tra condensazione a film e condensazione a gocce (a sinistra), condensazione a gocce su superficie metallica (a destra)*

Dal punto di vista progettuale, quando si dimensiona uno scambiatore, si deve quindi considerare sempre la condizione di condensazione a film in quanto la condensazione a gocce non si riesce sempre ad ottenere. Nel caso in cui si instauri la condensazione a gocce, lo scambio termico sarà maggiore. Coefficienti di scambio termico elevati permettono di ridurre le problematiche legate alle dimensioni dello scambiatore, in quanto si osserverà un flusso termico passante per una superficie di dimensioni ridotte, il che permetterà di ridurre le dimensioni dello scambiatore stesso, diminuendo così anche i costi di fabbricazione.

Tuttavia, il problema principale della condensazione a gocce è il suo mantenimento: in questo progetto, infatti, si è deciso di studiare l'effetto di coating idrofobici, che permettono il mantenimento della condensazione a gocce anche per elevati periodi di tempo (anche fino a 100 ore), il che è di notevole interesse per l'applicazione in questione. La resistenza del rivestimento è di fondamentale importanza, in quanto il coating deve resistere in condizioni di alte temperature e flussi d'aria potenti e la sua bagnabilità deve mantenersi a lungo, evitando così il deterioramento e la diminuzione delle prestazioni del dispositivo. La condensazione a gocce, tuttavia, dipende fortemente da diversi parametri, quali la densità dei siti di nucleazione, il grado di idrofobicità, lo spessore del layer del coating e le condizioni ambientali ⁽⁴⁾.

1.2 Bagnabilità di una superficie ed angolo di contatto

Il controllo della bagnabilità della superficie è una delle condizioni fondamentali per ottenere la condensazione a gocce. Dalla misura dell'angolo di contatto tra la superficie del coating ed la goccia di liquido si possono definire le proprietà di bagnabilità del rivestimento.

In Figura 1.2 sono riportati i parametri che influenzano l'angolo di contatto ed essi sono legati tra loro attraverso la legge di Young, dove θ indica l'angolo di contatto, γ_{lv} è la tensione superficiale all'interfaccia liquido-vapore, γ_{sv} è la tensione superficiale all'interfaccia solido-vapore e γ_{sl} la tensione superficiale all'interfaccia solido-liquido. Attraverso la legge di

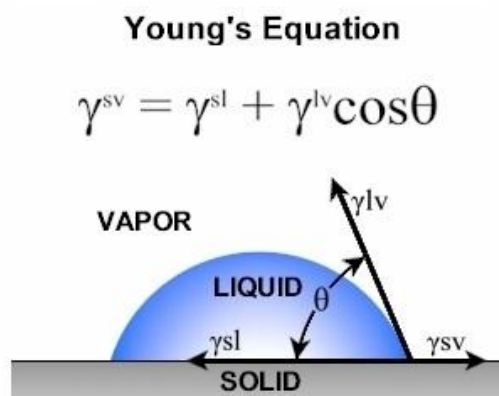


Figura 1.2. Angolo di contatto e legge di Young

Young possiamo così esprimere l'angolo di contatto con la seguente formula:

$$\cos(\theta) \approx \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad [1]$$

Dalla relazione [1] si può osservare che, all'aumentare della tensione all'interfaccia liquido-vapore e mantenendo costante la differenza tra le grandezze al numeratore, il valore del $\cos(\theta)$ diminuisce e quindi si ha un aumento dell'angolo di contatto θ , con conseguente diminuzione della bagnabilità della superficie. Tuttavia, le tensioni superficiali all'interfaccia solido-liquido non manterranno quasi mai costante la loro differenza ed il valore di angolo di contatto sarà strettamente dipendente da tutte e tre le grandezze in gioco.

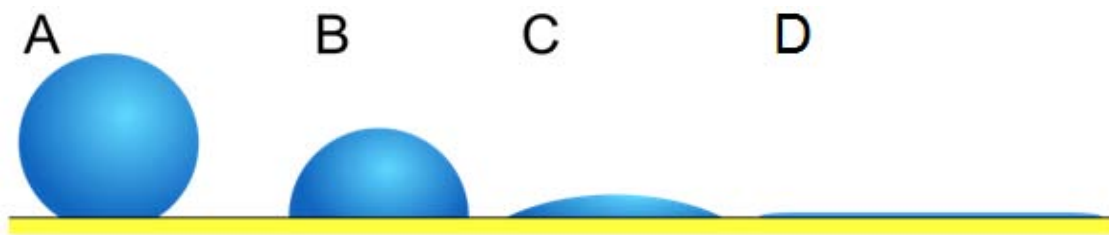


Figura 1.3. Superfici a diversa bagnabilità a confronto

In Figura 1.3 sono riportati i possibili angoli di contatto al variare della bagnabilità della superficie. Al variare di questo possiamo attribuire delle proprietà alla superficie secondo la seguente tabella.

Tabella 1.1 Riassunto delle principali caratteristiche al variare della bagnabilità di una superficie.

Valore angolo di contatto (°)	Tipologia di superficie	Casistica	Bagnabilità	Forza di interazione solido-liquido (adesione)	Forza di interazione liquido-liquido (coesione)
$\theta = 0$	Super idrofilica	D	Perfetta	Forte	Debole
$0 \leq \theta \leq 90$	Idrofilica	C	Alta	Forte	Debole
				Debole	Forte
$90 < \theta \leq 140$	Idrofobica	B	Medio-Bassa	Debole	Forte
$\theta > 140$	Super idrofobica	A	Bassa	Debole	Forte

La relazione [1] permette di ottenere una stima dell'angolo di contatto in quanto è applicabile unicamente su superfici idealmente lisce e prive di difetti anche se, in realtà, è chiaro come sia

pressoché impossibile ottenere una superficie con tali caratteristiche. Si cercherà di ridurre queste variazioni locali della superficie del substrato in fase di preparazione del campione: una superficie scabra, infatti, porta a variazioni notevoli nell'angolo di contatto, influenzando sensibilmente la bagnabilità del coating e l'adesione dello stesso sul substrato.

Per tenere conto ulteriormente delle rugosità o delle impurezze superficiali, è necessario introdurre un ulteriore modello, sviluppato da Wenzel nel 1936 (⁵). Effettivamente, si è notato che la rugosità superficiale del substrato aumenta notevolmente le proprietà di bagnabilità del solido: su una superficie che presenta una bagnabilità molto elevata, in presenza di scabrosità, si osserva un trend generale di aumento della bagnabilità, con forte diminuzione dell'angolo di contatto e quindi un'area maggiore del substrato verrà ricoperta dal liquido; al contrario, una superficie idrorepellente accentuerà la propria idrofobicità. Questo modello comporta la presenza di un fattore correttivo r , chiamato fattore di rugosità, che tenga conto della non idealità della superficie; r è definito dalla [2]:

$$r = \frac{\text{superficie attuale}}{\text{superficie geometrica}} \quad [2]$$

dove la superficie geometrica è misurata sul piano dell'interfaccia. Questo termine è usato per correggere il coseno dell'angolo di contatto della relazione [1]; si ottiene quindi la [3]:

$$\cos(\theta') = r * \cos(\theta) \quad [3]$$

dove θ' è l'angolo di contatto reale della goccia di liquido sulla superficie. Si nota che se la rugosità fosse nulla, i valori della superficie attuale e geometrica coinciderebbero, uguagliando inoltre anche i valori degli angoli di contatto ideali e reali. Nel caso di superfici rugose, il fattore di rugosità assume valori maggiori di 1, $r > 1$.

L'aumento delle caratteristiche di idrofilicità è dovuto all'esposizione di una maggiore area superficiale all'interfaccia liquido-solido in seguito alla rugosità: la goccia può quindi bagnare più substrato, diminuendo così ulteriormente l'energia superficiale, il che comporta un appiattimento della goccia come mostrato in Figura 1.4. L'aumento dell'idrofobicità della superficie è spiegabile allo stesso modo, in quanto la goccia tenderà a diminuire l'area di contatto con la superficie sottostante, a causa dell'elevata energia interfacciale tra le due fasi.

In realtà anche il modello di Wenzel ha delle limitazioni, in quanto non tiene conto di eventuali cavità di dimensioni micrometriche o nanometriche presenti sulla superficie, che comportano che la goccia non riesca a bagnare correttamente la superficie del substrato, in quanto particelle d'aria rimangono intrappolate all'interno di queste fessure. Si può tenere conto di questa problematica mediante la relazione introdotta da Cassie e Baxter [4], che introduce un ulteriore fattore correttivo ϕ_s che tiene conto della percentuale di solido in contatto con le gocce di liquido:

$$\cos(\theta) = -1 + \phi_s [\cos(\theta) + 1] \quad [4]$$

dove $\phi_s = r^* f$ e r è il fattore di rugosità del modello di Wenzel e f è un fattore correttivo che considera l'area del liquido in contatto con l'aria intrappolata nelle cavità. Questo modello è valido per superfici altamente rugose, in cui si suppone che la goccia di liquido sieda su uno strato di piccole particelle d'aria. Si può notare che, a mano a mano che il valore di ϕ_s si avvicina a zero, più la goccia è in contatto con le particelle di aria, più il coseno dell'angolo di contatto reale si avvicina a -1. Questo implica un aumento notevole dell'angolo di contatto reale della goccia sulla superficie in quanto si avvicina al valore limite di 180° . In Figura 1.4 sono riportati i tre modelli di bagnabilità superficiale a confronto.

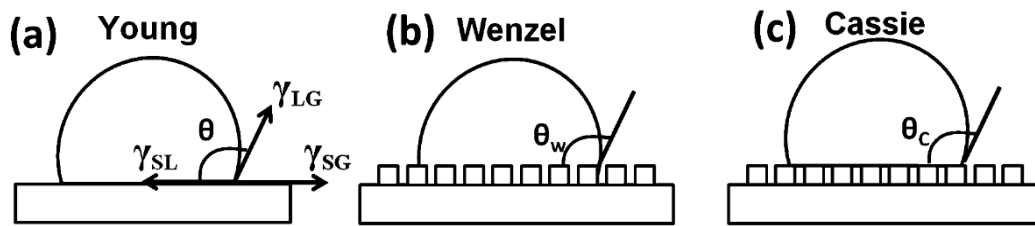


Figura 1.4. Modelli di bagnabilità superficiale a confronto.

Come i modelli precedenti, tuttavia, la teoria di Cassie-Baxter non tiene conto di eventuali cavità che sono riempite dalla goccia di liquido, in quanto assume che la goccia non riempia nessuna delle fessure presenti.

L'eterogeneità chimica della superficie di contatto è quindi un requisito fondamentale per la determinazione dell'angolo di contatto. Tuttavia, è particolarmente complesso ottenere una superficie microscopicamente omogenea. Oltretutto, la forma della goccia spesso non è riproducibile e dipende fortemente dalle condizioni di deposito, oltre che dalle condizioni di umidità dell'ambiente circostante. L'angolo di contatto potrà quindi anche variare di 20° o più e quindi la sua misura risulta meno utile per una stima della bagnabilità della superficie ⁽⁶⁾. E' quindi necessario introdurre gli angoli di avanzamento θ_A , recessione θ_R ed isteresi θ_H che dipendono fortemente dalla chimica superficiale e dalla topografia del substrato, e non sono grandezze metastabili come l'angolo di contatto statico di cui si è discusso finora. L'angolo di contatto statico è, quindi, meno significativo sperimentalmente rispetto a queste grandezze, e si può definire un angolo di contatto effettivo compreso tra i valori di θ_A e θ_R .

Si può notare che, all'aumentare delle dimensioni della goccia di liquido, si arriverà ad un momento in cui l'angolo di contatto raggiungerà un valore massimo, un *plateaux*, che corrisponde all'angolo d'avanzamento. Viceversa, quando si raggiungerà un valore di angolo che si manterrà costante durante il ritiro della goccia stessa, si definirà un angolo di recessione. L'angolo di isteresi, invece, corrisponde alla differenza tra questi due angoli ed è

oltremodo utile per definire la qualità del coating: spesso, infatti, variazioni elevate di angolo di isteresi indicano che la superficie del film è rovinata o il substrato presenta scabrosità superficiali.

1.3 Rivestimenti biomimetici per la condensazione d'acqua

Da ormai qualche decennio, a causa della crescente popolazione mondiale e dei cambiamenti climatici, si stanno sviluppando nuovi metodi e nuove tecnologie in grado di fornire una fonte alternativa di acqua potabile, bene primario di questo pianeta. Uno dei sistemi più studiati è senz'altro quello per la cattura dell'acqua presente nell'atmosfera e che troverebbe quindi larga applicazione soprattutto nelle zone più aride del pianeta come il deserto Africano o alcune zone del Cile. In questo contesto, è stato recentemente oggetto di molte ricerche lo studio di un particolare coleottero che vive nel deserto del Namib, ovvero lo *Stenocara gracilipes*. Questo insetto, infatti, è in grado di catturare l'acqua dalle correnti provenienti dall'oceano grazie ad una particolare morfologia del suo esoscheletro, caratterizzato dalla presenza di zone idrofiliche e idrofobiche alternate tra loro.

L'esoscheletro è composto da numerosissime protuberanze che fungono da siti di nucleazione delle goccioline d'acqua, distribuite uniformemente su un fondo ceroso e quindi fortemente idrofobico. Nelle fasi successive alla nucleazione, le goccioline iniziano a crescere e coalescere fino a quando, raggiunta una certa dimensione, scivolano via lungo il fondo idrofobico per azione del proprio peso, giungendo così alla bocca dell'insetto, che se ne nutre.

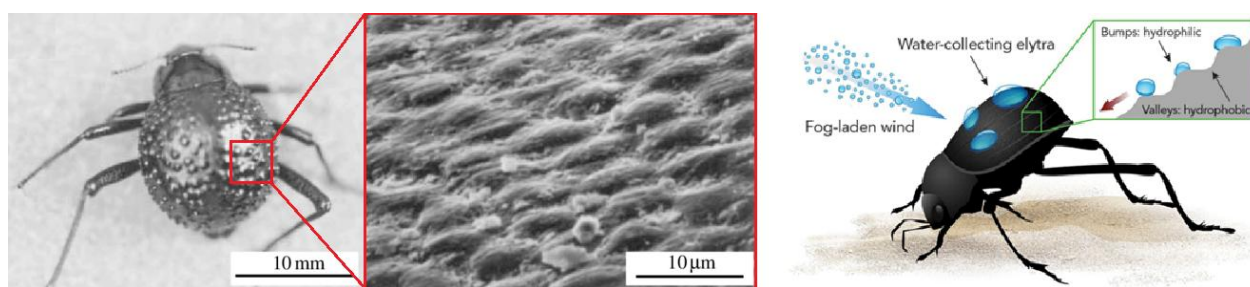


Figura 1.5. Immagine SEM dell'esoscheletro del *Stenocara gracilipes* (sinistra) e meccanismo di cattura dell'acqua (destra).

Questa particolare caratteristica dello *Stenocara gracilipes* ha ispirato molte ricerche sulla realizzazione di superfici idrofiliche/idrofobiche capaci di catturare ed immagazzinare l'acqua presente nell'atmosfera. Il tentativo di replicare e ingegnerizzare un fenomeno naturale prende il nome di biomimetica, e attualmente sono innumerevoli gli studi svolti in questo campo di ricerca.

Anche in questo lavoro di tesi, si è cercato di realizzare un rivestimento a doppio strato idrofilico/idrofobico utilizzando la tecnica sol-gel per la fabbricazione dei singoli rivestimenti.

Per ricreare il pattern di zone idrofiliche, è stato fatto *dewettare* il secondo film (idrofilico) sopra il primo (idrofobico), ottenendo una distribuzione di goccioline su tutta la superficie. Il *dewetting*, infatti, è un fenomeno spontaneo che avviene quando un film molto sottile, depositato sopra una superficie che ha una scarsa bagnabilità, si disgrega lasciando la maggior parte della superficie del substrato non ricoperta. Questo comportamento è causato dal crescente valore della tensione superficiale che si instaura all'interfaccia solido-liquido. Esiste una formula che permette di determinare la propensione di un liquido a bagnare o meno la superficie con cui è a contatto, essa è così definita:

$$S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{GL} \quad [5]$$

dove S viene detto *coefficiente di spandimento* mentre γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{GL} sono rispettivamente le tensioni superficiali dell'interfaccia solido-gas, solido-liquido e gas-liquido. Con $S > 0$ il liquido bagna completamente la superficie con cui è a contatto, mentre per valori di $S < 0$ il liquido bagna solo parzialmente la superficie e tende quindi a *dewettare* su di essa.

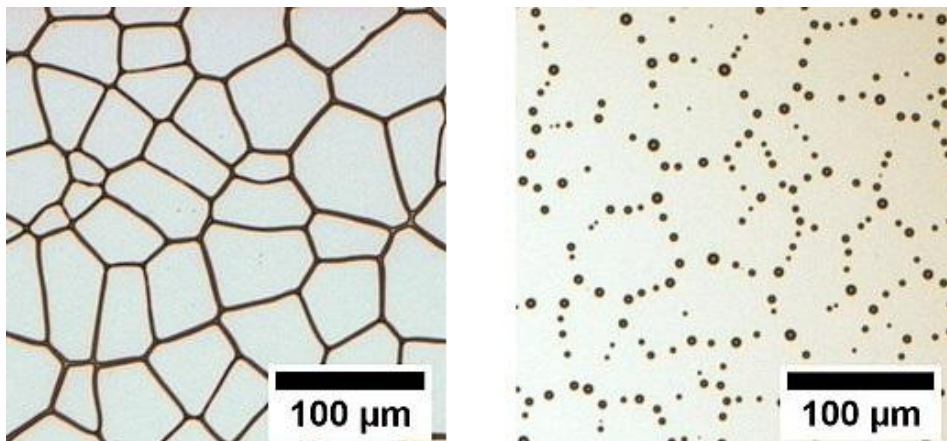


Figura 1.6. Diverse tipologie di dewetting con formazione di “fiumi” (sinistra) e goccioline (destra)

1.4 Processo sol-gel

Il processo sol-gel è una tecnica di sintesi spesso utilizzata per la preparazione di materiali a base di ossidi inorganici con cui, tramite la scelta dei precursori e dei parametri di processo, è possibile ottenere un ampio range di caratteristiche meccaniche, chimiche e morfologiche.

Questo processo consiste nella realizzazione di una soluzione colloidale (sol) in cui i monomeri presenti vengono spinti a reagire tra di loro tramite reazioni di idrolisi e condensazione per formare un gel, ovvero un reticolo solido e continuo immerso in una fase liquida, da cui è poi possibile estrarre la parte liquida attraverso trattamenti termici o di altra natura.

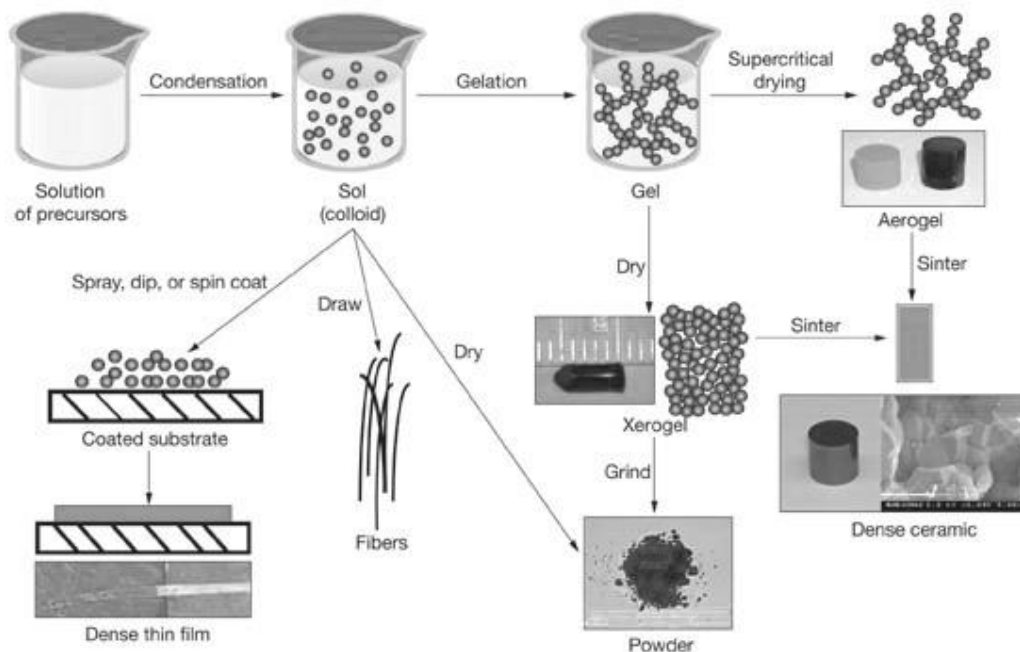


Figura 1.7. Schema del processo sol-gel

Un colloide è in genere una sospensione di particelle di dimensioni trascurabili (da 1 nm fino a 1000 nm) in cui le forze gravitazionali sono trascurabili rispetto alle forze di attrazione a corto raggio, ovvero le forze di Van der Waals e cariche superficiali⁽⁷⁾.

Nel processo sol-gel i precursori, ossia le molecole di partenza, sono generalmente sali di metalli o composti organometallici che sono funzionalizzati da leganti di dimensioni variabili. Nella classe degli organometallici sono compresi anche gli alcossidi di silicio, che sono i materiali di partenza utilizzati per la sintesi in esame. Gli alcossidi di silicio possiedono una struttura generale, $\text{Si}(\text{OR})_4$ dove R è il gruppo funzionale organico variabile a seconda dell'alcossido in questione; questi composti vengono spesso utilizzati non solo perché la loro chimica è ben nota sin dai primi decenni del 1800, ma anche perché reagiscono facilmente con l'acqua nella cosiddetta reazione di idrolisi. Inoltre, il basso costo di questi precursori permette un'elevata riproducibilità del processo anche su applicazioni di larga scala.

1.4.1 Idrolisi e condensazione

I precursori una volta disciolti in una soluzione contenente acqua e/o alcool reagiscono tramite reazioni di idrolisi e condensazione formando in principio piccole molecole come dimeri e trimeri per poi ingrandirsi sempre di più fino ad ottenere una vera e propria polimerizzazione. A seconda dell'ambiente presente in soluzione è possibile avere differenti tipologie di reazioni che influenzano le caratteristiche strutturali del polimero finale.

In ambiente acido i monomeri $\text{Si}(\text{OR})_4$ sono facilmente idrolizzati, ma la reazione dei rimanenti gruppi OR non idrolizzati è via via sempre più lenta. Di conseguenza le reazioni di condensazione avvengono contemporaneamente alle reazioni di idrolisi e sono responsabili dell'accrescimento delle particelle di polimero nel sol mediante il processo di Ostwald ripening, ovvero un ingrossamento delle particelle più grandi di materiale a discapito di quelle più piccole. L'aumento del numero delle reazioni di condensazione a discapito delle reazioni di idrolisi porta alla formazione delle catene polimeriche con struttura diversa a seconda del catalizzatore utilizzato.

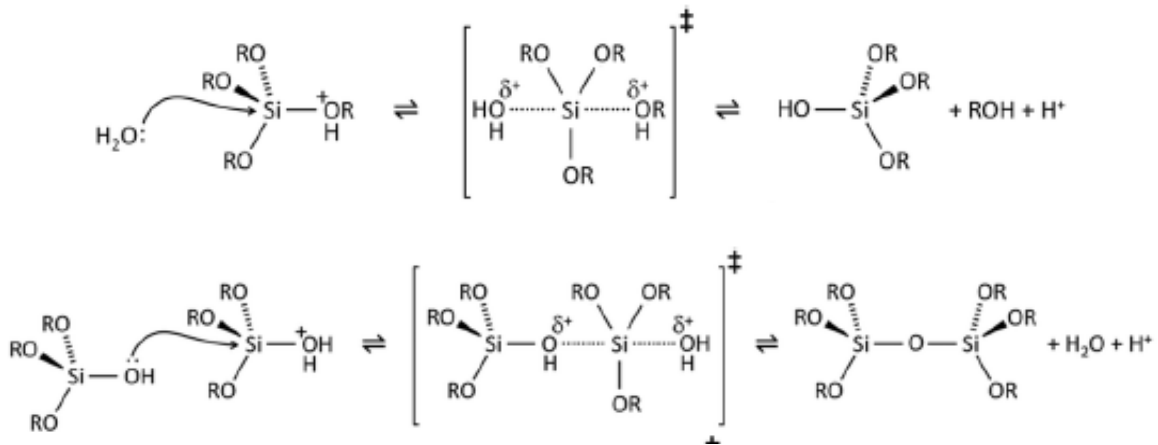


Figura 1.8. Reazione di idrolisi (sopra) e condensazione (sotto) in ambiente acido.

In ambiente basico invece le reazioni di idrolisi arrivano a completamento prima che inizino quelle di condensazione in quanto la sostituzione dei gruppi $-\text{OR}$ del silicio con gruppi $-\text{OH}$ permette la diminuzione dell'ingombro sterico e quindi un attacco al silicio più agevolato. Successivamente le reazioni di condensazione portano ad un aumento delle dimensioni delle catene del polimero.

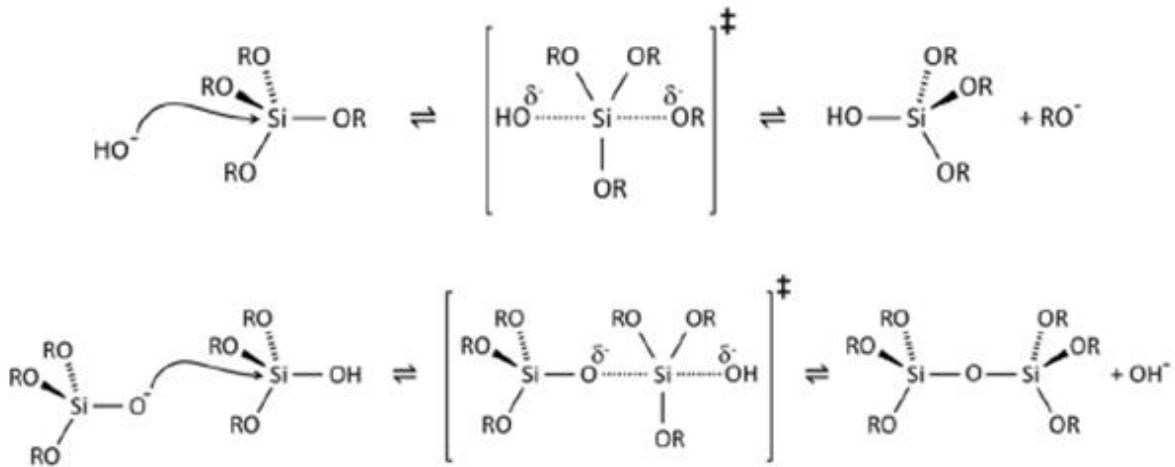


Figura 1.9. Reazione di idrolisi (sopra) e condensazione (sotto) in ambiente basico.

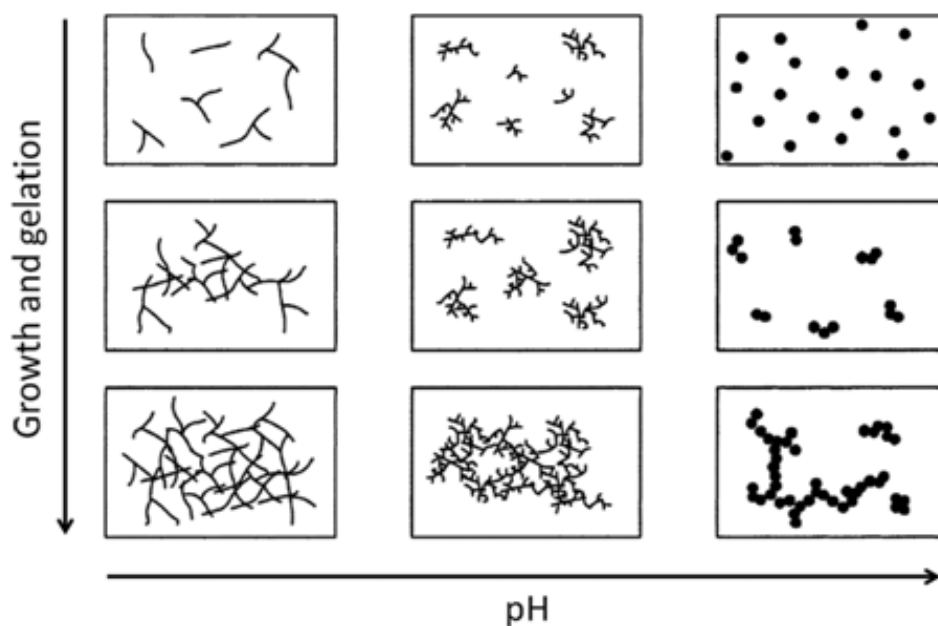


Figura 1.10. Effetto del pH sulla struttura del polimero finale

In Figura 1.10 si può osservare l'effetto del pH sulla struttura del polimero finale. Per valori bassi di pH infatti, si ha la formazione di un network aperto con molte ramificazioni, al contrario di ciò che avviene ad alti pH, in cui si formano strutture più sferiche.

1.4.2 Aging

Una volta ottenuto il gel si entra nella fase dell'invecchiamento, detta anche *aging*, in cui continuano ad avvenire le reazioni di idrolisi e condensazione con conseguente variazione nella sua struttura e nelle sue proprietà. Le reazioni di condensazione possono continuare per un lungo periodo di tempo e possono portare quindi all'indurimento del materiale e perdita di fluidità. In questa fase assistiamo a due meccanismi: uno è la dissoluzione di silice dalla superficie di particelle e precipitazione sul collo fra due particelle, mentre l'altro è la dissoluzione di piccole particelle e precipitazione in particelle più grandi (Ostwald ripening).

Queste due meccaniche benché operino contemporaneamente non hanno la medesima velocità. La prima ha una cinetica molto elevata durante i primi istanti dell'*aging* ma poi rallenta nel tempo. La seconda, invece, è lenta all'inizio, in quanto le particelle presenti hanno una dimensione simile, ma più avanza il tempo più le particelle con dimensione maggiore si accrescono a discapito di quelle più piccole.

La forza trainante di questo processo è la riduzione dell'area superficiale che agisce attraverso la differente solubilità delle particelle con raggio di curvatura diverso. In particolare, le zone con superfici concave hanno una solubilità molto minore delle zone piatte o convesse.

Pertanto si avrà un trasporto di materia dalla superficie delle particelle alle zone di interconnessione che hanno una superficie concava. Dal punto di vista matematico si può esprimere questo concetto attraverso l'equazione di Kelvin:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad [6]$$

dove p è la pressione su una superficie sferica, p_0 è la tensione di vapore su una superficie piana, γ è la tensione superficiale, V_m è il volume molare del solido, T la temperatura e r il raggio di curvatura della particella.

1.4.3 Drying

Successivamente, ha luogo la fase di essiccamento o *drying*, in cui si elimina completamente il solvente dai pori. Questa è un'operazione piuttosto delicata in quanto si possono sviluppare dei forti stress capillari che possono portare alla rottura del reticolo e ad un collasso del materiale.

Quest'azione va quindi fatta con cautela, soprattutto negli oggetti di tipo bulk in quanto è facile ottenere una densificazione non voluta del manufatto. Per quanto riguarda invece campioni più sottili, come ad esempio dei film, questi rischi (seppur sempre presenti) sono molto minori.

È possibile favorire l'essiccamento attraverso due vie: la prima prevede di scambiare il solvente, generalmente acqua, con un altro più volatile, in modo da ridurre le forze capillari. La seconda consiste invece di operare in condizioni supercritiche, ovvero temperature e pressioni elevate, in modo da eliminare l'interfaccia solido-liquido azzerando le forze capillari.

1.4.4 Firing

Successivamente all'essiccamento, è necessario un trattamento termico del campione, o *firing*, per favorire ulteriormente la policondensazione ed aumentare le proprietà meccaniche del coating, così come la sua stabilità strutturale con eliminazione della parte organica indesiderata rimasta (eventuale solvente), permettendo il *sintering* finale e la densificazione.

Fondamentale in questo lavoro di tesi è stato lo studio e l'ottimizzazione del trattamento termico, per evitare rotture del film o formazione di cricche superficiali che possono compromettere l'integrità del coating e quindi il suo corretto impiego.

Capitolo 2

MATERIALI E METODI

In questo capitolo verranno descritte le procedure ed i materiali utilizzati per le sintesi delle soluzioni sol gel nonché le tecniche di caratterizzazione dei vari campioni.

2.1 Materiali per le sintesi sol gel

Le soluzioni sol gel sintetizzate in questo lavoro di tesi prevedono l'uso di alcuni alcossidi con gruppi funzionali idrofobici che non prendono parte alla formazione del reticolo di silice, risultando responsabili del carattere idrofobico del coating.

I precursori utilizzati in questo lavoro di tesi sono il *tetraetilortosilicato* (TEOS, 98%, Sigma-Aldrich), il *metiltrietossisilano* (MTES, 90%, Sigma-Aldrich) e l'*ottiltrietossisilano* (OTES, 97%, Sigma-Aldrich) mentre i solventi utilizzati sono stati acqua distillata e etanolo ($\geq 99,8\%$, Fluka). Inoltre è stato utilizzato acido cloridrico 1 M (diluito partendo da HCl concentrato, Sigma-Aldrich) come catalizzatore che, abbassando il pH della soluzione, permette di ottenere un network di tipo aperto in cui le ramificazioni sono perlopiù lineari.

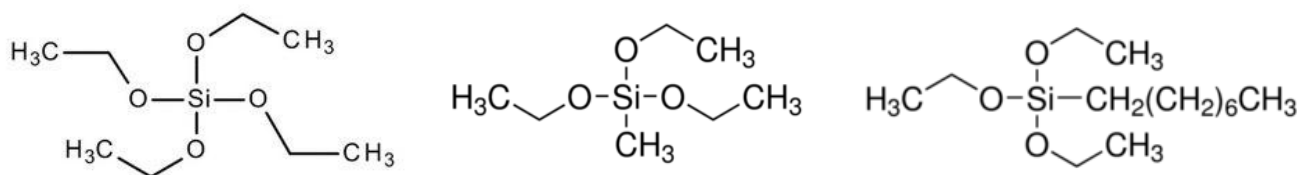


Figura 2.1. Formule di struttura del TEOS (a sinistra), MTES (al centro) e dell'OTES (a destra).

Il TEOS è un alcossido composto da un atomo di silicio centrale a cui sono legati 4 gruppi etossidi ed è uno dei più utilizzati e studiati precursori per sintesi sol-gel. L'MTES e l'OTES invece, come si può vedere dalla figura, sono alcossidi nei quali uno dei 4 gruppi etossidi del TEOS è stato sostituito rispettivamente con un gruppo metile ed un gruppo otile. Tale gruppo organico, legato direttamente all'atomo di Silicio, non viene idrolizzato durante la sintesi e resta perciò presente nel film finale (se non trattato termicamente a temperature che ne determinano la degradazione), modificandone la bagnabilità. È stato infatti dimostrato da diversi studi che l'aumento dell'ingombro sterico associato al silicio sia responsabile di una

variazione di bagnabilità, in particolare l'aggiunta di gruppi funzionali idrofobici via via sempre più ingombranti porta ad angoli di contatto più elevati (⁸).

2.1.1 Sintesi O_xT_y

Per quanto riguarda il rivestimento per la condensazione a gocce di vapor saturo si è optato per una soluzione contenente TEOS e OTES come precursori in quanto, dopo un'accurata ricerca bibliografica, è stato osservato come questi siano stati utilizzati in diversi articoli scientifici ottenendo risultati alquanto promettenti(^{9,10,11}).

Le sintesi sono state fatte calcolando i volumi dei vari reagenti secondo i seguenti rapporti molari: (TEOS + OTES) : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 2 : 2 : 0.01 e ripartendo tra di loro le moli dei precursori in modo tale da analizzare diverse percentuali di OTES, che variano da un minimo del 10% (O1T9) fino ad un massimo del 50% (O5T5). Questo procedimento prevede una diluizione dopo 30 minuti per ottenere una concentrazione finale di silice all'interno della soluzione di 1,3 mol/L.

Tabella 2.1. Volumi dei reagenti per la sintesi delle soluzioni O_xT_y

	O1T9	O2T8	O3T7	O4T6	O5T5
EtOH (mL)	3,66	3,66	3,66	3,66	3,66
TEOS (mL)	6,30	5,60	4,90	4,20	3,55
OTES (mL)	0,98	1,97	2,95	3,94	4,92
H₂O (mL)	0,826	0,826	0,826	0,826	0,826
HCl (mL)	0,314	0,314	0,314	0,314	0,314
Diluizione dopo 30 minuti:					
EtOH (mL)	12,04	11,75	11,47	11,18	10,85

Il tempo di aging che intercorre tra la sintesi e la deposizione è di 4 ore, di cui le prime 2 sotto l'azione di uno stirring magnetico. Questo periodo di tempo è necessario per consentire una corretta cinetica di reazione e per permettere la formazione di un network con lunghe ramificazioni. Infine, prima della deposizione, la soluzione viene filtrata con filtro avente diametro dei pori pari a 0,2 µm.

2.1.2 Sintesi M5T5 e T_x

Per la realizzazione del rivestimento biomimetico è stato preso come modello lo studio condotto da Colusso *et al.* ⁽¹⁾ presso l'Università di Sydney. Il rivestimento in esame è in realtà composto da due strati, uno idrofobico e uno idrofilico, e di conseguenza per la sua realizzazione sono necessarie due diverse fasi di sintesi e di deposizione.

In particolare, la sintesi corrispondente al primo film idrofobico, denominata M5T5, è stata mantenuta inalterata e i volumi dei reagenti sono stati calcolati secondo i seguenti rapporti molari: (TEOS + MTES) : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 2 : 4 : 0.01. Anche in questa sintesi si effettua una diluizione dopo 30 minuti per ottenere una concentrazione finale di silice all'interno della soluzione di 1,3 mol/L.

Per la realizzazione del secondo film idrofilico, invece, sono state testate composizioni che danno concentrazioni molari finali di silice diverse rispetto allo studio originale, pur adottando i medesimi rapporti molari tra i reagenti, che sono: TEOS : H₂O : HCl = 1 : 4 : 0.01. Le sintesi studiate in questo lavoro sono state tali da ottenere concentrazioni molari finali di silice nella soluzione pari a 0,75 – 1,3 – 1,5 e 2,0 mol/L.

Tabella 2.2. Volumi dei reagenti per la sintesi delle soluzioni M5T5 e T_x

	M5T5	T0,75	T1,3	T1,5	T2,0
EtOH (mL)	0,524	1,94	1,54	1,40	1,02
TEOS (mL)	0,5	0,420	0,726	0,837	1,12
MTES (mL)	0,447	—	—	—	—
H₂O (mL)	0,278	0,12	0,20	0,23	0,31
HCl (mL)	0,045	0,019	0,033	0,038	0,05
Diluizione dopo 30 minuti:					
EtOH (mL)	1,688	—	—	—	—

Il tempo di aging relativo alla soluzioni M5T5 e T_x è pari rispettivamente a 30 minuti e 24 ore. Inoltre, prima della deposizione, le soluzioni sono state filtrate con un filtro avente diametro dei pori di 0,2 μm.

2.2 Preparazione campioni

Prima di effettuare la deposizione del rivestimento è necessario trattare la superficie del campione con una serie di procedimenti al fine di pulirla da qualsiasi impurità e ridurre la rugosità.

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati due tipi di substrati: substrati di silicio per effettuare i test preliminari e substrati di alluminio della serie 1000 (contenuto in peso di alluminio $\geq 99\%$) per simulare meglio una possibile applicazione industriale. I campioni di silicio hanno forma rettangolare, con lunghezza dei lati pari a 1,5 e 3 cm. I campioni di alluminio invece, di forma quadrata, esistono in due grandezze: quelli utilizzati comunemente hanno lati di 2 cm mentre quelli per i test in impianto hanno lati di 4 cm.

I campioni di silicio presentano una superficie già completamente liscia e necessitano quindi solo di essere puliti. Per quelli in alluminio invece è necessario eseguire un'operazione, denominata lappatura, che permette tramite una serie di passaggi di levigare la superficie abbassandone quindi la rugosità. In questo lavoro è stata utilizzata una carta abrasiva con grana da 1200 e successivamente per la lucidatura sono stati usati dei panni apposti su cui venivano spruzzate delle soluzioni contenenti nanoparticelle di diamante del diametro rispettivamente di 6 e 1 μm .

Per quanto riguarda la pulizia dei campioni il procedimento adottato prevede che essi vengano inizialmente lavati con acqua e sapone, successivamente fatti sonicare in etanolo e in acetone per 2 minuti ciascuno, terminando infine il procedimento all'interno del *plasma cleaner* per altri 2 minuti.

Al termine di questi passaggi i campioni possono essere utilizzati per la deposizione del rivestimento.

2.3 Deposizione film mediante dip coating

Il *dip coating* è una tecnica di deposizione estremamente semplice ed economica che consiste nell'immergere il substrato all'interno della soluzione colloidale in posizione verticale, per poi estrarlo a velocità costante. In questo processo si ha quindi la formazione del film su entrambi i lati del substrato, il cui spessore finale è condizionato da numerosi fattori, tra cui il più rilevante è la velocità di estrazione del campione.

La prima operazione consiste nell'immersione del substrato nella soluzione. Successivamente si mantiene il campione all'interno della soluzione per un breve tempo al fine di eliminare eventuali turbolenze locali della soluzione in prossimità del substrato e permettere una corretta adesione del materiale su di esso. L'ultima fase è quella in cui si ha l'estrazione del

campione con contemporanea evaporazione del solvente, ed è tra tutte la fase più importante in quanto la velocità di estrazione, che deve essere costante, è il principale parametro che determina lo spessore del film.

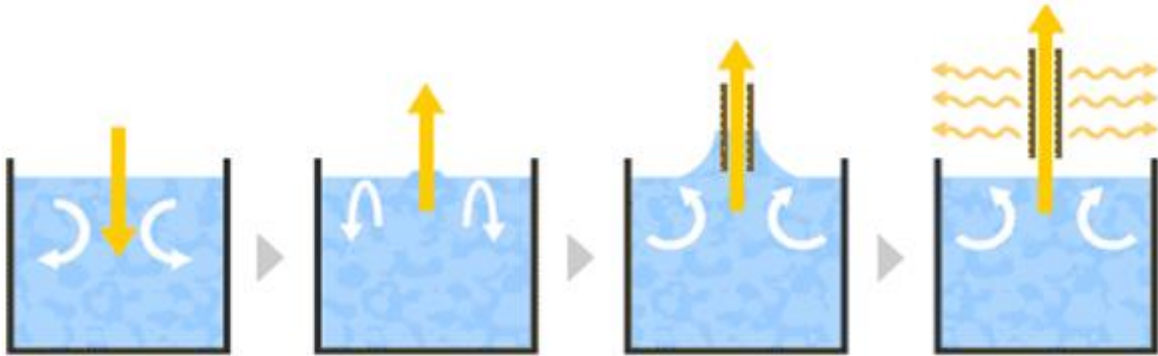


Figura 2.2. Fasi principali del dip coating

Oltre alla velocità di estrazione ci sono alcuni altri aspetti che influenzano lo spessore del film: la viscosità e la densità della soluzione, e anche la tensione superficiale liquido-vapore.

Possiamo ritrovare tutti questi termini in un'espressione, nota come legge di Landau-Levich [6] e valida in sistemi a regime newtoniano, che permette di calcolare lo spessore del film:

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

dove h è lo spessore del film, η e ρ sono rispettivamente la viscosità e la densità della soluzione, U_0 è la velocità di estrazione, γ_{LV} è la tensione superficiale liquido-vapore e g è l'accelerazione di gravità. Si può notare che all'aumentare della velocità di estrazione, mantenendo costanti le altre grandezze in gioco, lo spessore del coating aumenta.

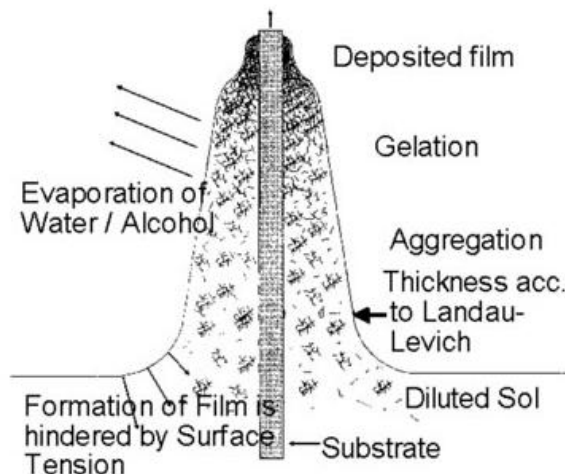


Figura 2.3. Particolare della fase di estrazione del substrato

In realtà anche il controllo dell'atmosfera in fase di estrazione può rivelarsi fondamentale. Infatti, valori di umidità troppo elevate potrebbero influenzare negativamente la fase di evaporazione del solvente, oppure la presenza di eventuali flussi d'aria potrebbero creare differenze di spessore locale del coating, aumentandone così la sua disomogeneità.

Nel presente lavoro, per quanto riguarda i rivestimenti realizzati con OTES, è stato utilizzato un dip coater situato all'interno di una camera con chiusura ermetica. Il controllo dell'atmosfera all'interno della camera ha permesso di migliorare la riproducibilità dei diversi coating, che risultavano meno omogenei nelle giornate più umide. In particolare, è stato visto sperimentalmente che mantenendo un valore di umidità relativa sotto il 40% si ottenevano dei film qualitativamente migliori. Le velocità di estrazione testate, controllate tramite un apposito software installato nel computer, sono state di 2,5 - 5 - 7,5 e 10 cm/min e venivano selezionate in base alla composizione della soluzione e allo spessore del film richiesto.

2.4 Deposizione film mediante spin coating

Un'altra tecnica di deposizione molto conosciuta è quella dello *spin coating*, nella quale si sfrutta l'azione della forza centrifuga per creare dei film molto sottili ed omogenei. Questa tecnica, seppur molto conosciuta e studiata, è decisamente meno diffusa in ambito industriale in quanto, dato il principio di funzionamento, è chiaro che si possano utilizzare solo campioni aventi superfici piane e dimensioni piuttosto contenute.

Per prima cosa il campione viene posizionato sulla piattaforma dello *spin coater* per permettere il fissaggio su di essa tramite l'azione di una pompa da vuoto agente sulla faccia inferiore. Successivamente, utilizzando una pipetta, è possibile depositare la soluzione sulla faccia superiore del substrato in modo che ne ricopra l'intera superficie. A questo punto il motore dello strumento metterà in rotazione il substrato, eliminando così la maggior parte del liquido che verrà espulso lateralmente per azione della forza centrifuga, riducendo notevolmente lo spessore del film. Al termine di questa fase avviene, infine, l'evaporazione del solvente, fenomeno di fatto già presente anche durante le fasi precedenti, che comporta anch'essa un'ulteriore riduzione dello spessore.

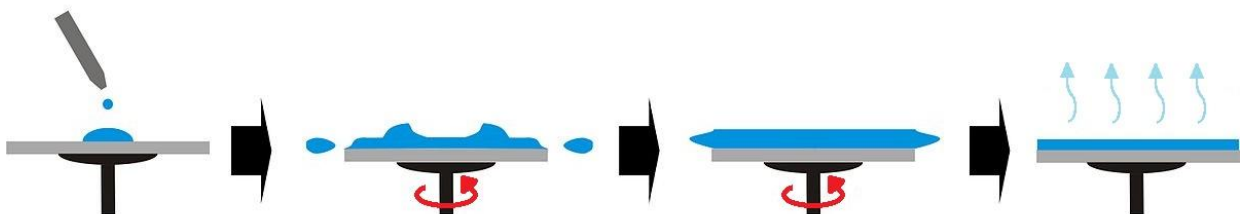


Figura 2.4. *Fasi principali dello spin coating*

Da un punto di vista matematico, è possibile fare una stima dello spessore del film attraverso il modello ideato nel 1958 da Emslie, Bonner e Peck ⁽¹²⁾. In questa teoria, applicabile solo nel caso di fluidi Newtoniani, viene trascurato l'effetto della variazione di spessore dovuta all'evaporazione del solvente. L'equazione, se si considera lo spessore finale del film uniforme, diventa:

$$h = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2}{3\eta}h_0^2t\right)^{\frac{1}{2}}} \quad [7]$$

dove h è lo spessore finale del film, h_0 lo spessore iniziale, ω la velocità angolare, η e ρ rispettivamente la viscosità e la densità del fluido e t è il tempo in cui si fa ruotare il substrato. Si può quindi notare che all'aumentare della velocità si ha riduzione dello spessore del film.

In questo lavoro di tesi lo spin coating è stato utilizzato per la fabbricazione del rivestimento biomimetico, depositando quindi con questa tecnica sia la soluzione per la realizzazione del primo strato idrofobico che quella per il secondo idrofilico, con velocità di rotazione in entrambi i casi pari a 3000 rpm (giri al minuto) per 30 secondi.

2.4.1 Formazione di pattern idrofilici mediante dewetting

Come è stato detto, questo rivestimento è caratterizzato dalla presenza di numerosissime zone idrofiliche isolate che formano un vero e proprio pattern, situate sopra il rivestimento idrofobico.

Il fenomeno che ha luogo sul secondo film, e che permette la formazione del pattern di goccioline, prende il nome di *dewetting*. Il *dewetting* è un fenomeno spontaneo che avviene quando un film molto sottile, depositato sopra una superficie con scarsa bagnabilità, si disgrega lasciando la maggior parte della superficie del substrato non ricoperta. Il motivo di tale comportamento è dovuto alla crescente tensione superficiale che si instaura all'interfaccia solido-liquido

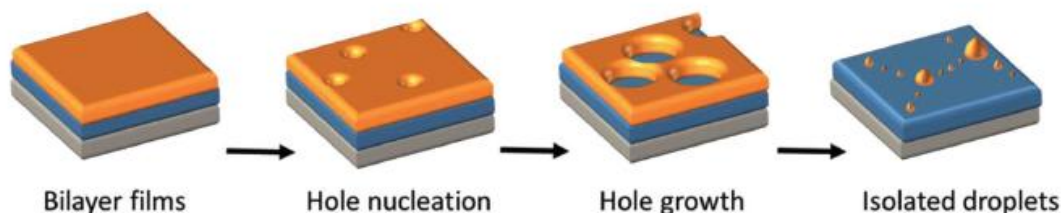


Figura 2.5. Principali fasi nel fenomeno di dewetting

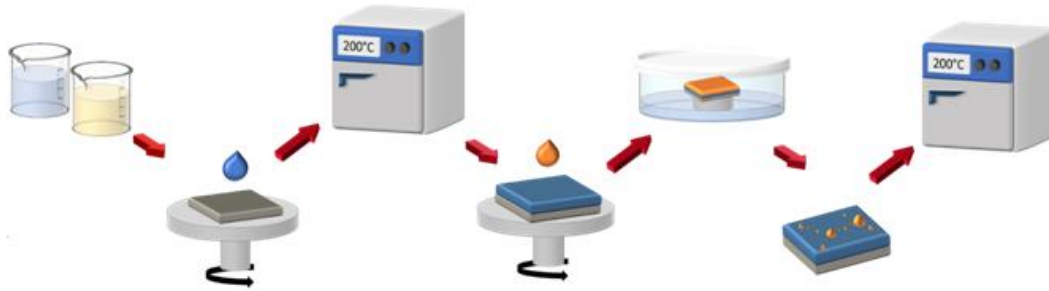


Figura 2.6. Schema dei passaggi nella fabbricazione del rivestimento biomimetico

Nel caso in esame il campione su cui è stata appena depositata la soluzione T_x viene posto all'interno di un ambiente chiuso contenente vapor saturo del solvente, cioè etanolo, che induce il *dewetting* del film fino alla formazione di una moltitudine di goccioline isolate tra di loro. In Figura 2.5 viene mostrata l'evoluzione temporale del fenomeno sopracitato. La procedura per la realizzazione di questo tipo di rivestimento è molto elaborata e composta da diversi passaggi, di cui si fornisce una breve descrizione:

- Si effettua la sintesi della soluzione M5T5 e la si lascia invecchiare per 30 minuti;
- Si deposita il primo film (M5T5) ad una velocità di 3000 rpm per 30 secondi;
- Si lascia riposare il film per 24 ore e successivamente si effettua un trattamento termico a 200°C per 4 ore;
- Si effettua la sintesi della soluzione T_x e la si lascia invecchiare per 24 ore;
- Si deposita il secondo film (T_x) ad una velocità di 3000 rpm per 30 secondi per poi inserirlo subito dopo in un ambiente con un'atmosfera di vapor saturo di etanolo per indurre il dewetting;
- Si lascia riposare il film per 24 ore e successivamente si effettua un trattamento termico a 200°C per 2 ore.

Per poter lavorare in un'atmosfera di vapor saturo di etanolo è stato utilizzato un contenitore cilindrico riempito di etanolo per circa la metà del volume, come mostrato in Figura 2.7. Il campione veniva quindi riposto su un supporto e lasciato nell'ambiente per circa 1 minuto, al

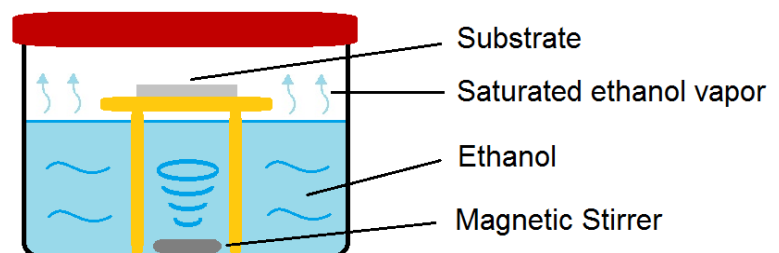


Figura 2.7. Foto del contenitore utilizzato (sinistra) e riproduzione delle sue varie componenti (a destra).

termine del quale era avvenuto un completo dewetting del film appena depositato. Inoltre, si faceva uso di un agitatore magnetico che ha permesso di velocizzare il processo di evaporazione del solvente.

2.5 Trattamento termico

Il trattamento termico è l'ultimo passaggio nel processo di realizzazione dei rivestimenti studiati e serve principalmente per eliminare residui organici e densificare il film, migliorando così la sua stabilità strutturale e le sue proprietà meccaniche.

Per la fabbricazione dei rivestimenti biomimetici, i trattamenti termici effettuati si sono basati, così come per le sintesi, sullo studio di Colusso *et al.* (¹). In questo protocollo i campioni vengono messi in forno solo 24 ore dopo la deposizione. Questo permette una graduale evaporazione del solvente che, se avvenisse troppo rapidamente, potrebbe causare una rottura del film a causa degli stress termici. I trattamenti termici sono condotti, per entrambi gli strati, alla temperatura di 200°C e con un rampa di riscaldamento pari a 10°C/min. Ciò che varia è la durata del trattamento, che è di 4 ore nel caso del primo strato, mentre è di 2 ore nel caso del secondo.

Nel caso dei rivestimenti idrofobici O_xT_y inizialmente sono state testate temperature di trattamento crescenti per studiarne gli effetti sul film. Si è così osservato che temperature superiori ai 200°C rischiavano di degradare il film che, come mostrato in uno studio sullo stesso tipo di rivestimento, perde il suo carattere idrofobico alla temperatura di 259°C (⁹). Il trattamento è stato quindi fissato ad una temperatura di 200°C per la durata di 2 ore, effettuato dopo 24 ore dalla deposizione e con una rampa di riscaldamento pari a 10°C/min.

2.6 Tecniche di caratterizzazione

In questa sezione vengono presentate le varie tecniche di caratterizzazione utilizzate per l'analisi dei rivestimenti realizzati. Queste tecniche servono per fornire un quadro completo delle diverse proprietà chimico-fisiche del materiale, e vengono qui descritte specificandone la loro funzione :

- Angolo di contatto: studio della bagnabilità
- Ellissometria: calcolo dello spessore
- Microscopio Ottico e SEM: studio della morfologia
- Spettroscopia FT-IR: analisi chimica
- Boiling test in immersione e in sospensione: valutazione della durabilità
- Pencil test: valutazione della resistenza meccanica
- Test nell'impianto di aria umida: valutazione dell'effettiva efficacia del rivestimento per la condensazione a gocce di aria umida

2.6.1 Angoli di contatto

La determinazione degli angoli di contatto, in particolare degli angoli di avanzamento e recessione, è una delle tecniche di caratterizzazione più importanti per studiare la bagnabilità del coating e verificarne quindi l'effettiva idrofobicità.

La misura degli angoli risulta un'operazione molto semplice e veloce, e che non richiede particolare esperienza per essere effettuata correttamente. La strumentazione utilizzata, rappresentata in Figura 2.8, è composta da una fotocamera e una siringa, nonché da un supporto parallelo al terreno dove appoggiare il campione. Inizialmente, si riempie la siringa con acqua distillata e si posiziona il campione sotto di essa; successivamente, una volta iniziata l'acquisizione delle immagini alla fotocamera, si fa manualmente espandere e poi ritirare la goccia in modo molto lento e graduale.

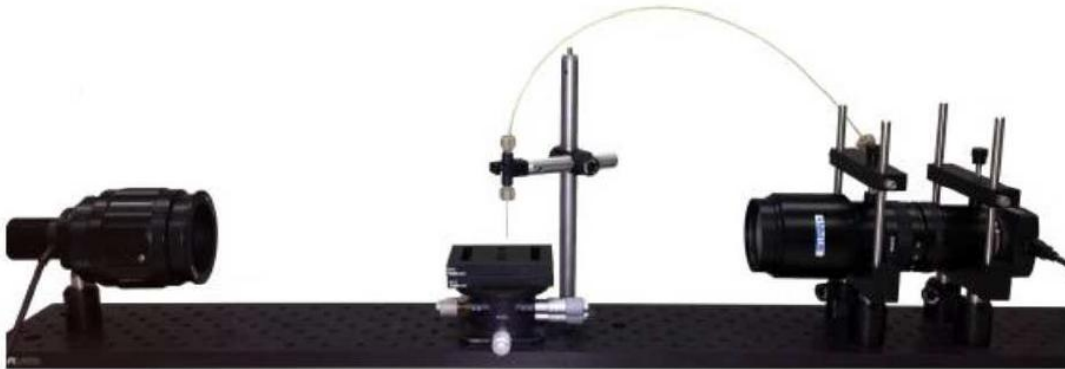


Figura 2.8. *Sistema di misurazione degli angoli di contatto di avanzamento e di recessione.*

Successivamente si procede con l'analisi del video, scegliendo diversi frame nei momenti in cui gli angoli di avanzamento e recessione si stabilizzano, nonostante la variazione delle dimensioni della goccia. Infine, tramite l'utilizzo del software per analisi di immagine *Image Pro-Plus 6.0*, si ottengono facilmente i valori degli angoli e se ne calcola una media.



Figura 2.9. *Esempi di frame analizzati al software di un angolo di avanzamento (sinistra) e recessione (destra) del campione O2T8-2,5.*

2.6.2 Ellissometria

L'ellissometria è una tecnica ottica che, utilizzando luce polarizzata, permette la caratterizzazione di film sottili. In questo elaborato l'ellissometria è stata utilizzata principalmente per calcolare lo spessore dei rivestimenti realizzati, servendosi di un ellissometro V-VASE, mostrato in Figura 2.10. Lo strumento produce un'onda incidente polarizzata linearmente, cioè che propaga in un'unica direzione fissata nel piano, che in seguito all'interazione col rivestimento, cambia polarizzazione, passando ad una polarizzazione ellittica. Lo stato di polarizzazione della luce incidente sul campione può essere separato nelle componenti s e p , dove la componente s oscilla perpendicolarmente al piano di incidenza e parallelamente alla superficie del campione, e la componente p oscilla parallelamente al piano di incidenza (¹⁹). Attraverso queste è possibile ricavare due coefficienti, R_p e R_s , detti coefficienti complessi di Fresnel, che vengono utilizzati per determinare il coefficiente di riflessione ρ mediante la seguente formula:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\psi) * e^{i\Delta} \quad [8]$$

dove ψ rappresenta il rapporto tra le ampiezze della radiazione incidente prima e dopo la riflessione mentre Δ rappresenta la differenza della fase indotta.

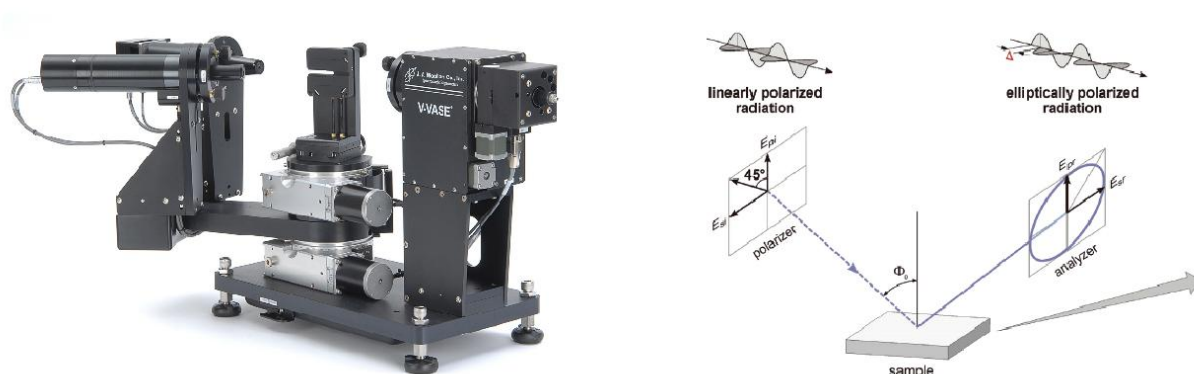


Figura 2.10. Immagine dell'ellissometro utilizzato (sinistra) e schema del suo principio di funzionamento (destra).

All'interno della differenza di fase, quindi, sono contenute le informazioni riguardanti lo spessore del coating, che può essere ricavato mediante fitting non lineare utilizzando il modello di Cauchy, che costituisce un modello a tre parametri da ottenere sperimentalmente mediante fitting e la cui formula è:

$$n_\lambda = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad [9]$$

L'ellissometria permette stime accurate nel caso in cui il rivestimento abbia uno spessore confrontabile con lunghezza d'onda incidente. Tuttavia, questa tecnica risulta poco efficace

nel caso di coating molto rugosi o molto disomogenei: in queste condizioni, infatti, sebbene si possa tenere conto nel fitting di eventuali difetti, l'errore sul calcolo delle grandezze potrebbe rimanere comunque molto elevato. Inoltre, notevoli rugosità superficiali (maggiori del 10%) possono dare problemi in fase di raccolta della radiazione da parte del detector in quanto possono verificarsi problemi di scattering e quindi di luce diffusa che possono alterare le misure.

Nelle analisi effettuate sui rivestimenti, le misure sono state eseguite nel range di lunghezze d'onda che va dai 300 ai 1000 nm, e con una risoluzione pari a 10 nm. Inoltre, queste vengono effettuate a due diverse angolazioni del fascio incidente pari a 65 e 75°.

2.6.3 Microscopio Ottico

Il microscopio ottico è un tipo di microscopio che comunemente utilizza radiazione con lunghezza d'onda nel visibile ed un sistema di lenti per ingrandire regioni molto piccole dei campioni. Questo strumento permette di effettuare in maniera rapida e semplice un'analisi visiva della superficie del campione, analizzando così la qualità del coating o la presenza di eventuali difetti.

La luce viene focalizzata attraverso diversi obiettivi sul piano del campione: fondamentale è la fase di messa a fuoco del fascio per una corretta visione delle immagini del campione, che altrimenti apparirebbero sfocate e sbiadite. Infine, un software collegato al microscopio permette la raccolta delle immagini in formato digitale. In Figura 2.11 è mostrato un microscopio ottico e il suo sistema di funzionamento.

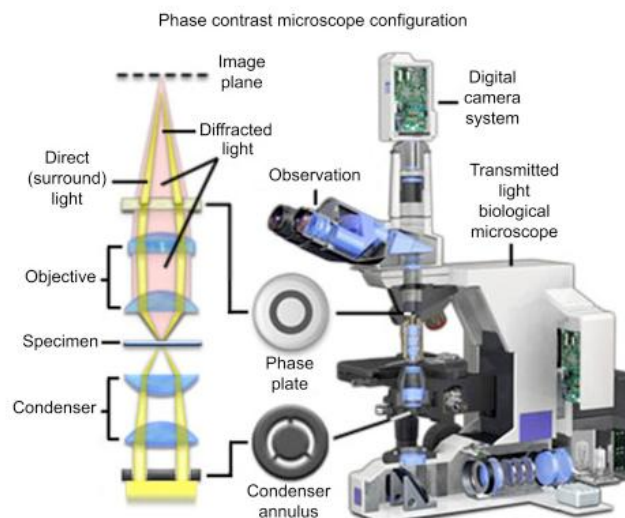


Figura 2.11. Schematizzazione generale del microscopio ottico.

Questa tipologia di microscopi ha un limite nella risoluzione di campioni molto piccoli: questo limite è intrinseco ed è dovuto alla diffrazione stessa, che impedisce quindi la messa a fuoco. Solitamente, infatti, si utilizza una radiazione con lunghezza d'onda di 550 nm, che è nel range del colore verde. Dalla relazione [10] si può calcolare quali sono le dimensioni limite, al di sotto delle quali la diffrazione non permette la focalizzazione del fascio.

$$D = \frac{\lambda}{2NA} \quad [10]$$

dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente e NA è l'apertura numerica della lente, ovvero il range di angoli nel quale il sistema può accettare la radiazione. In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati principalmente lenti ad ingrandimento 5x e 10x, analizzando così parti della superficie dei campioni aventi aree dell'ordine di qualche mm².

2.6.4 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

La microscopia a scansione elettronica è una tecnica che produce immagini mediante scansioni della superficie con un fascio focalizzato di elettroni. Questi interagiscono con gli atomi del campione, producendo diversi segnali che contengono informazioni riguardanti la topografia del campione e la sua composizione. 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, realizzando immagini perfette anche per campioni tridimensionali.

Per utilizzare questa tecnica è necessario arrivare ad un vuoto spinto, nell'ordine di 10⁻⁵mbar, il che implica tempi molto lunghi per effettuare le misure. Inoltre, la sorgente di elettroni del microscopio SEM può essere un filamento di tungsteno, che emette elettroni per effetto termoionico, oppure esaboruro di lantanio (LaB₆).

La raccolta di elettroni secondari, ovvero di elettroni che derivano da regioni superficiali del campione, permette un'osservazione ad alta risoluzione del campione. Il ristretto volume di interazione permette di rilevare anche i più piccoli dettagli della morfologia superficiale, con risoluzione fino a 5 nm. La profondità di campo dell'osservazione con gli elettroni secondari è molto elevata, permettendo di mettere a fuoco superfici fortemente rugose e tridimensionali.

Una serie di campi elettromagnetici aiuta la focalizzazione del fascio sul campione stesso, il che comporta una amplificazione del segnale registrato che si può tradurre in un'immagine. Le energie del fascio di elettroni possono spaziare da 1 kV fino a 30 kV; tuttavia, bisogna prestare attenzione in fase di misura, in quanto fasci troppo intensi possono bruciare il

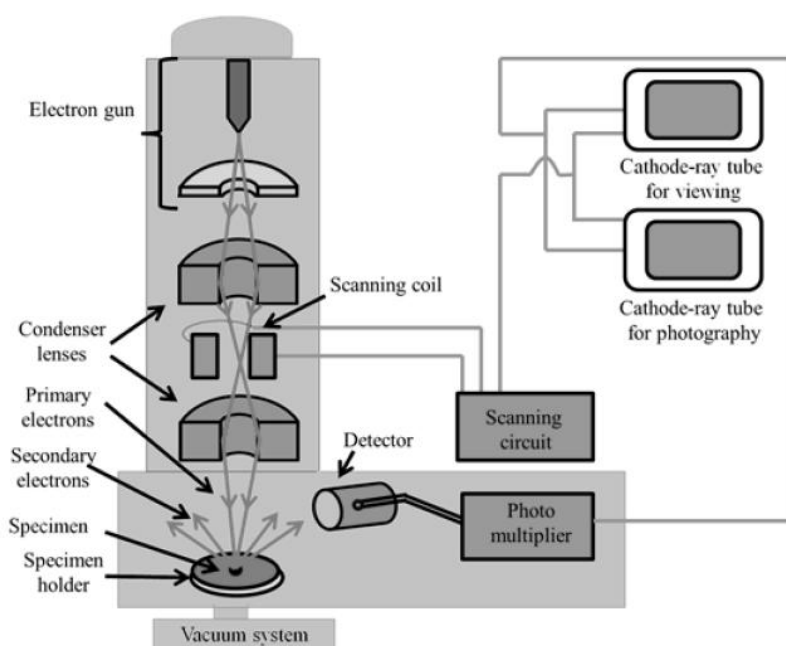


Figura 2.12. Schematizzazione generale del SEM e delle sue componenti.

campione localmente, peggiorando le proprietà conduttive e quindi la qualità della misura che diventa molto rumorosa. Uno schema del funzionamento del SEM e delle sue componenti è mostrato in Figura 2.12.

2.6.5 Spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FT-IR)

La spettroscopia IR a trasformata di Fourier è una tecnica di analisi chimica che permette la determinazione dei legami chimici, individuando i segnali caratteristici di ogni legame che si possono osservare a diverse energie.

La spettroscopia IR è uno strumento avanzato e largamente utilizzato per investigare la struttura chimica di un campione irradiandolo mediante radiazione infrarossa. Questa tecnica rientra nel campo delle spettroscopie ottiche, in quanto l'interazione che comporta la risposta del materiale avviene tra il campo elettrico della radiazione incidente ed il momento di dipolo μ del materiale stesso. La spettroscopia IR vede coinvolti i livelli di energia vibrazionali del materiale: effettivamente, un segnale può essere visto sullo spettro quando l'energia della radiazione incidente è pari alla differenza di energie tra il livello fondamentale vibrazionale della molecola, con numero quantico vibrazionale $v=0$, ed il primo stato eccitato vibrazionale con numero quantico $v=1$. In questa condizione, detta di risonanza, si esplica una transizione che è diretta ed è fondamentale in quanto la differenza Δv tra i numeri quantici è pari a ± 1 . Tuttavia, si possono osservare anche transizioni con Δv maggiori di ± 1 , chiamate *overtone*,

che sono dovute alla non completa armonicità del potenziale che descrive le vibrazioni atomiche.

Le vibrazioni atomiche possono avvenire mediante diverse modalità. Le molecole organiche, infatti, contengono prevalentemente legami covalenti, che non sono rigidi ma che invece si comportano come delle molle in costante oscillazione anche a temperatura ambiente. Questi movimenti dei legami sono i cosiddetti modi di vibrazione delle molecole, ciascuno dei quali avviene ad una sua energia caratteristica. In Figura 2.13 sono mostrati i principali modi vibrazionali di una molecola quando irradiata mediante radiazione IR.

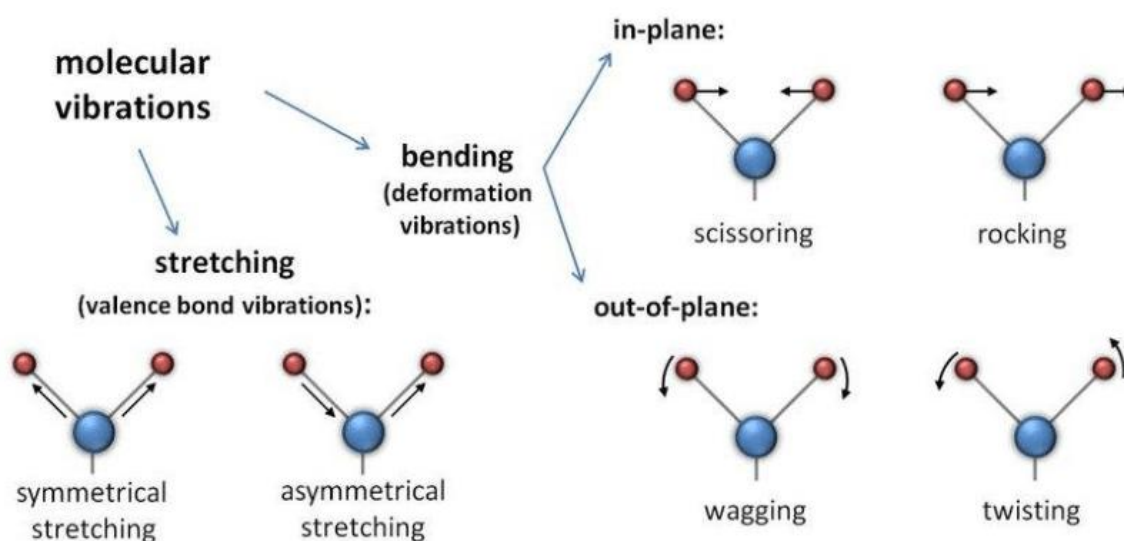


Figura 2.13. Possibili modi vibrazionali di una molecola irradiata da radiazione IR.

Si possono produrre stiramenti dei legami chimici (*stretching*), i quali possono essere simmetrici, quando i due atomi si avvicinano o si allontanano contemporaneamente o asimmetrici nel caso in cui un atomo si allontani e l'altro si avvicini. Inoltre, si possono osservare deformazioni dell'angolo di legame (*bending*): la deformazione dell'angolo può avvenire sul piano della molecola o fuori dal piano della molecola e può a sua volta essere simmetrica o asimmetrica. La deformazione simmetrica nel piano è detta *scissoring*, quella asimmetrica, invece, è chiamata *rocking*; infine la deformazione simmetrica fuori dal piano è chiamata *twisting* mentre quella asimmetrica fuori dal piano è detta *wagging* ⁽¹³⁾.

Le prime applicazioni di spettroscopia IR utilizzavano un interferometro di Michelson, ovvero uno strumento dotato di uno specchio fisso ed uno mobile, che poteva quindi spostarsi e far variare, a seconda della sua posizione, il cammino ottico della radiazione proveniente dalla sorgente. Questo movimento, pertanto, permette di ottenere condizioni di interferenza costruttiva e distruttiva con il fascio riflesso dallo specchio fisso, garantendo così una scansione delle frequenze presenti nel range dell'IR. L'interferometro permette la raccolta dell'interferogramma, ovvero un segnale oscillante simmetrico rispetto all'origine degli assi. In Figura 2.14 è mostrato lo schema dell'interferometro di Michelson.

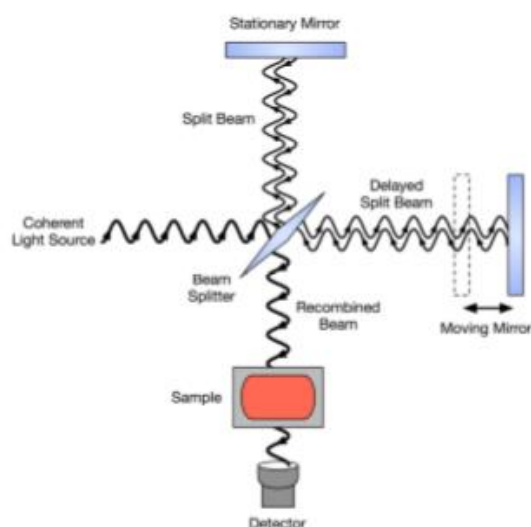


Figura 2.14. Schema dell'interferometro di Michelson.

Successivamente, per trasformare l'interferogramma in un segnale più 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. La grandezza che la FT-IR quindi misura è l'assorbanza, definita dalla seguente formula:

$$A(\omega) = \frac{|I_t(\omega)|}{|I_i(\omega)|} \quad [11]$$

dove $I_t(\omega)$ e $I_i(\omega)$ sono rispettivamente l'intensità della radiazione trasmessa attraverso il campione e l'intensità della radiazione incidente sul campione.

La spettroscopia IR è stata utilizzata per le analisi preliminari sui campioni di silicio, in quanto sufficientemente sottili per la misura in trasmissione; per i campioni di alluminio, invece, si è dovuta utilizzare la tecnica chiamata *Attenuated Total Reflectance* (ATR). L'ATR, al contrario della FT-IR, permette di lavorare anche con campioni molto spessi, dal momento che lavora in riflessione. Per calcolare la riflettanza, si utilizza la seguente formula:

$$R(\omega) = \frac{|I_r(\omega)|}{|I_i(\omega)|} \quad [12]$$

dove $I_r(\omega)$ e $I_i(\omega)$ sono rispettivamente l'intensità della radiazione riflessa dal campione e l'intensità incidente sul campione.

La superficie del campione da analizzare è pressata sulla superficie superiore di un cristallo ad alto indice di rifrazione (ZnSe o Ge), quindi la radiazione IR dallo spettrometro entra nel cristallo, si riflette attraverso il cristallo e penetra all'interno del campione di una quantità finita per ciascuna riflessione attraverso la cosiddetta onda evanescente. Dopo svariate riflessioni, l'intensità dell'onda viene raccolta all'uscita dal cristallo in direzione opposta al fascio incidente ed analizzata. In Figura 2.15 è possibile vedere uno schema del processo appena descritto.



Figura 2.15. Schema di funzionamento spettroscopia FT-IR/ATR (sinistra) e spettroscopio Jasco FT-IR 4200 (destra)

In questo lavoro di tesi per le misure di FT-IR si è utilizzato uno spettrofotometro *Jasco FT-IR 4200*. Per le misure in ATR è stato utilizzato un cristallo in ZnSe e, infine, la risoluzione nelle misurazioni è pari a 1 cm^{-1} .

2.6.6 Boiling test in immersione e in sospensione

Il test di *boiling* è un metodo che consente di valutare la resistenza chimica di un rivestimento, analizzando come si degrada nel tempo. Il test è normato ASTM D870-15 e prevede l'immersione dei campioni all'interno di un contenitore pieno d'acqua in ebollizione.

Questo tipo di test, oltre ad essere molto semplice ed economico, è utile soprattutto in quanto permette di ricreare delle condizioni non solo molto simili a quelle dell'impianto di vapor saturo, ma addirittura più critiche, velocizzando così il processo di degradazione. Infatti, per studiare l'effettivo comportamento di un campione in un impianto, servirebbero centinaia di

ore; così facendo, invece, si riesce a valutare velocemente quale dei rivestimenti analizzati possa offrire le migliori prestazioni.

In questo test i campioni da analizzare vengono immersi in un contenitore pieno d'acqua, posto su una piastra riscaldante, in modo da portarla alla temperatura di ebollizione. I campioni vengono quindi estratti ad intervalli prestabiliti di tempo, asciugati e lasciati raffreddare, successivamente vengono misurati gli angoli di avanzamento e recessione, valutando così la variazione della bagnabilità dei coating nel tempo. Questa serie di operazioni viene ripetuta fino a quando non si raggiunge la durata prestabilita della prova. Nelle prove svolte, le misure sono state effettuate ad inizio esperimento e successivamente a 2.5, 5, 10, 20 e 40 minuti di distanza.

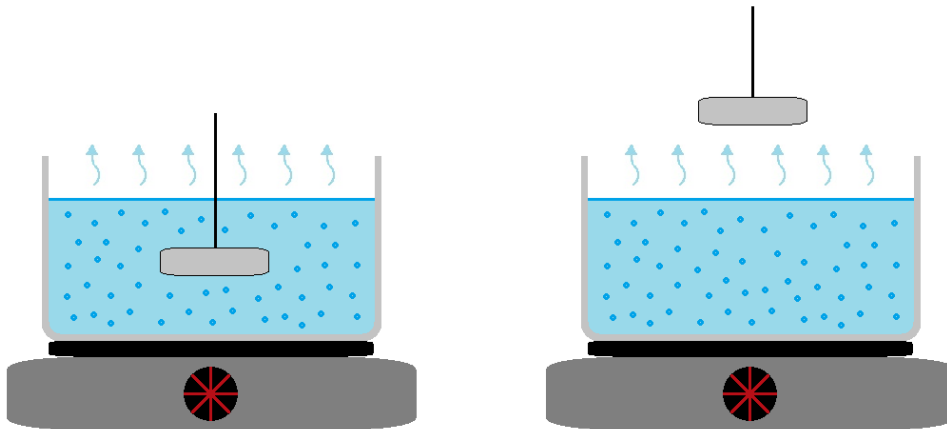


Figura 2.16. Rappresentazione grafica del boiling test in immersione (sinistra) e in sospensione (destra)

In un secondo momento, vista l'estrema velocità con cui gli angoli di contatto calavano, è stato sperimentato un nuovo approccio che rendesse questo test meno aggressivo. Sono state così effettuate delle prove nelle quali i campioni erano posti a pochi centimetri dal livello dell'acqua in ebollizione, quindi a stretto contatto con il flusso di vapore dell'acqua. In questa variante, le misure degli angoli sono state effettuate ad inizio esperimento e successivamente dopo 1, 2 e 4 ore di distanza.

2.6.7 Pencil test

Il *pencil test* è una prova molto semplice, normata ISO 15184, che permette di testare la resistenza meccanica del rivestimento, in particolare la sua durezza. Una matita viene inserita all'interno di un carrellino normato, dal peso normato di 500 grammi, dove risulta avere un'inclinazione di 45°; successivamente si fa avanzare la matita sopra il rivestimento spingendo il carrellino. Il test prevede l'incisione del coating con matite di durezza crescente, di conseguenza, la durezza della prima matita che incide sul coating restituisce una stima della

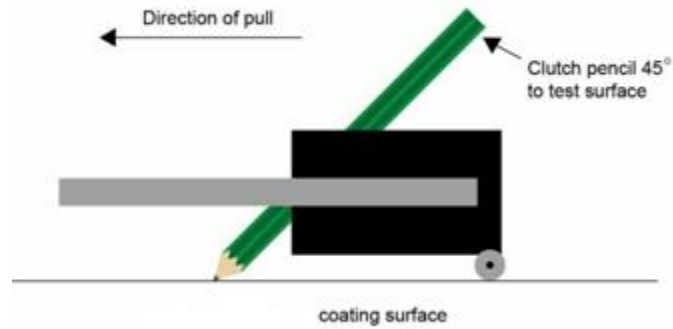


Figura 2.17. Schema di funzionamento del pencil test

resistenza meccanica del coating. In Figura 2.17 è riportato uno schema del funzionamento del *pencil test*.

2.6.8 Test nell'impianto di aria umida

I test nell'impianto di aria umida sono stati svolti presso i laboratori del gruppo di ricerca STET del dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova. Lo scopo di questi test è quello di analizzare il comportamento dei rivestimenti realizzati in riferimento alla condensazione di aria umida.

In Figura 2.18 sono presentati l'impianto di aria umida e le sue componenti. Ogni campione da testare viene inserito in una struttura complessa chiamata *test section*, al cui interno, attraverso un modulo Peltier, si raffredda la parete del campione non rivestita sotto la temperatura di rugiada dell'aria. All'interno della *test section* viene inoltre inserito un sensore di flusso termico per quantificare il calore scambiato durante la condensazione. Infine, una bilancia consente di misurare la massa di condensato prodotta nel tempo, permettendo la valutazione della portata di massa di condensato necessaria per il calcolo del coefficiente di scambio termico di tipo latente.

Le principali componenti dell'impianto sono:

- L'*environmental chamber* (EC): una pre-camera in cui l'aria umida viene prodotta e dove vengono controllate le sue proprietà termodinamiche;
- La *test section* (TS): consiste in una struttura complessa in cui si posiziona il campione, il termo flussimetro, il modulo Peltier e altre componenti;
- Componenti ausiliari: tubo di connessione tra l'*environmental chamber* e la *test section*, una batteria alettata e un bagno termostatico.

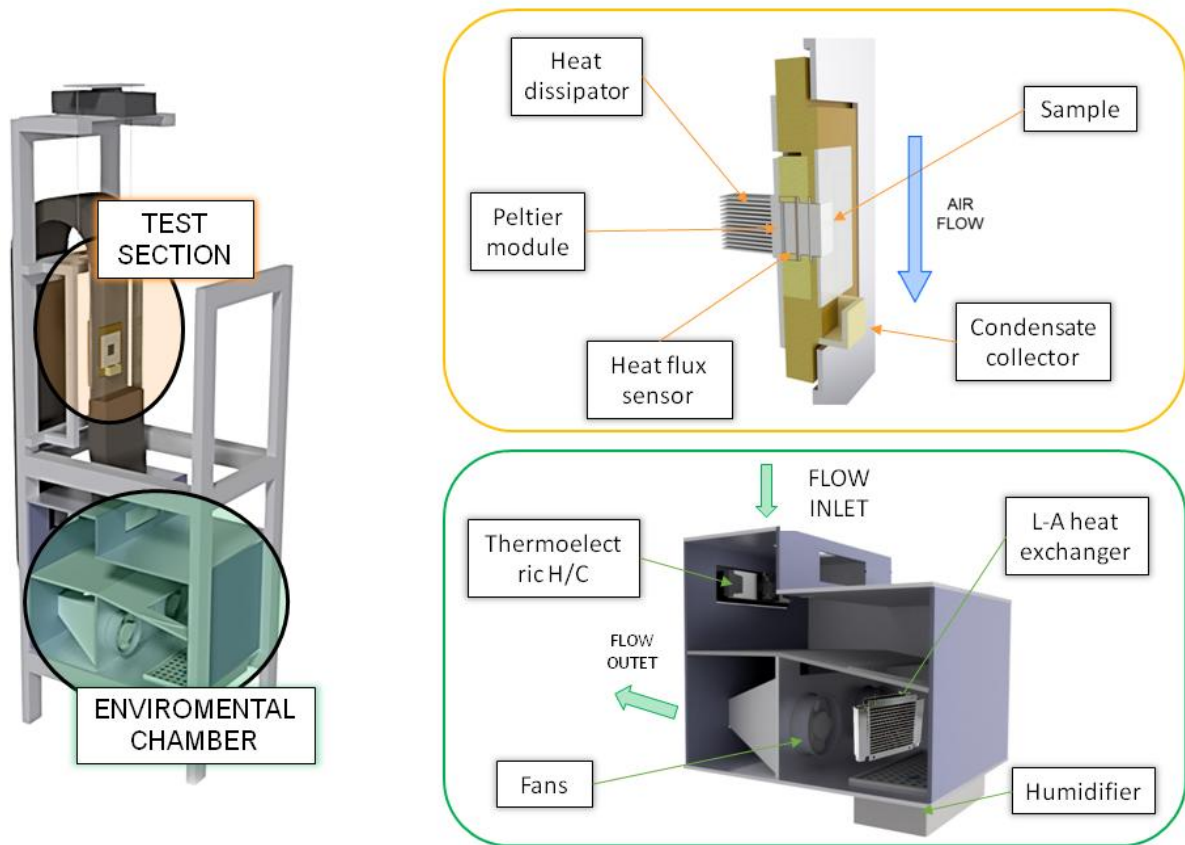


Figura 2.18. Rappresentazione del l'impianto ad aria umida e delle sue componenti.

Il campione, di geometria quadrata con lato di 4 cm, viene posizionato all'interno del blocco principale della *test section* in modo che la superficie si affacci alla camera di prova, venendo così lambita dall'aria umida proveniente dalla EC. Sono presenti due fori posizionati a 1.5 mm dalla superficie realizzati per la collocazione dei sensori per il controllo della temperatura di parete, come si vede in Figura 2.19. La presenza di un'alettatura consente il fissaggio del componente sul blocco principale.

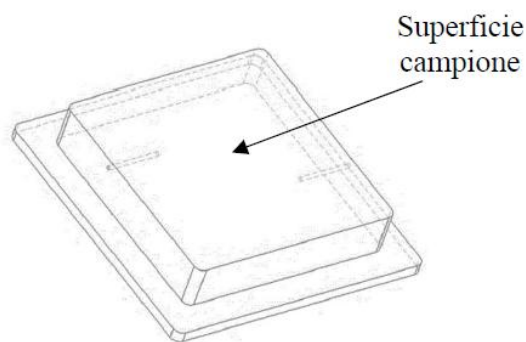


Figura 2.19. Immagine 3D del campione

Durante il corso di questo test, vengono registrate le immagini della superficie del campione attraverso una speedCAM posizionata davanti alla TS, consentendo così successive analisi video per l'elaborazione dei risultati. I video vengono registrati con una risoluzione pari a 1280x1024 pixel e i frame sono campionati nella loro dimensione naturale, ovvero a zoom 1x. In assenza di ingrandimenti il raggio minimo delle gocce osservato è di circa 100 µm. Dal momento che il pixel è un'unità adimensionale è necessaria una taratura preliminare del sistema, che consiste nella determinazione di un fattore di conversione per passare da pixel a µm prendendo come lunghezza di riferimento il lato della sezione del campione, pari a 4 cm. Una volta determinato il fattore di conversione è possibile quindi risalire alla dimensione reale del raggio delle gocce osservate.

La determinazione del coefficiente di scambio termico è molto utile per poter valutare le prestazioni del campione in termini di calore scambiato dalla superficie che, nel processo di condensazione di aria umida, può essere di tipo latente e di tipo sensibile. Il primo deriva dal calore prodotto dal processo di cambiamento di fase dallo stato vapore allo stato liquido, mentre il secondo viene scambiato mediante convezione. Per valutare l'efficienza della condensazione si determina il coefficiente di scambio termico in riferimento al flusso termico latente, definito con l'equazione [13]:

$$HTC = \frac{Q_{latente}}{A (T_{dew} - T_w)} \quad [13]$$

dove $Q_{latente}$ è il calore di tipo latente, A è la sezione del campione mentre T_{dew} e T_w sono rispettivamente la temperatura di rugiada e la temperatura della superficie del campione.

Per la determinazione del flusso termico latente vengono proposti due metodi e, di conseguenza, anche due possibili definizioni dell'HTC, in particolare:

- Calcolo dell'HTC dalla misurazione della massa di condensato;
- Calcolo dell'HTC dalla misurazione del flusso termico totale.

Nel primo caso, la misurazione della massa di condensato attraverso la bilancia permette di diagrammare questa grandezza in funzione del tempo, osservando così che essa ha un andamento lineare. La pendenza della retta corrisponde alla portata di massa condensata media, \dot{m} . Il calore prodotto dal cambiamento di fase, $Q_{l,bilancia}$, risulta uguale a :

$$Q_{l,bilancia} = \dot{m} h_{fg} \quad [14]$$

Dove h_{fg} è il calore latente di vaporizzazione in funzione della temperatura.

In questo modo si può quindi definire la [15] per il calcolo di $HTC_{bilancia}$:

$$HTC_{bilancia} = \frac{Q_{l,bilancia}}{A (T_{dew} - T_w)} \quad [15]$$

Nel secondo caso, invece, per la determinazione del coefficiente si ricorre alla misurazione del flusso termico totale attraverso il sensore *heat flux sensor*. Il coefficiente che deriva da tale metodologia viene identificato con il simbolo HTC_{hfs} . L'idea è quella di scomporre il flusso termico misurato come somma di tre termini: calore latente, calore sensibile e calore conseguente alle perdite nell'impianto, come mostrato in [16].

$$Q_{hf} = Q_{latente} + Q_{sensibile} + Q_{perdite} \quad [16]$$

Il contributo dato dalle perdite e dal calore di tipo sensibile viene ricavato mediante una prova ad hoc, eseguita con bassa umidità dell'aria in modo da non avere fenomeni di condensazione. Il flusso termico rilevato dall'*heat flux sensor* durante il test si esprime con l'equazione [17]:

$$Q_{hf, no\ condensazione} = Q_{sensibile + perdite} = Q_{sensibile} + Q_{perdite} \quad [17]$$

Di conseguenza, il flusso termico di tipo latente può essere determinato con la [18]:

$$Q_{l,hfs} = Q_{hf} - Q_{hf, no\ condensazione} \quad [18]$$

Infine, noto il calore latente, si ricava HTC_{hfs} tramite la [19]:

$$HTC_{hfs} = \frac{Q_{l,hfs}}{A(T_{dew} - T_w)} \quad [19]$$

Oltre al coefficiente di scambio termico, in questi test si vuole valutare anche il coefficiente di trasporto di massa, indicato con la lettera K , riferito quindi al passaggio di stato che avviene dalla fase vapore alla fase liquida. Questo fenomeno può essere analizzato secondo due diversi approcci: il primo consiste nell'applicazione della legge di Fick e del coefficiente di diffusione, mentre il secondo offre una definizione approssimata e ingegneristica che rende la descrizione più semplice. Si sceglie di seguire la seconda descrizione in quanto è l'approccio più usato in letteratura per la sua facile comprensione del significato fisico (¹⁴). Secondo questo approccio, il coefficiente di trasporto di massa K può essere calcolato con la [20]:

$$K = \frac{(\dot{m}/A)}{\Delta\rho} \quad [20]$$

Dove \dot{m} è la portata di massa di condensato, A rappresenta l'area del campione e $\Delta\rho$ è la differenza di densità del vapore acqueo.

I test nell'impianto di aria umida sono stati condotti per valutare le effettive prestazioni del rivestimento biomimetico in termini di scambio termico e di trasporto di massa. Per avere sufficienti termini di paragone, inoltre, sono stati testati in aggiunta altri 3 campioni aventi caratteristiche di bagnabilità molto differenti, questi sono: il rivestimento idrofobico M5T5, il rivestimento idrofilico T1,3 e un campione di alluminio non rivestito. Le condizioni operative con cui si sono svolti i test in impianto sono le seguenti:

Capitolo 2: Materiali e metodi

- La temperatura dell'aria è pari a 20 °C;
- La velocità dell'aria è pari a 1 m/s;
- L'umidità relativa dell'aria è impostata su 3 valori, 50, 70 e 90%;
- Per RH=50 % si imposta una differenza tra la temperatura dell'aria e della parete, ΔT_{dw} , pari a 2, 4, 6 e 8 K;
- Per RH=70 % si imposta ΔT_{dw} pari a 2, 4, 6, 8, 10 e 12 K;
- Per RH=90 % si imposta ΔT_{dw} pari a 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 K.

Dopo aver raccolto i dati, i risultati vengono analizzati confrontando i diversi valori del coefficiente di scambio termico e del coefficiente di trasporto di massa per le 4 tipologie di superfici testate.

Capitolo 3

ANALISI E RISULTATI

In questo capitolo vengono riportate tutte le varie prove, analisi, caratterizzazioni e risultati ottenuti in questo lavoro di tesi.

3.1 Rivestimenti della serie O_xT_y

Per i film di O_xT_y è stato necessario eseguire inizialmente una serie di test preliminari, utilizzando substrati di silicio, che hanno permesso di ottimizzare la tecnica e studiare l'influenza dei parametri di processo sulle caratteristiche del coating. Solo successivamente si è deciso di effettuare le prove su campioni di alluminio, limitandosi allo studio di quei rivestimenti che nei test preliminari erano risultati possedere le caratteristiche migliori.

I substrati in silicio non rivestito hanno in media un angolo di avanzamento $\vartheta_a = 56.6^\circ$ ed un angolo di recessione $\vartheta_r = 42.1^\circ$. Per quanto riguarda i substrati in alluminio non rivestito invece, i valori degli angoli risultano essere pari a $\vartheta_a = 73^\circ$ e $\vartheta_r < 15^\circ$; l'angolo di recessione infatti è di difficile misurazione in quanto la goccia bagna completamente il substrato, come si può vedere in Figura 3.1. Nella prossima sezione verrà quindi mostrato come, applicando i rivestimenti in esame, sia stato possibile modificare la bagnabilità di questi substrati trasformandoli da superfici idrofiliche a superfici idrofobiche.

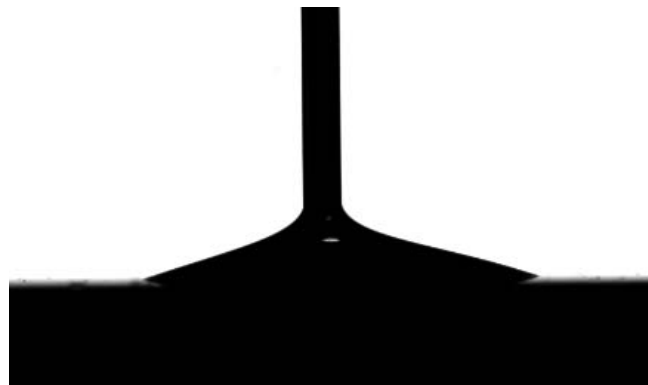


Figura 3.1. Immagine dell'angolo di recessione su alluminio non rivestito

3.1.1 Prove preliminari e ottimizzazione parametri di processo

I test preliminari servono per studiare le diverse strade percorribili con lo scopo di arrivare, proprio come in un processo iterativo, ad un risultato ben preciso.

Inizialmente è stato fondamentale effettuare un'accurata ricerca bibliografica e uno studio dei lavori di tesi precedenti per determinare i reagenti da utilizzare nelle sintesi sol-gel in esame. Si è così scelto di eseguire la prima sintesi utilizzando TEOS e OTES come precursori, etanolo come solvente, acqua distillata per le reazioni di idrolisi e infine HCl (1 M) per la catalisi acida.

Per questo primo esperimento, le moli dei precursori sono stati divise al 50% tra OTES e TEOS (da qui la nomenclatura O5T5) mentre gli altri parametri, essendo già stati discussi nel capitolo precedente, vengono sinteticamente riportati in questa tabella.

Tabella 3.1. Parametri di processo relativi alla sintesi O5T5

Nome	Molar ratio (TEOS+OTES):EtOH:H2O:HCl	Aging pre deposizione	Velocità di deposizione	Aging pre T.T.	T.T
O5T5	1 : 2 : 2 : 0.01	30 min	10 cm/min	24 h	150°C x 2 h

Il coating ottenuto con questa procedura risulta visivamente molto omogeneo, indice di una buona scelta dei parametri, e le successivamente analisi hanno mostrato come questo film fosse discretamente idrofobico ($\theta_A = 101^\circ$ e $\theta_R = 88^\circ$), con uno spessore pari a circa 1 μm .

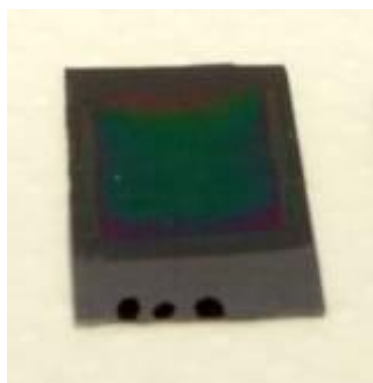


Figura 3.2. Immagine del rivestimento O5T5

Si ricorda però che questi rivestimenti, essendo destinati ad applicazioni per lo scambio termico, devono essere sufficientemente sottili per non rappresentare essi stessi un ostacolo rilevante al passaggio di calore; in particolare il film idealmente dovrebbe avere uno spessore che va dai 200 nm ai 400 nm, valori che coniugano la necessità di avere un rivestimento sottile ma allo stesso tempo con una buona durabilità.

Partendo da questo primo dato è stato quindi necessario eseguire una serie di test con lo scopo di ottimizzare il trattamento termico, il tempo di aging e la velocità di deposizione al variare della composizione; dopodiché sono state replicate le sintesi di O_xT_y con frazione molare di OTES crescente fino ad un massimo di 50%, come mostrato in Tabella 2.1.

Il tempo di aging che intercorre tra la sintesi e la deposizione è di 4 ore, di cui le prime 2 sotto l'azione di uno stirring magnetico. Questo periodo di tempo è necessario per consentire una corretta cinetica di reazione e per permettere la formazione di un network con lunghe ramificazioni.

Il trattamento termico, invece, viene effettuato dopo 24 ore dalla deposizione per garantire una graduale evaporazione del solvente, che se avvenisse troppo rapidamente, potrebbe causare una rottura del film a causa degli stress venutisi a creare. La temperatura del trattamento termico invece è stata alzata a 200°C per ottenere un'ulteriore riduzione dello spessore senza però compromettere l'idrofobicità del rivestimento, infatti, è stato osservato che questa tipologia di rivestimenti perde il loro carattere idrofobico solo per temperature sopra i 259°C (°).

Dalla Figura 3.3 si può notare come i film con le percentuali maggiori di OTES, ovvero O4T6 e O5T5, siano parzialmente dewettati e presentino cioè numerosi buchi creati in seguito alla deposizione. È stato ipotizzato che questo avvenga in quanto, dato che all'aumentare della percentuale di OTES la soluzione diventa più viscosa, possa esistere uno spessore limite dipendente da questa variabile al di sotto del quale il film inizia a dewettare.

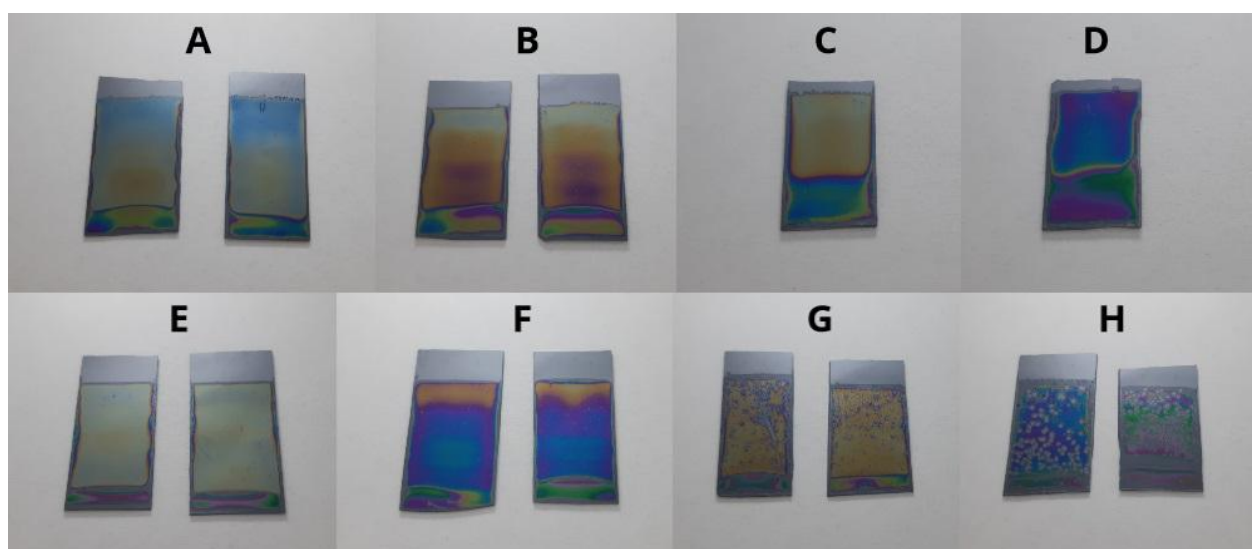


Figura 3.3. Immagini dei film su campioni di silicio: A) O1T9 - 5cm/min; B) O1T9 - 7,5cm/min; C) O2T8 - 5cm/min; D) O2T8 - 10cm/min; E) O3T7 - 2,5cm/min; F) O3T7 - 5cm/min; G) O4T6 - 2,5cm/min; H) O5T5 - 2,5cm/min.

Per quanto riguarda le altre composizioni si nota che, visivamente i film sono omogenei e quindi privi di buchi. Come è stato appena detto, la viscosità delle soluzioni cresce al crescere della percentuale di OTES e questo impone di utilizzare velocità diverse di deposizione per ottenere film con spessori paragonabili.

Successivamente sono stati calcolati gli spessori di questi coating e misurati gli angoli di avanzamento e recessione che vengono riassunti sinteticamente nella Tabella 3.2. Analizzando il valore degli angoli θ_a e θ_r si vede un leggerissimo incremento passando dalla soluzione O1T9 alla O2T8, al contrario dell'isteresi che risulta pressoché identica. La soluzione O3T7 invece presenta dei valori significativamente migliori per tutte e tre le categorie rispetto alle altre composizioni, risultando quindi la migliore dal punto di vista dell'idrofobicità.

Analizzando invece il grafico di Figura 3.4. si può constatare innanzitutto come per questa prova si sia riusciti ad ottenere per tutti i film uno spessore compreso tra i 200 nm e i 400 nm, adottando velocità di deposizione diverse a seconda della composizione che, come è stato appena detto, influenza significativamente la viscosità della soluzione.

Tabella 3.2. Spessori e angoli di avanzamento e recessione per vari rivestimenti O_xT_y

	Spessore (nm)	θ_a (°)	θ_r (°)	Isteresi
O1T9 – 5 cm/min	216 ± 2	100,3 ± 1,5	87,8 ± 1,3	12,8 ± 1,9
O1T9 - 7,5 cm/min	248 ± 8	101 ± 0,8	88,8 ± 1	12 ± 1,5
O2T8 – 5 cm/min	227 ± 5	100,5 ± 0,7	87,5 ± 0,7	13 ± 1,4
O2T8 – 10 cm/min	330 ± 7	102,5 ± 0,7	90,5 ± 0,7	12 ± 1,4
O3T7 - 2,5 cm/min	207 ± 6	104,5 ± 1,3	96 ± 0,8	8,5 ± 0,6
O3T7 – 5 cm/min	343 ± 9	106 ± 1,4	96,3 ± 1,5	9,3 ± 1

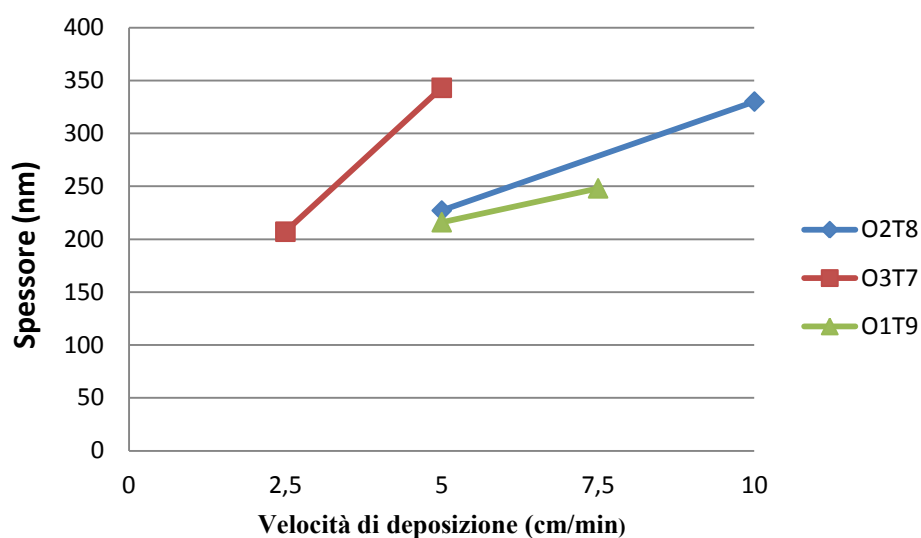


Figura 3.4. Valori dello spessore per diverse velocità di deposizione delle serie O_xT_y

Infatti, si può notare ad esempio che la velocità di 5 cm/min costituisce contemporaneamente un valore limite inferiore per la soluzione O1T9 ed un valore limite superiore per la soluzione O3T7, a dimostrazione del fatto di quanto la percentuale di OTES influisca direttamente sulla viscosità. Infine, si può vedere che le rette hanno una pendenza crescente sempre all'aumentare della percentuale di OTES, il che significa che depositando due diverse soluzioni a due velocità fissate crescenti, si avrà un aumento di spessore maggiore nel caso della soluzione con più percentuale di OTES.

Tornando ad analizzare i valori degli angoli, si potrebbe facilmente pensare quindi che ad un aumento della percentuale di OTES corrisponda un corrispettivo aumento degli angoli di avanzamento e recessione. In realtà, come già precedentemente riportato, è stato osservato che i rivestimenti ottenuti con la soluzione O5T5 non hanno angoli di avanzamento e recessioni migliori, anzi, questi risultavano del tutti simili a quelli ottenuti con O1T9 e O2T8.

Questo comportamento induce ad ipotizzare che i valori θ_a e θ_r presentino un vero e proprio *plateaux*, se non addirittura un leggero calo, che si verifica continuando ad aumentare la concentrazione di OTES nelle soluzioni O_xT_y . Questa ipotesi in realtà, per quanto non dimostrata scientificamente, viene supportata dai risultati di un'affine pubblicazione scientifica ⁽¹⁾ in cui è stato misurato un leggero calo degli angoli di avanzamento e recessione passando da percentuali di OTES rispettivamente del 20%,30% e 40%.

A conclusione di questi test è stato quindi deciso di provare a replicare su alluminio i due rivestimenti migliori, cioè O2T8 e O3T7, per verificare se il procedimento ottimizzato fino a questo punto fosse applicabile anche per questo tipo di substrato.

3.1.2 Film di O_xT_y su alluminio

Il passaggio da campioni di silicio a quelli di alluminio può essere critico innanzitutto per una sostanziale differenza chimica, dato che i due materiali sono rispettivamente un semi-metallo e un metallo, e questo potrebbe influenzare significativamente il grado di adesione della soluzione alla superficie del substrato. Inoltre, anche in seguito di una corretta lappatura, la superficie dei campioni di alluminio non potrà mai essere paragonabile a quelli di silicio in termini di rugosità, aumentando così la probabilità di formazione di difetti nel film.

Sono state fatte quindi delle prove depositando le soluzioni O2T8 e O3T7 alle velocità di 2,5 cm/min e 5 cm/min, mantenendo gli stessi parametri di processo ottimizzati durante i test col silicio. Successivamente, questi campioni sono stati analizzati e caratterizzati attraverso immagini al microscopio ottico, misure degli angoli di avanzamento e recessione, ellissometria per la misura dello spessore, spettroscopia FT-IR, test di *boiling* in immersione in sospensione e infine *pencil test*.

Dalle immagini ottenute al microscopio ottico dei rivestimenti, di cui si forniscono due esempi in Figura 3.5, si può vedere innanzitutto come i film in questione non risultino più omogenei, diversamente da quello che avveniva depositando su silicio. La presenza di numerose zone a diversa colorazione è attribuibile a fenomeni di rifrazione della luce causati dalle differenze di spessore locali del film. Da una prima analisi si può ipotizzare che queste differenze di spessore presenti nel rivestimento siano riconducibili a quello che è conosciuto come *effetto Marangoni* (^{15,16}), ossia il verificarsi di veri e propri flussi di materia generati da un gradiente di tensione superficiale. A sua volta, l'insorgere di zone a diversa tensione superficiale è riconducibile alla fase di evaporazione del solvente: se questa avvenisse in maniera preferenziale, ovvero non in maniera costante su tutto il film, si verrebbero a creare dei flussi convettivi della soluzione verso le zone in cui il solvente è già evaporato, dando origine così a zone con diversi spessori. In Figura 3.6 è riportata una rappresentazione grafica dell'*effetto Marangoni*.

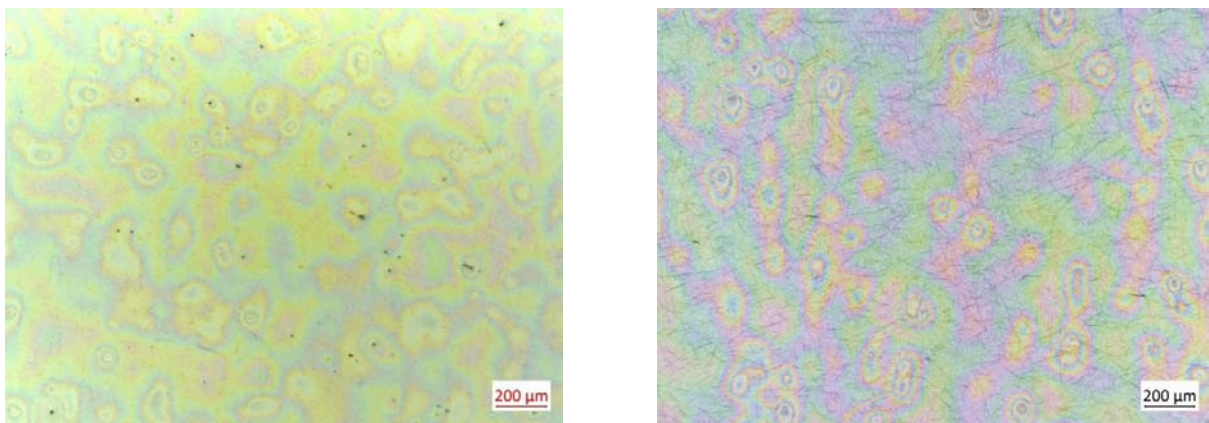


Figura 3.5. Immagini al microscopio ottico di O2T8 – 5cm/min (sinistra) e O3T7 – 5cm/min (destra), ingrandimento 5x.

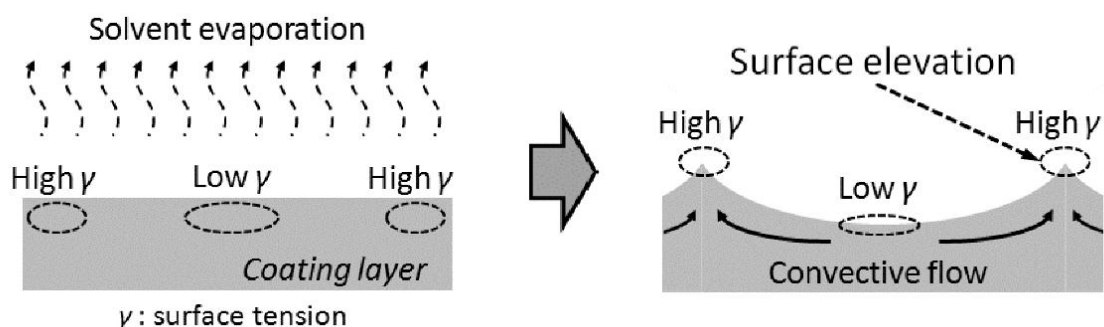


Figura 3.6. Rappresentazione schematica dell'effetto Marangoni.

Per quanto riguarda il calcolo degli spessori e la misura degli angoli di avanzamento e recessione, i risultati ottenuti vengono riassunti nella seguente tabella.

Tabella 3.3. Spessori e angoli di avanzamento e recessione per vari rivestimenti O_xT_y

	Spessore (nm)	θ_a (°)	θ_r (°)	Isteresi
O2T8 – 2,5 cm/min	195	$97,7 \pm 2,5$	$86,3 \pm 1,53$	$11,3 \pm 1,15$
O2T8 – 5 cm/min	305	$101,8 \pm 2,2$	$89,5 \pm 2,6$	$12,5 \pm 1$
O3T7 - 2,5 cm/min	275	$103,3 \pm 3,1$	90 ± 1	$13,3 \pm 2,5$
O3T7 – 5 cm/min	380	103 ± 2	$88,7 \pm 1,2$	$14,3 \pm 1,15$

Analizzando le immagini dei film al microscopio ottico è stato visto come il valore dello spessore sia tutt'altro che costante, variando sensibilmente anche solo spostandosi di poche decine di micron. Questo rende il fitting delle curve nel software un'operazione molto più complicata, che può portare a valori di spessore stimati che potrebbero non corrispondere a quelli reali. Sperimentalmente si è visto che la differenza di spessore in diversi punti del rivestimento può arrivare ad essere anche di 50 nm; per tale motivo i valori riportati in Tabella 3.3 sono da considerarsi una media tra i vari calcoli effettuati, con un'incertezza pari circa a ± 25 nm. Confrontando questi valori con quelli mostrati in Tabella 3.2, si può notare che i film depositati su alluminio, a parità di velocità, risultano essere più spessi per via della maggiore rugosità di questo substrato. Inoltre, dal grafico di Figura 3.7 si nota facilmente che le linee in questo caso risultano essere praticamente parallele, ovvero significa che si è verificato lo stesso aumento di spessore per entrambe le soluzioni studiate aumentando la velocità di deposizione.

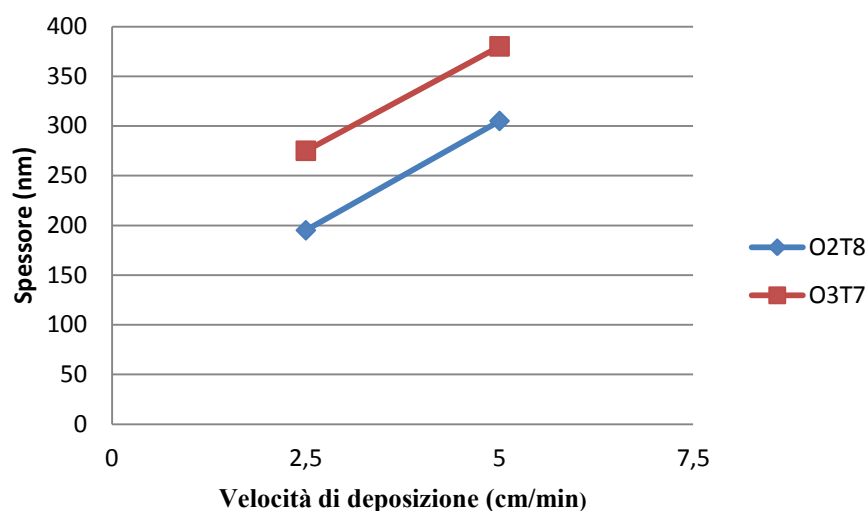


Figura 3.7. Valori dello spessore per diverse velocità di deposizione delle serie O2T8 e O3T7

Attraverso gli spettri di emissione ottenuti mediante spettroscopia FT-IR in modalità ATR è stato possibile analizzare la struttura chimica del rivestimento, individuando i picchi caratteristici relativi ai legami presenti. Analizzando il grafico di Figura 3.8, possiamo individuare i seguenti picchi: a 800 e 1080 cm^{-1} si individuano i picchi relativi rispettivamente al *bending* e allo *stretching* del legame Si-O-Si. A 920 cm^{-1} è presente il picco relativo alla vibrazione O-H della molecola Si-OH. A 1180 cm^{-1} si trova il picco caratteristico relativo al gruppo funzionale dell'OTES, ovvero il legame Si-CH₂-(CH₂)₆-CH₃, sebbene questo non sia facilmente riconoscibile perché collocato sulla spalla del forte picco relativo allo *stretching* del legame Si-O-Si. A 1400 e 1460 cm^{-1} troviamo, invece, il picco associato al *bending* rispettivamente del legame O-H e C-H, mentre i 3 picchi distribuiti nel range 3000-2840 cm^{-1} sono attribuibili allo *stretching* C-H. Infine la vasta banda intorno ai 3400 cm^{-1} è dovuta al legame O-H della molecola H₂O.

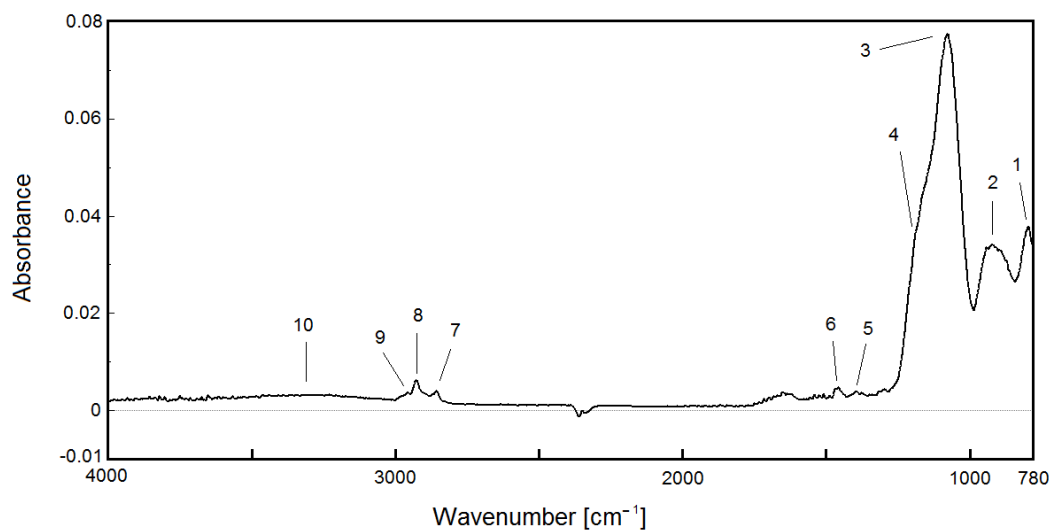


Figura 3.8. Spettro FT-IR del campione O2T8 – 2,5 cm/min

In Tabella 3.4 vengono elencati i picchi presenti nello spettro associandoli al tipo di vibrazione del legame, in accordo con i dati che si possono trovare in letteratura ^(10,16,18).

Tabella 3.4. Picchi IR relativi al O2T8 – 2,5 cm/min

Numero picco	Numero d'onda (cm ⁻¹)	Tipo di vibrazione
1	800	Si-O-Si bending
2	920	O-H in Si-OH
3	1080	Si-O-Si stretching
4	1180	Si-CH ₂ -(CH ₂) ₆ -CH ₃
5	1400	O-H bending
6	1460	C-H bending
7, 8, 9	2840-3000	C-H stretching
10	3400	H ₂ O

Successivamente sono stati eseguiti i test di *boiling* che, simulando le condizioni dell'impianto, forniscono delle informazioni riguardo la durabilità dei rivestimenti. Nel primo test, ovvero il *boiling* test ad immersione, le misure degli angoli sono state effettuate a queste coordinate temporali: 0, 2.5, 10, 20, e 40 minuti. Nei seguenti grafici si possono vedere gli andamenti degli angoli di avanzamento (ϑ_a), recessione (ϑ_r) e isteresi (ϑ_{ist}) oltre che la differenza rispetto ai loro rispettivi valori iniziali ($\Delta\vartheta_a$, $\Delta\vartheta_r$, $\Delta\vartheta_{ist}$).

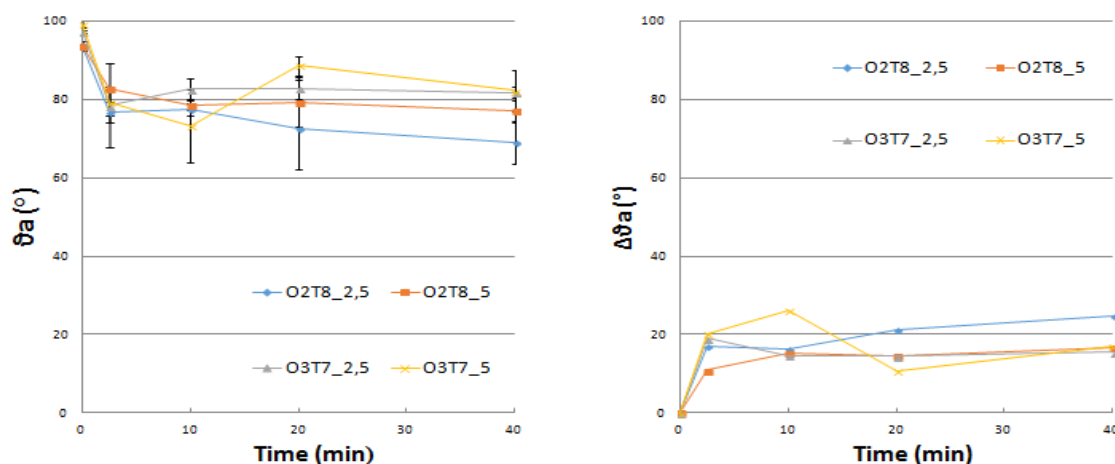


Figura 3.9. Andamento degli angoli di avanzamento (sinistra) e del loro decremento rispetto al valore iniziale (destra) in funzione del tempo.

Nel grafico di Figura 3.9 si può notare come già dopo pochi minuti il valore di θ_a cali rapidamente per tutti i campioni, con una perdita in media di circa 20° , a differenza di O2T8-5 in cui la differenza è minore. Col passare del tempo gli angoli di avanzamento si stabilizzano sul valore di 80° , mentre O2T8-2,5 subisce un ulteriore calo terminando la prova con un θ_a pari a circa 70° .

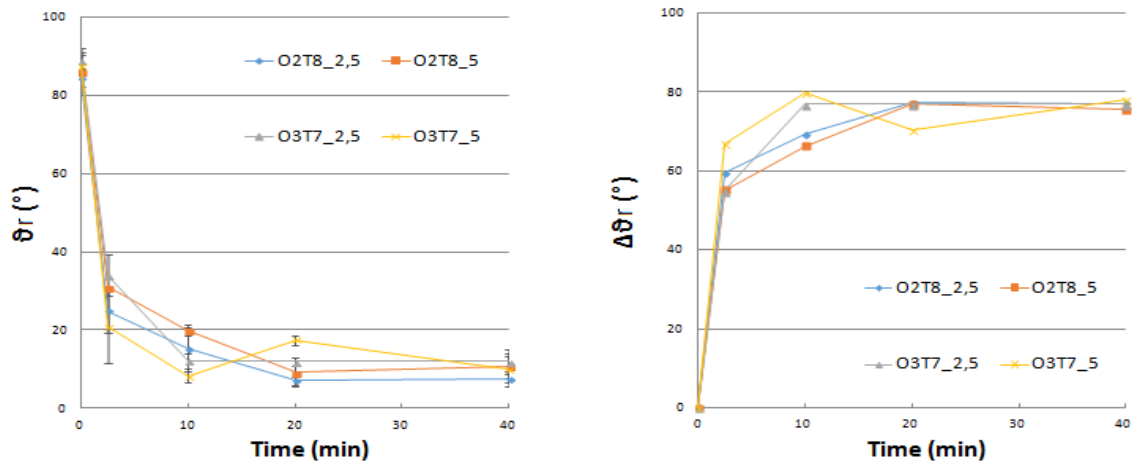


Figura 3.10. Andamento degli angoli di recessione (sinistra) e del loro decremento rispetto al valore iniziale (destra) in funzione del tempo.

Analizzando l'andamento degli angoli di recessione mostrati in Figura 3.10, si nota invece che in questo caso il calo sia significativamente maggiore e raggiunga, già dopo appena 10 minuti, dei valori compresi tra i 10° e i 20° , confrontabili con i valori dell'alluminio non rivestito.

Infine, dai grafici di Figura 3.11 relativi all'isteresi, si ha la conferma del fatto che dopo appena 10 minuti questi rivestimenti perdano quasi del tutto le loro proprietà idrofobiche. È interessante notare però che il campione O2T8-2,5 al termine della prova presenti un angolo di isteresi attorno ai 50° , valore sensibilmente inferiore rispetto ai 60° degli altri tre.

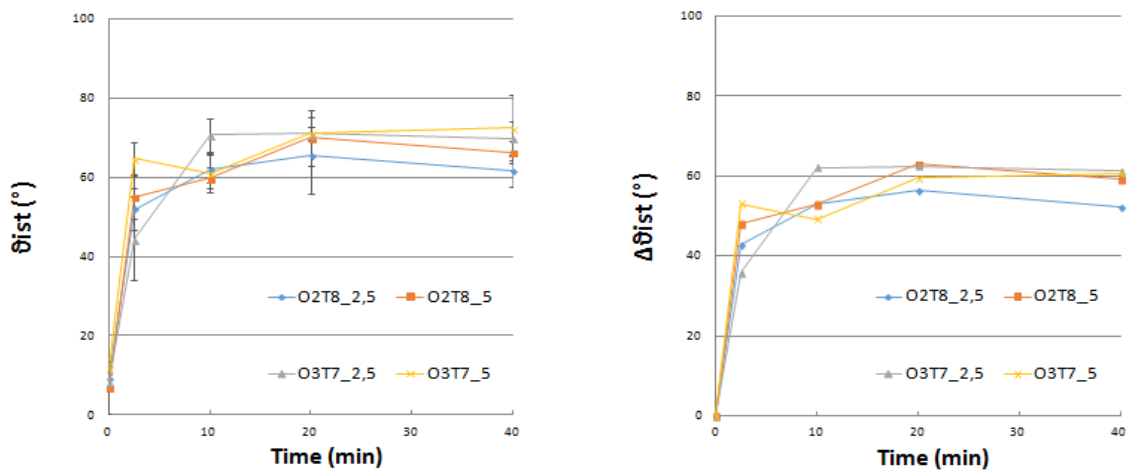


Figura 3.11. Andamento degli angoli di recessione (sinistra) e del loro decremento rispetto al valore iniziale (destra) in funzione del tempo.

Inoltre, per questi campioni sono state raccolte delle immagini al microscopio ottico relative alle fasi precedenti e successive al test, con lo scopo di individuare qualche forma di degradazione visibile del rivestimento. Nelle figure da 3.12 a 3.15 si può vedere come non siano presenti particolari segni di degradazione superficiale. Tuttavia, dato il netto calo degli angoli di avanzamento e recessione per tutte le tipologie di rivestimento, è da supporre che i gruppi idrofobici siano stati degradati. In futuro, si potrebbe quindi effettuare un'analisi FT-IR prima e dopo il test per analizzare le eventuali differenze di composizione chimica dei rivestimenti.

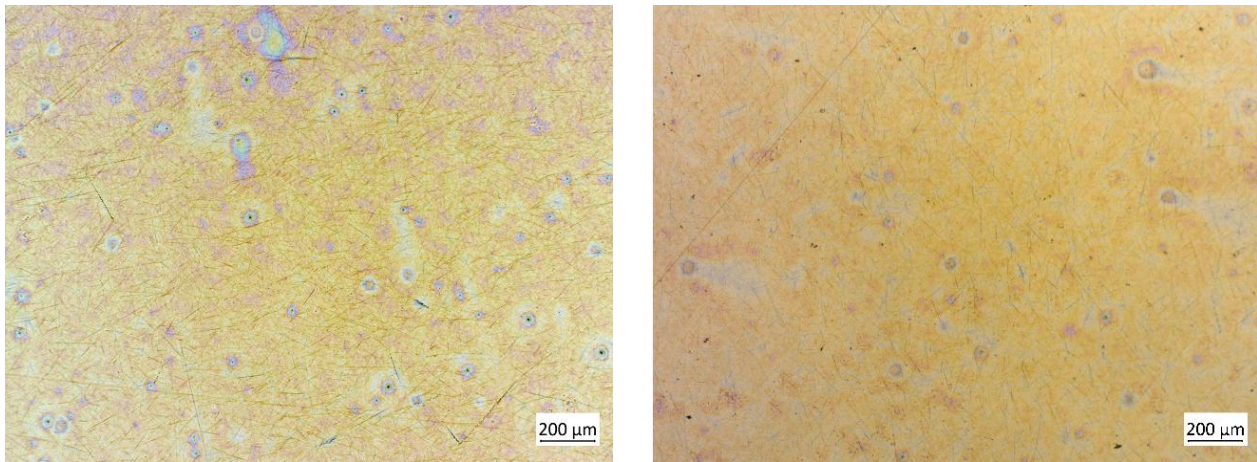


Figura 3.12. Immagini al microscopio ottico del campione O2T8-2,5 prima (sinistra) e dopo (destra) impianto, ingrandimento 5x.

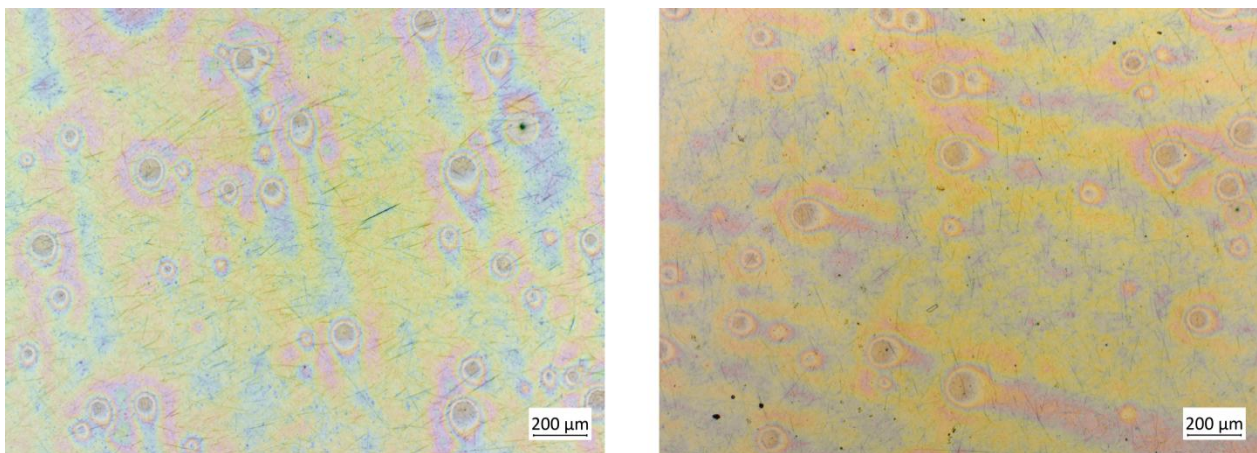


Figura 3.13. Immagini al microscopio ottico del campione O2T8-5 prima (sinistra) e dopo (destra) impianto, ingrandimento 5x.

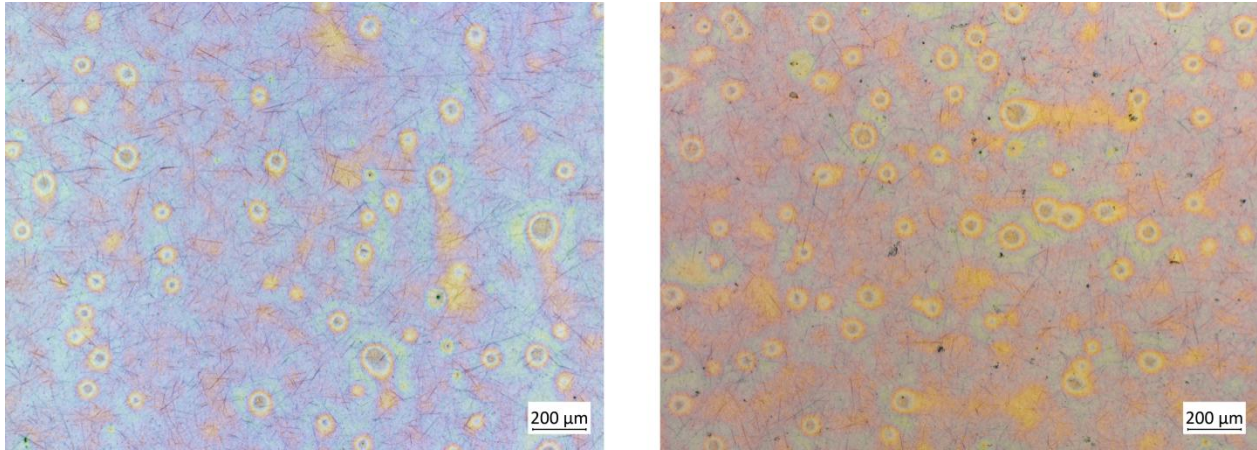


Figura 3.14. Immagini al microscopio ottico del campione O3T7- 2,5 prima (sinistra) e dopo (destra) impianto, ingrandimento 5x.

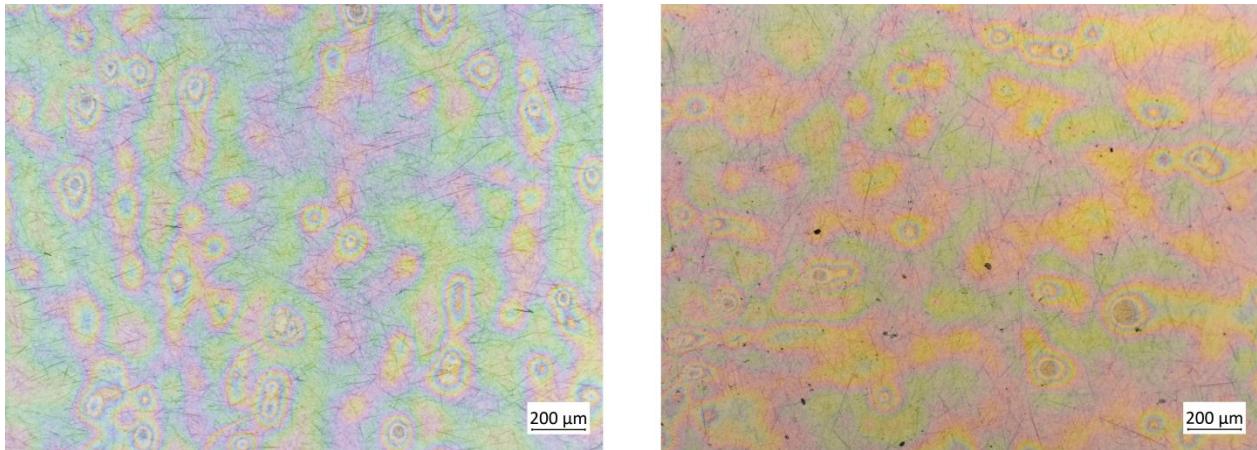


Figura 3.15. Immagini al microscopio ottico del campione O3T7-5 prima (sinistra) e dopo (destra) impianto, ingrandimento 5x.

Come si è potuto notare, il *boiling test* in immersione rappresenta una prova molto aggressiva, con delle condizioni che sono decisamente più critiche rispetto a quelle dell'impianto. Questo non ha permesso di individuare grosse differenze tra i vari tipi di rivestimenti analizzati. Si è così deciso di modificare l'assetto di questo test, per renderlo meno aggressivo, posizionando i campioni appena sopra il livello dell'acqua, in modo che essi fossero a contatto solo ed esclusivamente con il flusso di vapore. Le misure degli angoli di avanzamento e recessione sono state effettuate ai seguenti periodi temporali: 0, 1, 2 e 4 ore.

In Figura 3.16 è presentato il grafico relativo agli angoli di avanzamento. Si può vedere che in questa prova il campione O3T7-5 presenti sin dall'inizio un angolo θ_a maggiore degli altri, che si mantiene pressoché costante fino alla fine del test. Diverso è invece il comportamento degli altri campioni che dopo 4 ore hanno subito un calo dell'angolo di avanzamento variabile dai 5 agli 8°.

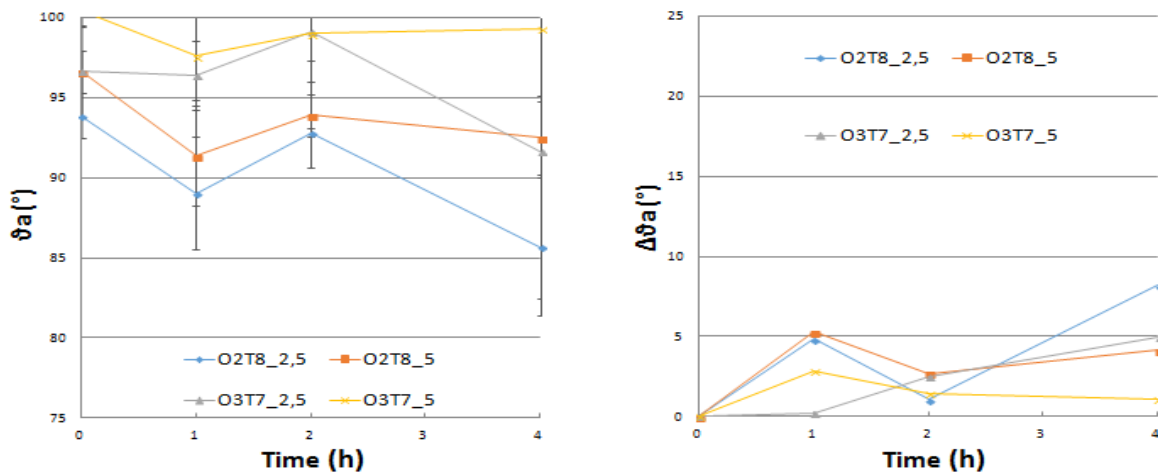


Figura 3.16. Andamento degli angoli di avanzamento (sinistra) e del loro decremento rispetto al valore iniziale (destra) in funzione del tempo.

Analizzando i grafici di Figura 3.17 invece, si vede che inizialmente tutti i campioni presentano un angolo di recessione compreso tra i 85 e i 90°. Col passare del tempo, anche in questo caso il campione O3T7-5 è quello che presenta il minor calo, quantificabile con una perdita di circa 10° rispetto al valore iniziale. È interessante notare come i due rivestimenti più sottili, O2T8-2,5 e O3T7-2,5, registrino in maniera molto simile un calo molto accentuato di 9r, pari a circa 30°, mentre il campione O2T8-5 presenta un andamento intermedio rispetto agli tre.

Infine, dai grafici di Figura 3.18 relativi all'isteresi, si confermano le migliori prestazioni dei rivestimenti aventi maggior spessore, che dopo 4 ore di test presentano un valore di isteresi attorno ai 20°, valore notevolmente inferiore rispetto ai campioni O2T8-2,5 e O3T7-2,5.

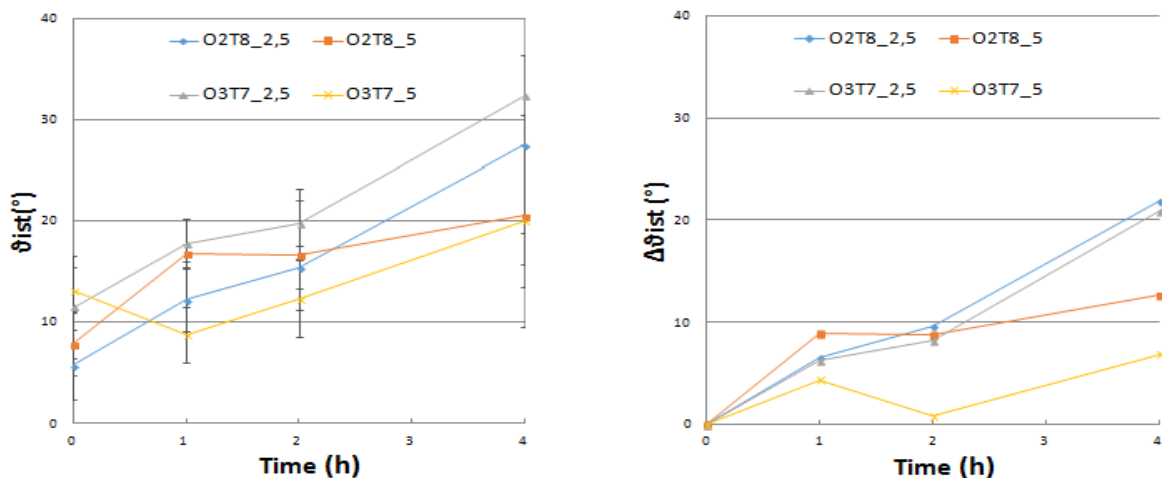


Figura 3.17. Andamento degli angoli di isteresi (sinistra) e del loro decremento rispetto al valore iniziale (destra) in funzione del tempo.

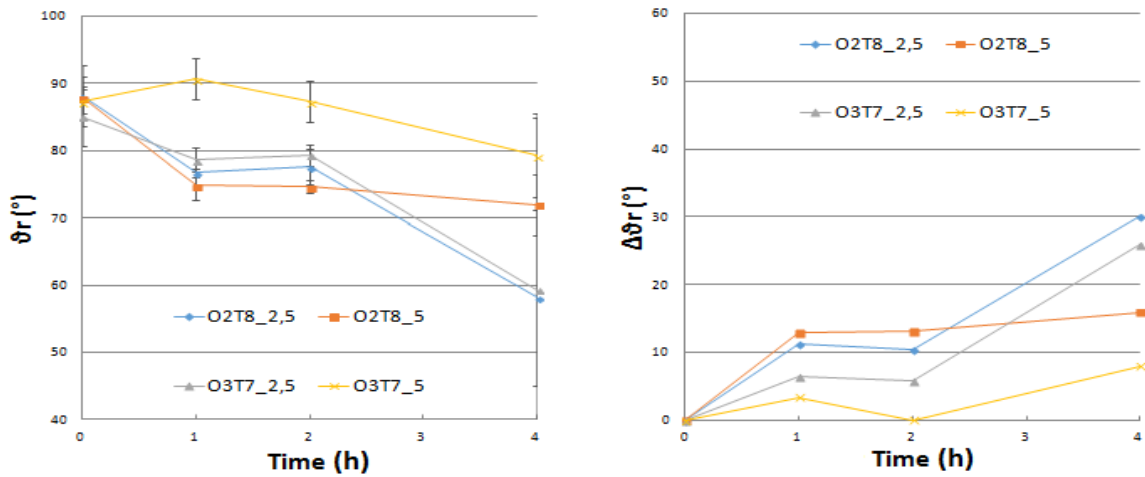


Figura 3.18. Andamento degli angoli di recessione (sinistra) e del loro decremento rispetto al valore iniziale (destra) in funzione del tempo.

Anche in questo caso sono state prese delle immagini al microscopio ottico relative alle fasi precedenti e successive al test, presentate nelle figure da 3.19 a 3.22. Come era prevedibile, dal momento che il test risulta essere meno aggressivo, non sono visibili particolari segni di degradazione superficiale, a testimonianza della buona durabilità dei rivestimenti in queste particolari condizioni.

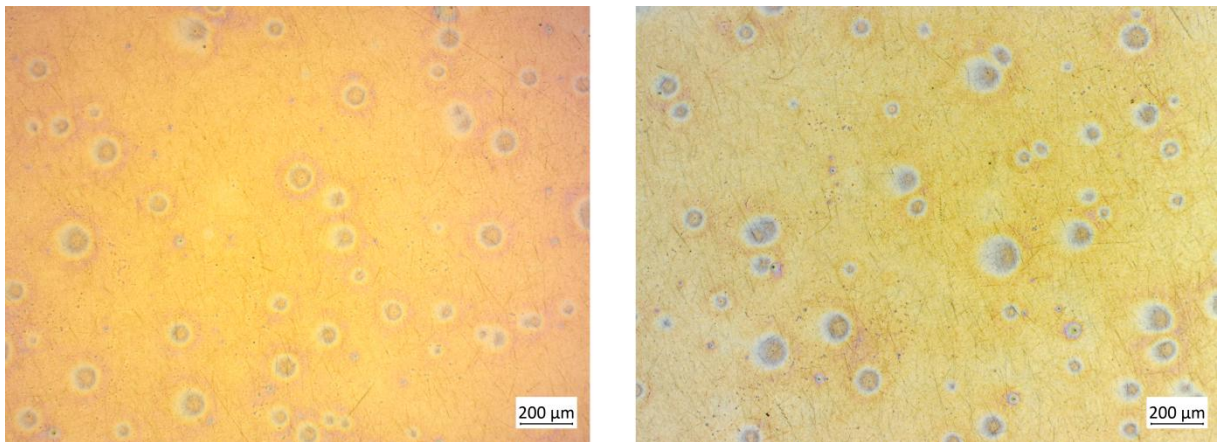


Figura 3.19. Immagini al microscopio ottico del campione O2T8-2,5 prima (sinistra) e dopo (destra) impianto, ingrandimento 5x.

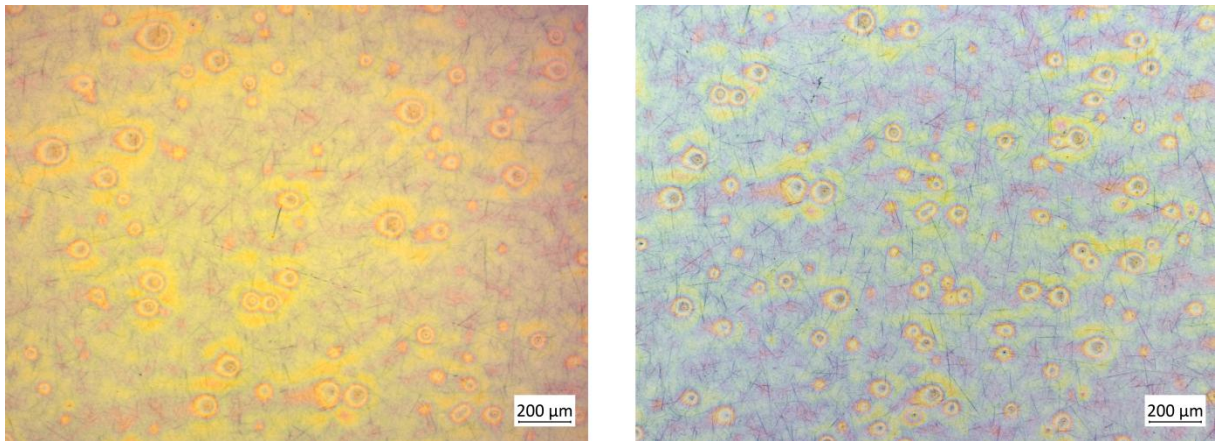


Figura 3.20. Immagini al microscopio ottico del campione O2T8-5 prima (sinistra) e dopo (destra) impianto, ingrandimento 5x.

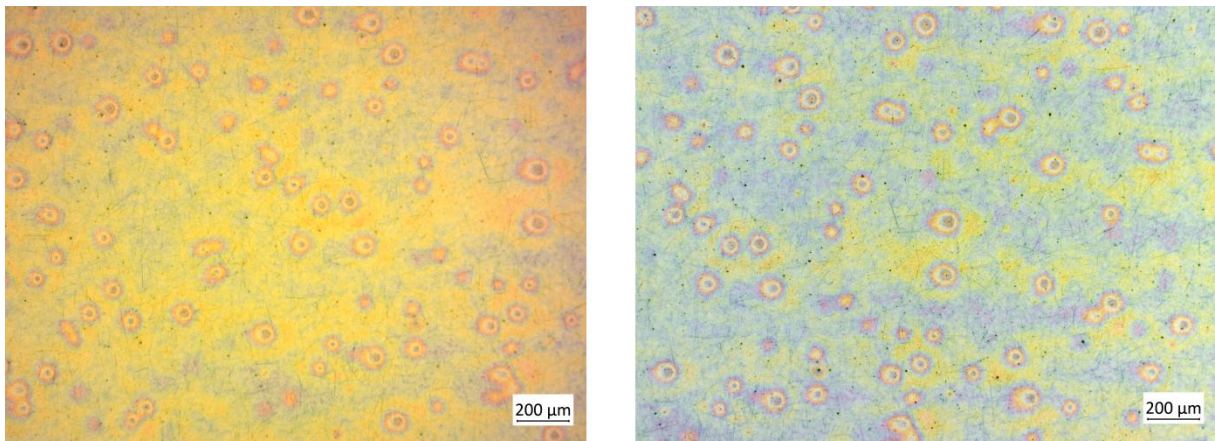


Figura 3.21. Immagini al microscopio ottico del campione O3T7-2,5 prima (sinistra) e dopo (destra) impianto, ingrandimento 5x.

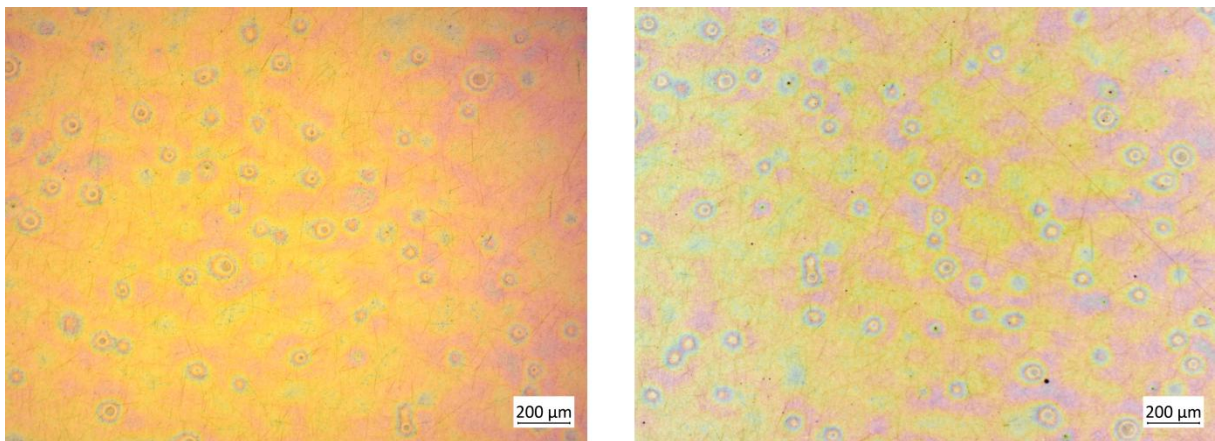


Figura 3.22. Immagini al microscopio ottico del campione O3T7-5 prima (sinistra) e dopo (destra) impianto, ingrandimento 5x.

Infine in Tabella 3.5 si riportano i risultati del *pencil test*, una prova normata che permette di testare la resistenza meccanica del rivestimento, in particolar modo la sua durezza. Come si può vedere, l'esito di questa prova non mette in luce particolari differenze tra i vari rivestimenti, i quali hanno mostrato i primi segni di incisione a partire dalla matita con durezza 2H.

Tabella 3.5 Risultati del *pencil test* sui campioni O_xT_y

Durezza Matita	O2T8 – 2,5	O2T8 – 5	O3T7 – 2,5	O3T7 – 5
6B	Non inciso	Non inciso	Non inciso	Non inciso
2B	Non inciso	Non inciso	Non inciso	Non inciso
HB	Non inciso	Non inciso	Non inciso	Non inciso
2H	Inciso	Inciso	Inciso	Inciso

In conclusione per quanto riguarda i rivestimenti della serie O_xT_y , dalle immagini al microscopio si può notare come tutti i film risultino poco omogenei, causando variazioni locali di spessore pari a circa 50 nm. Nonostante questo, però, il coating è privo di zone in cui il substrato risulta scoperto, anche in seguito ad un una prova aggressiva come il test di *boiling*. Dal confronto degli angoli di contatto, si può constatare che tutti i film realizzati possiedono buone caratteristiche di idrofobicità, in particolare, gli angoli di avanzamento e di recessione della serie O3T7 risultano di circa 3 o 4° superiori a quelli della serie O2T8. L'ottimizzazione della velocità di deposizione ha permesso la realizzazione di 4 coating a diverso spessore, con valori che variano dai 200 ai 400 nm. Dai test di *boiling* in immersione e in sospensione si è riscontrato un comportamento migliore per i rivestimenti a maggior spessore, ovvero O2T8-5 nel test in immersione e O3T7-5 in quello in sospensione. I risultati di questi test sono molto simili, se non leggermente migliori, ad alcuni coating studiati in precedenza. Questo è un dato molto significativo in quanto, il rivestimento P7M3, aveva mantenuto un HTC pari a $95 \text{ kWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ per una durata di oltre 50 ore (^{17,18}). Sarebbe quindi interessante, in futuro, testare i campioni della serie O_xT_y nell'impianto di vapor saturo per verificarne le reali prestazioni.

3.2 Rivestimenti biomimetici

In questo lavoro di tesi, il film M5T5 costituisce lo strato idrofobico sottostante e viene utilizzato per tutti gli esperimenti svolti. Il pattern idrofilico invece si ottiene a partire da un film della serie T_x. Variando la concentrazione di silice nella soluzione, infatti, si ottengono dei pattern con caratteristiche morfologiche differenti.

Nello studio pubblicato da Colusso *et al.*⁽¹⁾ e svolto su substrati di silicio, sono state realizzate due tipologie di pattern: il primo, denominato *small pattern*, è stato ottenuto utilizzando la soluzione T0,3 e ha prodotto delle goccioline avente un diametro medio di 7,3 μm; il secondo invece, denominato *large pattern*, è stato ottenuto utilizzando la soluzione T1,3 e ha prodotto delle goccioline avente un diametro medio 59 μm.

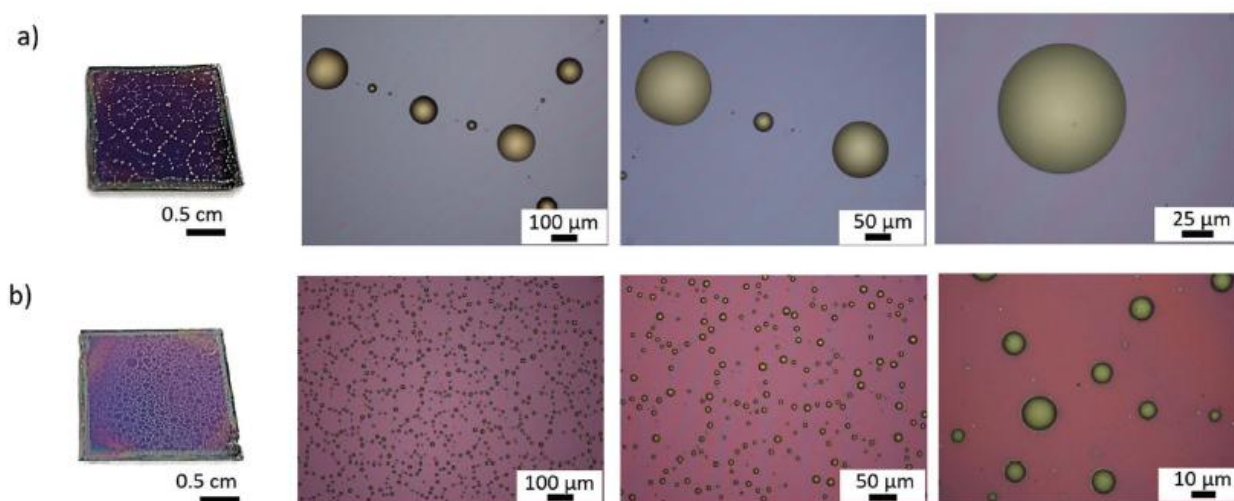


Figura 3.23. Foto e immagini al microscopio dei rivestimenti *large pattern* (a) e *small pattern* (b).

In seguito ai primi test effettuati si è visto che, a parità di concentrazione delle soluzioni T_x, si ottenevano dei pattern più piccoli rispetto ai corrispettivi realizzati su silicio. Per questo motivo, si sono condotti una serie di esperimenti testando in totale 4 diverse concentrazioni, il che ha permesso di poter analizzare come questo fattore incida sulle caratteristiche del pattern. Come riportato in Tabella 2.2, le soluzioni realizzate sono state la T0,75, T1,3, T1,5 e T2,0.

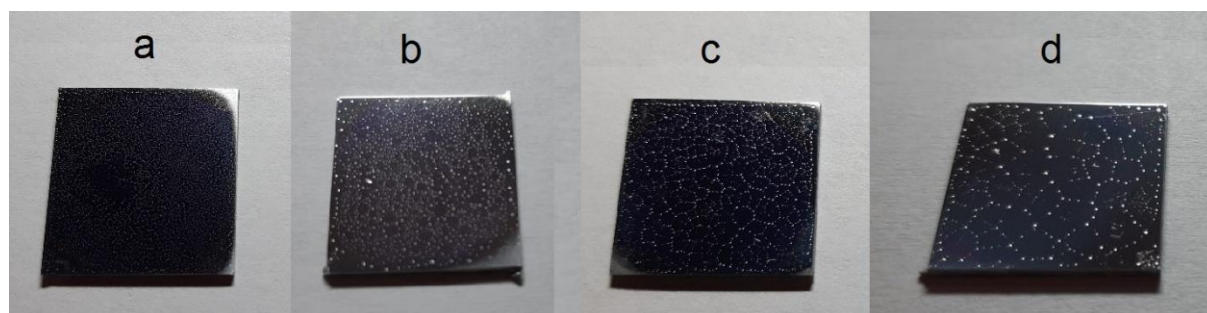


Figura 3.24. Foto scattate ai campioni con pattern: a) T0,75, b) T1,3, c) T1,5, d) T2,0.

Nella Figura 3.25 sono mostrate delle immagini al microscopio ottico dei 4 rivestimenti realizzati. Come si può notare, aumentando la concentrazione di silice si ottengono pattern di dimensioni sempre maggiori. È stato inoltre visto che utilizzando la soluzione T2,0 nelle goccioline aventi dimensioni maggiori si formavano delle cricche anche prima del trattamento termico, compromettendo così la qualità del rivestimento. Si è così giunti alla conclusione che esista un limite massimo per la dimensione della goccia affinché non si verifichi questo fenomeno e sperimentalmente questo valore corrisponde ad un diametro di circa 200 μm .

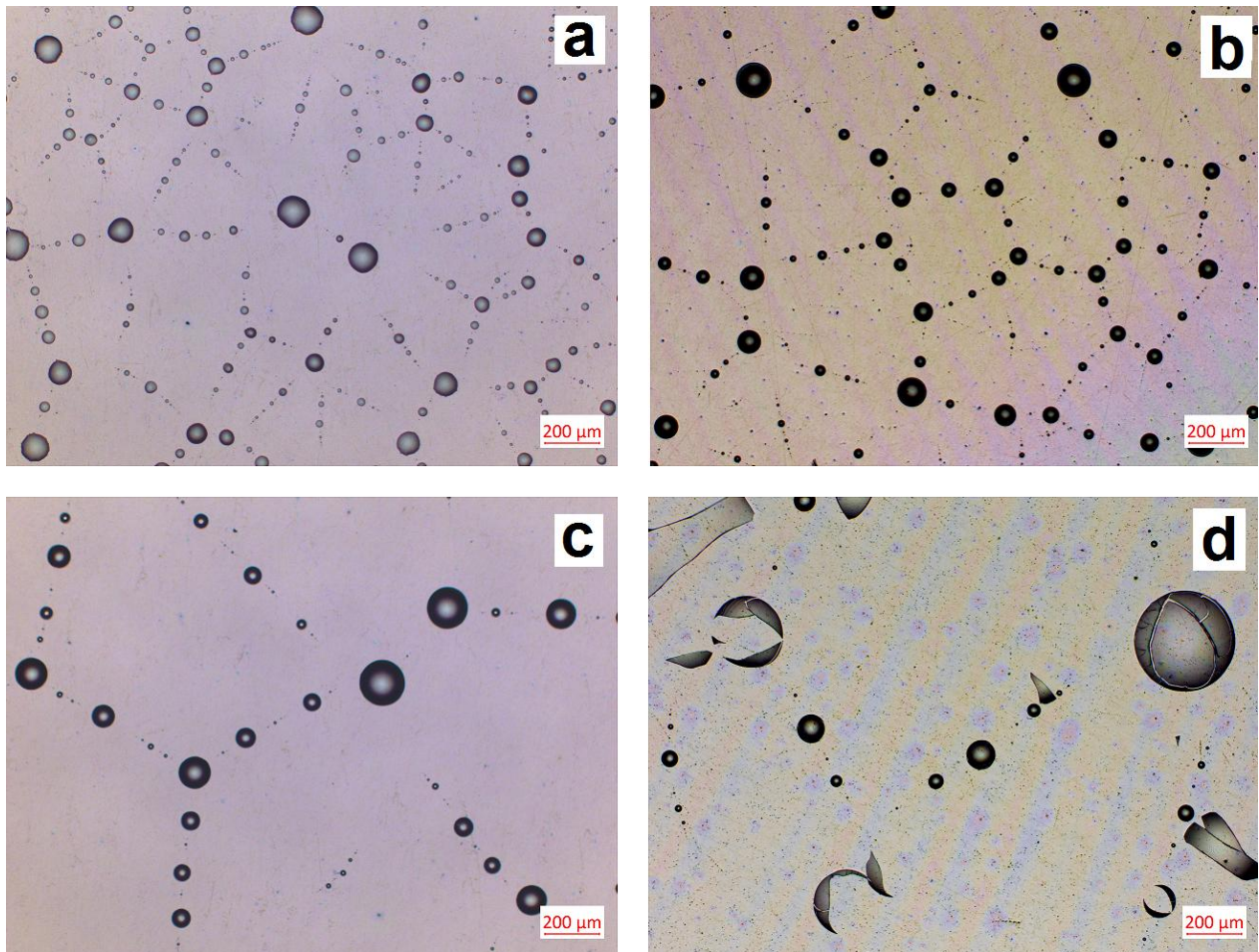


Figura 3.25. Immagini al microscopio ottico dei diversi rivestimenti realizzati, ingrandimento 5x: a) T0,75, b) T1,3, c) T1,5, d) T2,0.

Successivamente sono stati analizzati gli spessori e gli angoli di avanzamento e recessione dei singoli film che compongono il rivestimento. I risultati vengono riassunti in Tabella 3.6.

Tabella 3.6. Spessori e angoli di avanzamento dei film M5T5 e T_x

	Spessore (nm)	θ _a (°)	θ _r (°)	Isteresi
M5T5	372 ± 11	86,6 ± 1,3	72,4 ± 1,2	15,2 ± 1,3
T0,75	241 ± 8	75,5 ± 1,7	55,8 ± 2,4	19,8 ± 1,7
T1,3	373 ± 11	73,4 ± 2,2	53,9 ± 2,1	19,6 ± 1,5
T1,5	438 ± 7	72,3 ± 2,6	52,5 ± 3,7	19,7 ± 1,6

Sperimentalmente si è riscontrato che la bagnabilità dei film T_x non era costante nel tempo, in particolare, nel giorno successivo al trattamento termico si ottenevano valori degli angoli di avanzamento e recessione pari a circa 90 e 70° gradi rispettivamente, per poi stabilizzarsi dopo qualche giorno. Per questo motivo, i valori degli angoli riportati si riferiscono a misure effettuate dopo 2-3 giorni dal trattamento termico. Analizzando questi dati, però, si può vedere come i film T_x non rappresentino in realtà delle superfici altamente idrofiliche, specialmente per quanto riguarda l'angolo di recessione che idealmente dovrebbe essere più basso. Il film M5T5 invece, oltre a mantenere le sue caratteristiche di bagnabilità nel tempo, possiede dei valori degli angoli tali da poter essere utilizzato come base per la deposizione del secondo film. Infatti, svolgendo questi esperimenti parallelamente a quelli riguardanti i rivestimenti O_xT_y, è stata effettuata una prova utilizzando il film O2T8 al posto dell'M5T5, in quanto più idrofobico; il risultato però è stato che la soluzione in fase di *spinning* sia scivolata via del tutto dalla superficie per via della scarsa bagnabilità del nuovo film testato, rendendo così impossibile la realizzazione del pattern idrofilico.

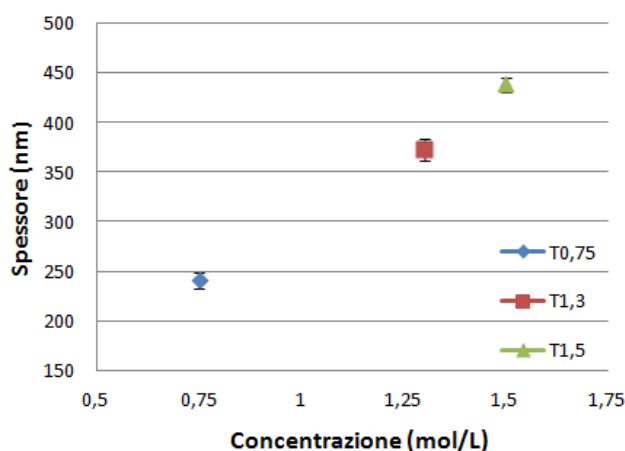


Figura 3.26. Grafico che mostra la dipendenza dello spessore dalla concentrazione molare della soluzione.

Per quanto riguarda gli spessori invece, analizzando il grafico di 3.26 si può constatare che esiste una dipendenza lineare tra la concentrazione della soluzione e lo spessore finale del film.

Da un'analisi al microscopio ottico dei singoli film, mostrati in figura 3.27, si può notare che essi risultano molto omogenei, implicando quindi che il loro spessore si mantenga pressoché costante. I puntini neri visibili nelle immagini, invece, sono imperfezioni del substrato di alluminio non eliminate nel processo di lappatura. Infine, dall'immagine relativa al film T2,0, si può constatare che anche in questo caso sono presenti cricche in tutta la sua superficie, confermando le ipotesi secondo cui questa concentrazione comporti spessori troppo elevati per il tipo di trattamento, con conseguenti stress termici catastrofici.

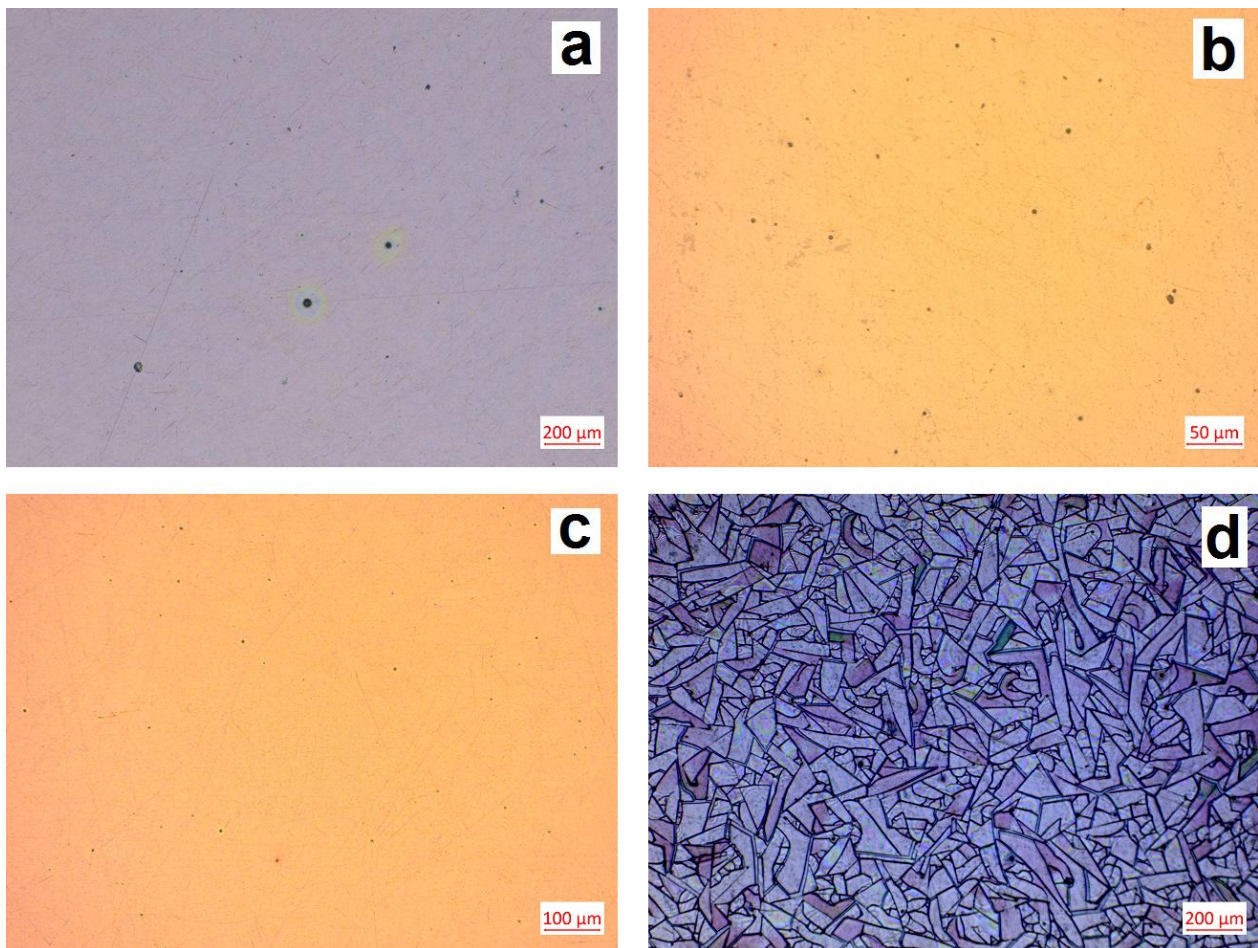


Figura 3.27. Immagini al microscopio ottico dei singoli film del rivestimento: a) M5T5, ingrandimento 5x, b) T0,75, ingrandimento 20x, c) T1,5, ingrandimento 10x, d) T2,0, ingrandimento 5x.

I singoli film del rivestimento sono stati poi analizzati chimicamente tramite spettroscopia FT-IR in modalità ATR. Gli spettri relativi ai campioni M5T5 e T1,5 sono mostrati in Figura 3.28.

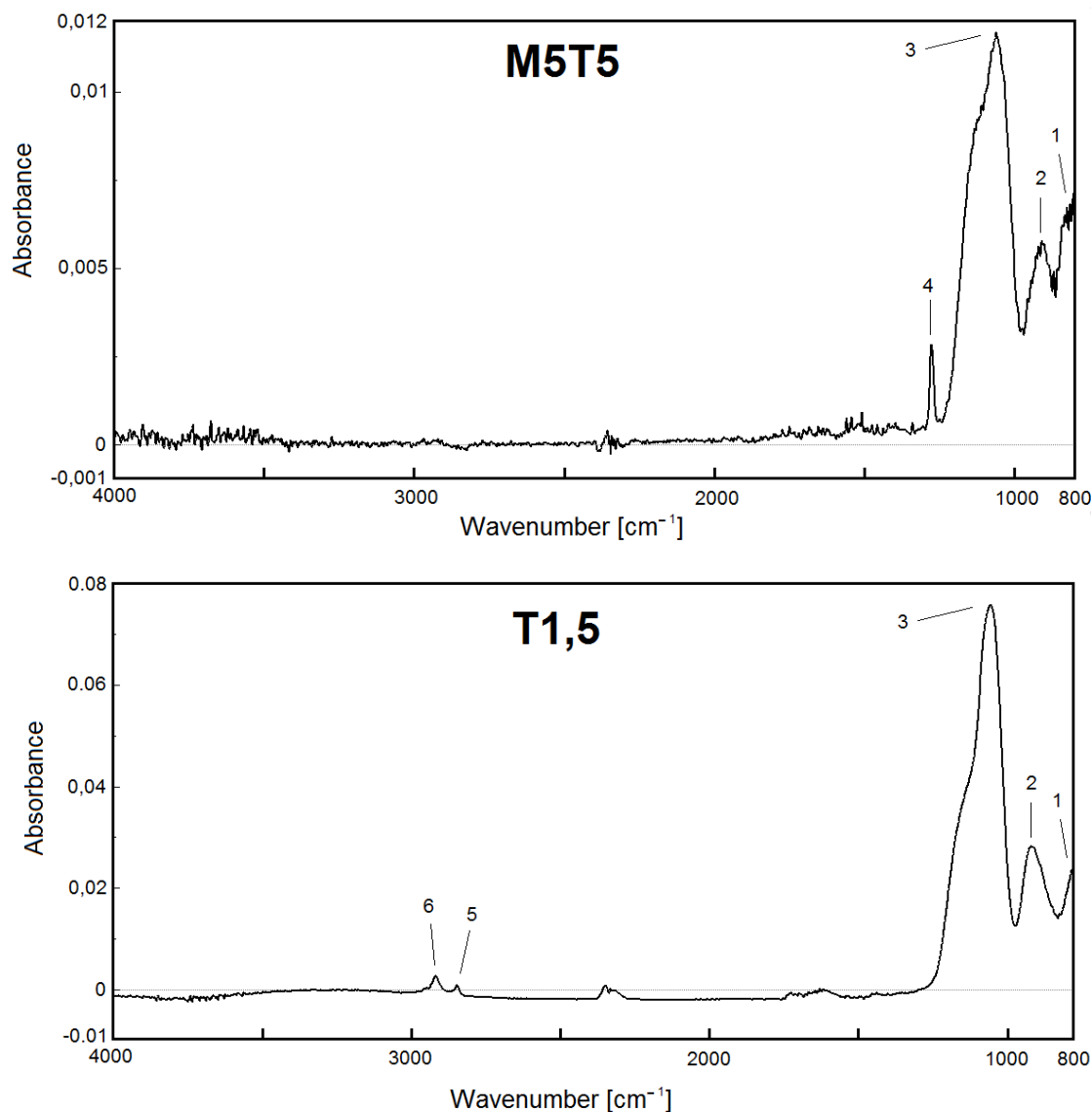


Figura 3.28. Spettri FT-IR dei film M5T5 (sopra) e T1,5 (sotto)

Analizzando gli spettri si nota che entrambe le composizioni condividono i primi 3 picchi, caratteristici dei composti con alcossidi di silicio. A 800 e 1080 cm⁻¹ si individuano infatti i picchi relativi rispettivamente al *bending* e allo *stretching* del legame Si-O-Si, mentre, a 920 cm⁻¹, è presente il picco relativo alla vibrazione O-H della molecola Si-OH. A 1275 cm⁻¹ si individua il picco relativo al legame Si-CH₃ dovuto al gruppo funzionale dell'MTES che, infatti, è assente nello spettro della composizione T1,5. I picchi che si trovano a 2850 e 2920 cm⁻¹ sono attribuibili allo stretching C-H. Si può notare infine la presenza di rumore dovuto ai picchi della CO₂ che si trovano a 2300 cm⁻¹. In tabella 3.7 sono riportati i picchi appena descritti relativi ai film M5T5 e T1,5, associando ad ognuno di questi il tipo di vibrazione del legame, in accordo con i dati che si possono trovare in letteratura ⁽¹⁰⁾.

Tabella 3.7. Picchi IR relativi ai film M5T5 e T1,5

Numero picco	Numero d'onda (cm ⁻¹)	Tipo di vibrazione
1	800	Si-O-Si bending
2	920	O-H in Si-OH
3	1080	Si-O-Si stretching
4	1275	Si-CH ₃
5, 6	2840-3000	C-H stretching

Oltre alle immagini raccolte al microscopio ottico, è stato possibile analizzare il rivestimento idrofobico/idrofilico M5T5-T1,3 al SEM. Le immagini raccolte, riportate in Figura 3.29, sono molto utili per una più completa analisi morfologica del pattern realizzato, data la miglior risoluzione di questo strumento.

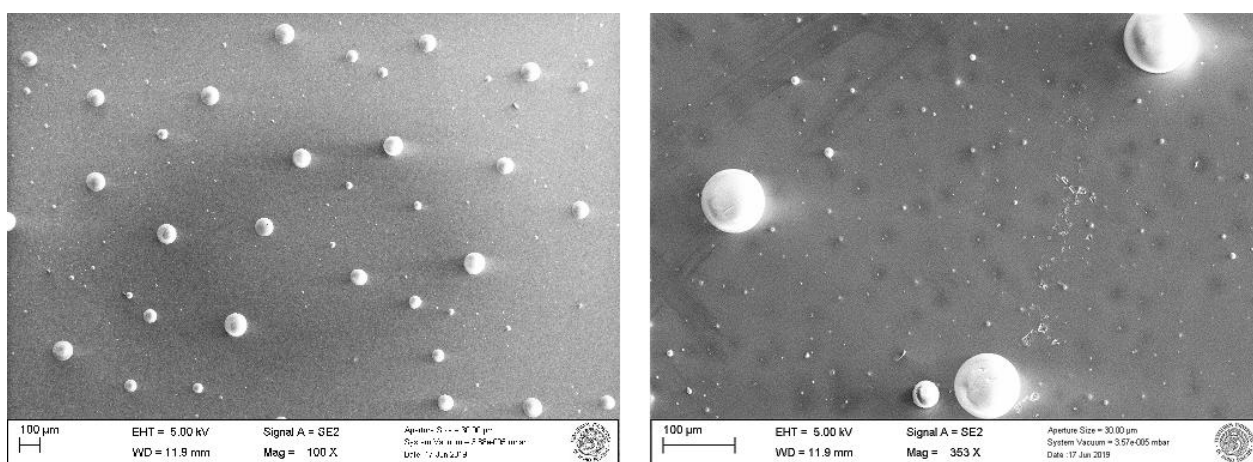


Figura 3.29. Immagini SEM del rivestimento M5T5-T1,3.

Successivamente, sono state eseguite delle analisi d'immagine relative ai pattern realizzati con le 3 diverse soluzioni. Utilizzando il software *Image Pro-Plus 6.0*, è possibile ricavare ad esempio i valori del diametro e dell'area di ogni singola gocciolina del pattern. Questi dati consentendo poi di calcolare, per ognuna delle soluzioni utilizzate, il diametro medio e la percentuale di superficie coperta di quel preciso pattern. I pattern relativi alle soluzioni T0,75 e T1,5 sono stati realizzati sui campioni più piccoli con lato di 2 cm, invece, quelli relativi alla soluzione T1,3 sono stati realizzati sui campioni più grandi con lato di 4 cm. Inoltre, per ogni concentrazione sono state analizzate 4 immagini scattate in punti diversi dei campioni, per una più corretta interpretazione statistica dei dati. In Tabella 3.8 sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 3.8. Valori del diametro medio e superficie occupata da diversi pattern

	T0,75	T1,3	T1,5
Diametro medio (μm)	$26,4 \pm 1,3$	$35,2 \pm 5,0$	$52,1 \pm 6,8$
Densità particelle (mm^{-2})	53 ± 5	25 ± 9	11 ± 2
Superficie occupata (%)	5,3	4,2	4,4

Analizzando i dati si può vedere innanzitutto che variando la concentrazione della soluzione non si hanno grosse differenze nella percentuale di area occupata dal pattern. In realtà è confermato anche dallo studio pubblicato da Colusso *et al.*⁽¹⁾ che la percentuale maggiore di superficie occupata sia data dal pattern più piccolo, anche se solo di 1 punto percentuale. Per densità di particelle, invece, si intende il rapporto tra il numero di goccioline e l'area totale. Confrontando i grafici di 3.30, si può notare che esiste una dipendenza lineare per i valori del diametro medio e della densità delle particelle in funzione della concentrazione, seppur con diverse costanti di rapporto. Infatti, prendendo in esame solo le concentrazioni T,075 e T1,5, si può vedere che raddoppiando la concentrazione il diametro medio raddoppia anch'esso, mentre, nel caso della densità di particelle, raddoppiando la concentrazione questa si riduce di 5 volte. I valori del diametro relativi alla soluzione T1,3 invece, che risultato di poco inferiori rispetto alle stime teoriche, potrebbero essere quindi stati causati dall'utilizzo di un campione di diverse dimensioni.

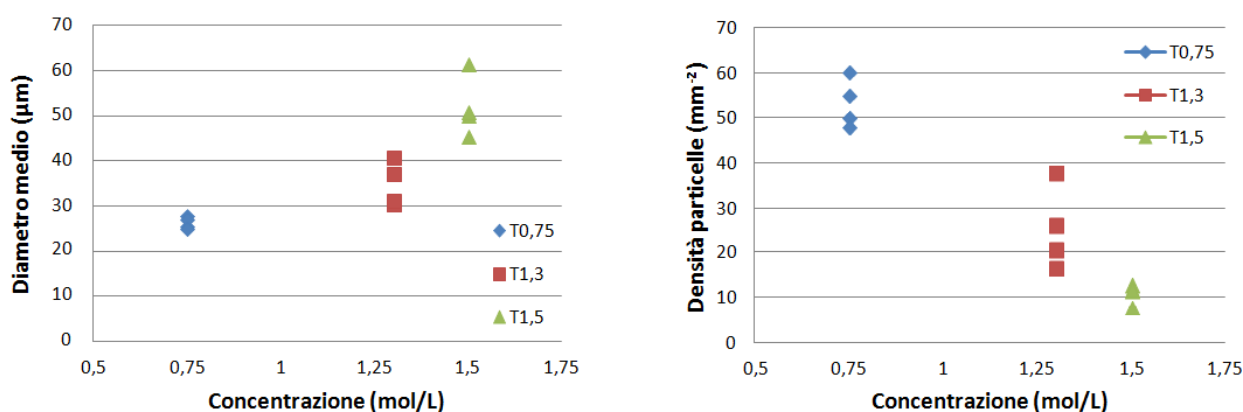


Figura 3.30. Valori del diametro medio e della densità delle goccioline in funzione della concentrazione della soluzione.

Infine, sono stati condotti dei test nell'impianto di aria umida per valutare le prestazioni del rivestimento biomimetico in termini di scambio termico e di massa d'acqua condensata. Per avere sufficienti termini di paragone, inoltre, sono stati testati in aggiunta altri 3 campioni aventi caratteristiche di bagnabilità molto differenti. Per una più chiara comprensione, vengono elencati i 4 campioni testati nell'impianto specificando il nome con cui verranno identificati nei grafici a seguire:

- Rivestimento biomimetico M5T5-T1,3 → IBRIDO;
- Rivestimento idrofobico M5T5 → M5T5;
- Rivestimenti idrofilico T1,3 → TEOS;
- Alluminio non rivestito → NON TRATTATO

Inoltre, se non specificato, quando si farà riferimento al valore dell'HTC, è da intendersi il coefficiente di scambio termico calcolato attraverso la massa di condensato, come visto nel §2.6.8. Le prove sono state eseguite mantenendo costante la temperatura e la velocità dell'aria umida all'interno della camera di prova. A parità di condizioni operative di temperatura e velocità dell'aria, si è analizzata l'influenza dell'umidità relativa e della differenza tra temperatura di rugiada e temperatura di parete sulle prestazioni di scambio termico e di trasporto di massa di ciascuna superficie. Le condizioni operative vengono così riassunte:

- La temperatura dell'aria, indicata con il simbolo T_a , è pari a 20 °C;
- La velocità dell'aria, definita con il simbolo V_a , è pari a 1 m/s;
- L'umidità relativa dell'aria, identificata con RH, è pari al 50, 70 e 90%
- Per RH=50 % si imposta una differenza tra la temperatura dell'aria e della parete, ΔT_{dw} , pari a 2, 4, 6 e 8 K;
- Per RH=70 % si imposta ΔT_{dw} pari a 2, 4, 6, 8, 10 e 12 K;
- Per RH=90 % si imposta ΔT_{dw} pari a 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 K.

In figura 3.31 sono mostrati i grafici relativi ai test condotti con umidità relativa pari al 50 e 70%. Analizzando i risultati ottenuti, per differenze di temperatura inferiori a 4 K il valore del coefficiente varia significativamente a seconda del rivestimento utilizzato, ottenendo, per $\Delta T_{dw}=4K$, un valore di circa 3 volte superiore confrontando l'HTC del TEOS rispetto all'ibrido. A bassi ΔT_{dw} il campione idrofobico e il campione non trattato risultano comparabili. L'influenza della tipologia del rivestimento diventa meno marcata al crescere del sottoraffreddamento, evidenziando valori dell'HTC simili o con al massimo un miglioramento del 15% dell'ibrido rispetto gli altri campioni.

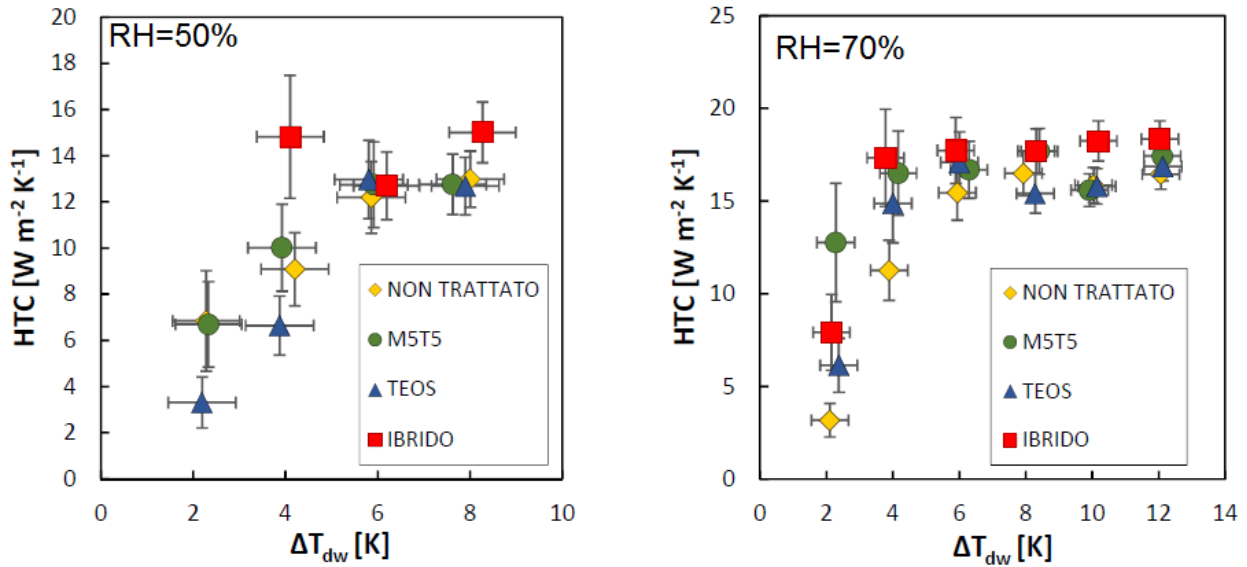


Figura 3.31. Andamento dell'HTC al variare del rivestimento e del ΔT_{dw} per RH=50% (sinistra) e RH=70%(destra).

Lo stesso andamento si può riscontrare per un'umidità relativa del 70 %. In questa condizione il campione idrofobico si avvicina alle prestazioni dell'ibrido fino a ΔT_{dw} pari a 6 K. Per ΔT_{dw} pari a 10 K, invece, si osserva un HTC dell'ibrido sensibilmente più alto degli altri 3 campioni.

Interessante è infine il confronto ad umidità relativa pari al 90%, rappresentato in Figura 3.32, dove si nota che tutti i campioni sono più performanti rispetto agli altri 2 casi analizzati. Per tutti i valori di sottoraffreddamento imposti il campione che mostra il coefficiente maggiore è il campione con rivestimento biomimetico. Il campione M5T5 assume valori confrontabili a quest'ultimo per differenze di temperatura inferiori a 4 K.

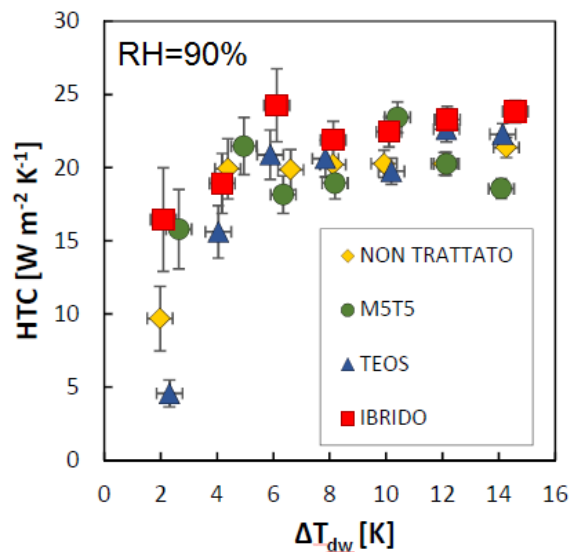


Figura 3.32. Andamento dell'HTC al variare del rivestimento e per ΔT_{dw} RH=90.

In generale l'HTC dell'M5T5 risulta inferiore rispetto a quanto misurato per il TEOS e il campione non rivestito, nonostante le sua idrofobicità.

Dalle analisi effettuate si può quindi concludere che per bassi ΔT_{dw} , ovvero minori o uguali a 4 K, si osserva un'influenza interessante sia del campione idrofobico M5T5 sia del campione ibrido con un valore dell'HTC fino a 4 volte superiore rispetto gli altri due campioni testati. Questo può essere molto vantaggioso in ambito industriale in quanto, negli scambiatori di calore, l'interesse è quello di poter lavorare con differenze di temperatura ridotte a parità di flusso termico scambiato, così da avere aree di scambio termico ridotte e quindi minori costi di fabbricazione. Per ΔT_{dw} superiori a 4 K, con le condizioni operative adottate, non sembra esserci un effetto rilevante del rivestimento idrofobico M5T5 sul coefficiente di scambio termico rispetto al campione non rivestito e al campione TEOS. Infine, per tutti i ΔT_{dw} fissati, il rivestimento ibrido risulta essere molto interessante per lo sviluppo di superfici maggiormente performanti nello scambio termico durante la condensazione di aria umida. La presenza di goccioline idrofiliche in silice produce una maggiore concentrazione di condensato intorno a queste, mentre il rivestimento idrofobico consente il rinnovamento della superficie per la formazione di nuovo condensato. Questi due fenomeni simultanei si traducono in prestazioni di scambio termico più efficienti.

In Figura 3.33 si osserva l'andamento del coefficiente di trasporto di massa per un'umidità relativa pari al 50 e al 70%. Nel primo caso, l'influenza del rivestimento risulta più rilevante per ΔT_{dw} inferiori a 4 K. In particolare, per ΔT_{dw} pari a 4 K, il valore di K_{massa} aumenta più del doppio passando dal campione idrofilico al campione ibrido.

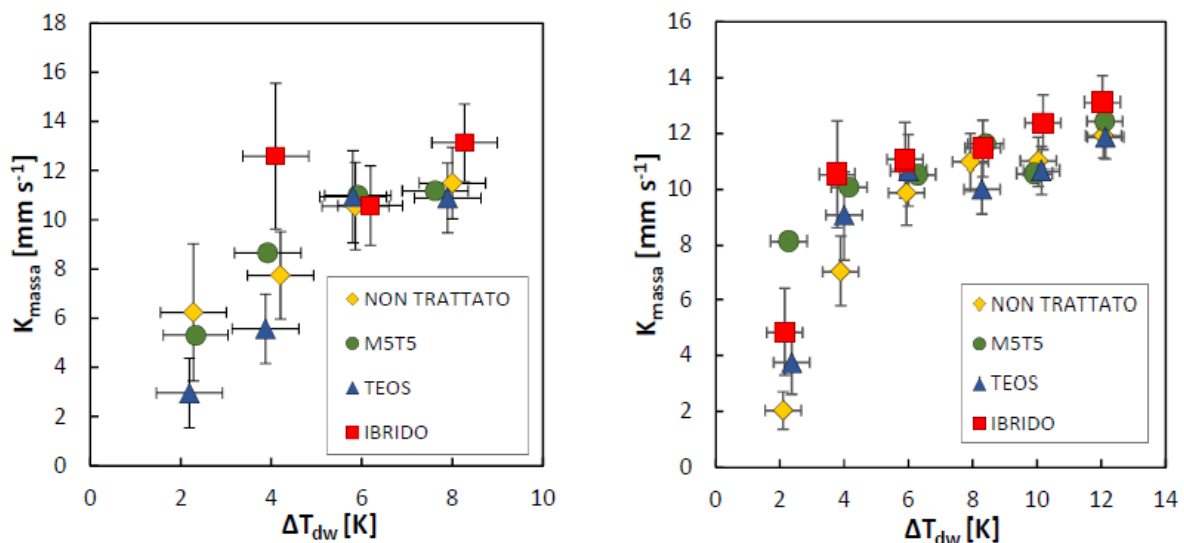


Figura 3.33. Andamento del K_{massa} al variare del rivestimento e del ΔT_{dw} per RH=50% (sinistra) e RH=70%(destra).

Per ΔT_{dw} superiori a 4 K, il valore di K_{massa} risulta comparabile tra i campioni non trattato, M5T5 e TEOS mentre si osserva un leggero incremento per il campione ibrido. Per RH pari al 70%, si osserva un'influenza più marcata del rivestimento a bassi ΔT_{dw} . Per ΔT_{dw} pari a 2 K, infatti, si registra un miglioramento del trasporto di massa per il campione idrofobico fino a 4 volte superiore rispetto all'alluminio non trattato. Per ΔT_{dw} maggiori di 4 K, invece, il rivestimento ibrido risulta avere sempre il più alto coefficiente di trasporto di massa, seppur risulti comunque confrontabile con gli altri. Anche per RH pari al 90%, visibile in 3.34, si osserva lo stesso comportamento appena descritto. L'unica eccezione si riscontra per ΔT_{dw} pari a 6 K in cui il K_{massa} del campione ibrido è nettamente superiore a quello degli altri campioni analizzati.

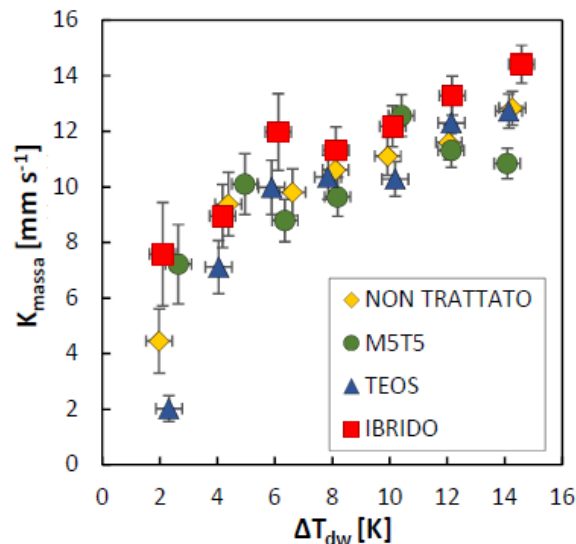


Figura 3.34. Andamento del K_{massa} al variare del rivestimento e per ΔT_{dw} RH=90.

In definitiva, quindi, anche per il trasporto di massa si osservano i medesimi vantaggi ottenuti per il coefficiente di scambio termico. Così come per l'HTC, l'analisi mostra che per ridotti ΔT_{dw} , il trasporto di massa sia migliore per il campione M5T5 e il campione ibrido per qualsiasi valore di umidità. Per ΔT_{dw} alti, invece, il trasporto di massa avviene in maniera più efficiente per il campione ibrido..

Capitolo 4

CONCLUSIONI

Questo lavoro è nato con l'obiettivo di studiare e realizzare una nuova tipologia di rivestimenti sol-gel a base OTES, un alcossido di silice caratterizzato da una lunga catena organica responsabile del carattere idrofobico del coating. Ciò che si richiede di realizzare è un rivestimento capace di mantenere un regime di condensazione a gocce in condizioni di vapor saturo per tempi sufficientemente lunghi, così da aumentare notevolmente lo scambio termico attraverso la superficie. Parallelamente, sono stati condotti degli studi su un innovativo rivestimento biomimetico che favorisce anch'esso la condensazione a gocce, e che si ispira all'esoscheletro dello *Stenocara gracilipes*, un coleottero originario del deserto del Namib. Il rivestimento, ottenuto sempre mediante tecnica sol-gel, è composto da un film idrofobico sotto e da un pattern di isole idrofiliche sopra.

Nel caso dei rivestimenti a base OTES, è stato fondamentale svolgere una serie di test preliminari su campioni di silicio per ottimizzare la tecnica e studiare l'influenza dei parametri di processo sui film ottenuti. Questo ha permesso innanzitutto di verificare l'aumentata idrofobicità data dall'OTES rispetto ai precursori precedentemente utilizzati, con angoli di avanzamento e recessione rispettivamente pari a circa 103 e 90°. Gli esperimenti effettuati hanno mostrato un aumento crescente di questi valori all'aumentare della concentrazione di OTES nella soluzione, fino ad un massimo del 30%. Oltre queste percentuali, per le quali è stato impossibile realizzare film sufficientemente sottili, i valori degli angoli si stabilizzano, in accordo con i dati in letteratura. Per ottenere film di spessore compresi tra i 200 e i 400 nm, sono state utilizzate velocità di estrazione comprese tra i 5 e i 10 cm/min, a seconda della composizione della soluzione. Infatti, al crescere della percentuale di OTES si osserva un aumento dello spessore a parità di velocità, dovuto alla maggiore viscosità della soluzione. Di notevole importanza è infine il trattamento termico, effettuato alla temperatura di 200°C per 2 ore, per non rischiare di avvicinarsi alla temperatura di degradazione della parte organica che avviene a 259°C.

Successivamente si sono quindi effettuati dei test sui campioni di alluminio utilizzando le soluzioni denominate O2T8 e O3T7, risultate le migliori dai risultati dei test preliminari. Inizialmente ci si è accorti che l'omogeneità dei film che caratterizzavano i campioni di silicio non fosse riscontrabile anche su questo tipo di substrato. Il film, infatti, presenta numerose

zone in cui lo spessore varia anche di 50 nm, individuabili dalle diverse colorazioni visibili al microscopio ottico. Questo, tuttavia, sembra non inficiare i valori di angoli di avanzamento e recessione, che risultano coerenti con quelli misurati su silicio. Le velocità di estrazione ottimizzate durante le prove sono state abbassate a 2,5 e 5 cm/min, inoltre passando dal silicio all'alluminio si sono riscontrati aumenti significativi di spessore a parità di velocità. L'analisi FT-IR del rivestimento ha permesso di analizzare la sua composizione chimica attraverso lo studio dei picchi, sebbene il picco relativo al gruppo dell'OTES non sia ben visibile. L'analisi della resistenza meccanica attraverso il *pencil test* ha mostrato lo stesso risultato per tutte e 4 le tipologie di coating realizzati, mostrando segni di incisione a partire dalla matita 2H.

Successivamente, per avere dei dati relativi alla durabilità dei rivestimenti, sono stati eseguiti i test di *boiling* in immersione e in sospensione, che simulano le condizioni operative di un impianto di vapor saturo. Il test di *boiling* in immersione è risultato essere una prova molto aggressiva, causando già dopo 10 minuti una totale perdita dell'idrofobicità per tutti i campioni analizzati. In questa prova, però, un comportamento leggermente migliore lo si è riscontrato nel campione O2T8-5 che ha fatto misurare valori di isteresi inferiori agli altri al termine della prova. Nel test in sospensione, che risulta meno critico, si hanno invece riportato i risultati migliori per il campione O3T7-5, con un calo del valore di isteresi di appena 9° al termine della prova. Da questi test si può quindi concludere che sia più marcata l'influenza dello spessore rispetto a quello della composizione per mantenere le caratteristiche idrofobiche nel tempo. Inoltre, confrontando i risultati di questi test eseguiti su altri rivestimenti, si nota come la serie O_xT_y sia paragonabile, se non migliore, alla serie P_xM_y , la quale ha dato ottimi risultati nei test in impianto. In particolare, il rivestimento P7M3 ha fatto registrare un HTC pari a $95 \text{ kWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ per una durata di oltre 50 ore.

Per quanto riguarda il rivestimento biomimetico idrofobico/idrofilico, inizialmente si è cercato di riprodurre i risultati ottenuti nello studio pubblicato da Colusso *et al.*⁽¹⁾ in cui sono stati realizzati dei pattern su silicio con caratteristiche morfologiche diverse. Questi pattern, denominati *small* e *large*, sono stati ottenuti rispettivamente a partire dalle soluzioni T0,3 e T1,3. Dalle prime analisi è emerso che passando dal silicio all'alluminio, a parità di concentrazione, le dimensioni dei pattern risultano inferiori. Di conseguenza sono state studiate 4 diverse concentrazioni, T0,75, T1,3, T1,5 e T2,0, per avere un'analisi completa dell'influenza di questo parametro sulle caratteristiche del pattern. Nel caso della soluzione T2,0, il pattern ha riportato cricche sulla maggior parte delle goccioline formate, a causa probabilmente delle dimensioni troppo elevate di queste ultime. Negli altri 3 casi, invece, sono stati realizzati dei pattern dalle caratteristiche morfologiche differenti. Tramite analisi d'immagine è stato possibile ricavare i valori di diametro medio, densità delle particelle e percentuale di superficie coperta per tutte e 3 le concentrazioni studiate. I risultati mostrano una dipendenza lineare sia del diametro medio che della densità delle goccioline al variare

della soluzione utilizzata. Aumentando la concentrazione da 0,75 a 1,5 mol/L, il diametro medio delle goccioline passa da 26,4 a 52,1 μm mentre la densità da 53 a 11 mm^{-2} . La percentuale di superficie occupata, invece, si mantiene fissa intorno al 4-5% riportando valori maggiori nel caso della soluzione T0,75. L'analisi degli spessori sui singoli film mostra la stessa dipendenza dalla concentrazione mostrata nel caso del diametro medio. Si intuisce quindi, come ipotizzato, che spessori maggiori del film idrofilici si trasformino in seguito al *dewetting* in pattern più grandi. Anche in questo caso le analisi FT-IR hanno permesso di caratterizzare chimicamente i singoli film del rivestimento biomimetico. In particolare, l'unica differenza tra gli spettri dell'M5T5 e del T1,3 è rappresentata dal picco del legame Si-CH₃, caratteristico del primo composto.

Infine per questa tipologia di rivestimenti è stato possibile eseguire delle prove nell'impianto di aria umida, con lo scopo di analizzare e calcolare il coefficiente di scambio termico e di trasporto di massa in diverse condizioni di umidità. I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti da campioni aventi diverse caratteristiche di bagnabilità, in particolare, oltre al rivestimento ibrido M5T5-T1,3, sono stati testati il rivestimento idrofobico M5T5, quello idrofilico T1,3 e un campione di alluminio non rivestito. Dalle analisi si è visto che sia per il coefficiente di scambio termico che per quello di trasporto di massa i valori fatti registrare dal rivestimento ibrido sono in media più alti degli altri. Si è notato inoltre che i rivestimenti hanno comportamenti simili sia per alti valori di umidità (RH=90%) che per alti gradi di sottoraffreddamento. I risultati più interessanti si rilevano per valori di ΔT_{dw} minori di 4 K, in cui si osservano sia per il rivestimenti ibrido che per quello idrofobico incrementi del coefficiente di scambio termico e di trasporto di materia fino 4 volte rispetto agli altri campioni testati.

In conclusione, per entrambe le tipologie di rivestimenti realizzate in questo lavoro di tesi si sono ottenuti risultati molto promettenti. I coating della serie O_xT_y sembrano avere buone caratteristiche di idrofobicità e durabilità ma necessitano di essere studiate ulteriormente, soprattutto per migliorare la qualità del film che consentirebbe di avere uno spessore costante su tutta la superficie. Sarà comunque opportuno testare questi coating nell'impianto di vapor saturo per confrontare i risultati con quelli ottenuti dal P7M3, che, tra tutti quelli studiati, risulta ad oggi quello con le performance migliori. I rivestimenti biomimetici invece, a seguito delle prove nell'impianto di aria umida, hanno dimostrato di migliorare il coefficiente di scambio termico e di trasporto di massa soprattutto per valori non elevati di umidità e di sottoraffreddamento, che si traduce, in ambito industriale, in un significativo risparmio di denaro.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Colusso, E., Martucci, A., & Neto, C. (2019). **Fabrication of Biomimetic Micropatterned Surfaces by Sol–Gel Dewetting**. *Advanced Materials Interfaces*, 6(4).
- (2) S. Khandekar, K. Muralidhar, **Dropwise Condensation on Inclined Textured Surfaces**, 2014.
- (3) Y.A. Cengel, **Heat Transfer – A Practical Approach**, International Edition, 1998, McGraw-Hill.
- (4) M. Rigon, Tesi Magistrale, **Rivestimenti a bagnabilità controllata su superfici metalliche per condensazione a gocce**, 2016/2017.
- (5) R. N. Wenzel, **Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water**, *Ind. Eng. Chem.* August 1, 1936.
- (6) L. Gao and Thomas J. McCarthy, **Contact Angle Hysteresis Explained**, April 27, 2006.
- (7) Brinker- Sherer, **The physics and chemistry of Sol Gel**, Sol Gel Science, Inc. Press, 1990.
- (8) V. Purcar, O.C.M. Ghiurea, A. Balan, S. Caprarescu, D. Donescu, **Influence of hydrophobic characteristic of organo-modified precursor on wettability of silica film**, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 37, No. 1, February 2014, pp. 107–115. C Indian Academy of Sciences.
- (9) Parale, V. G., Mahadik, D. B., Mahadik, S. A., Kavale, M. S., Wagh, P. B., Gupta, S. C., & Rao, A. V. (2013). **OTES modified transparent dip coated silica coatings**. *Ceramics International*, 39(1), 835–840. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.07>
- (10) de Ferri, L., Lorenzi, A., & Lottici, P. P. (2016). **OctTES/TEOS system for hybrid coatings: real-time monitoring of the hydrolysis and condensation by Raman spectroscopy**. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47(6), 699–705. <https://doi.org/10.1002/jrs.4881>
- (11) De Ferri, L., Lottici, P. P., Lorenzi, A., Montenero, A., & Vezzalini, G. (2013). **Hybrid sol-gel based coatings for the protection of historical window glass**. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 66(2), 253–263
- (12) Alfred G. Emslie, Francis T. Bonner, and Leslie G. Peck (1958) **Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk** - *Journal of Applied Physics* 29, 858 (1958)
- (13) Khan, Shahid & Khan, Sher & Khan, Latif & Khan, Aliya & Farooq, Kalsoom & Akhtar, Abdullah & Asiri, Abdullah M., **Fourier Transform Infrared Spectroscopy:**

Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization, 2019.

(14) E.L. Cussler, **Fundamental of Mass Transfer. In Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems**, Cambridge University, pp.211-243, 2009.

(15) F. Doumenc and B. Guerrier - **Self-patterning induced by a solutal Marangoni effect in a receding drying meniscus** - EPL (Europhysics Letters), Volume 103, Number 1

(16) Launer, Philip, J. Arkles, Barry, **Infrared Analysis of Orgaonsilicon Compounds**, Silicon Compounds: Silanes and Silicones (3rd edition)

(17) L.Zago, Tesi Magistrale, **Superfici metalliche superidrofobiche per condensazione a gocce**, 2016/2017.

(18) L. Cazzola, Tesi Magistrale, **Film sottili per condensazione a gocce su superfici metalliche**, 2018/2019.

SITOGRAFIA

(18) <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table>

(19) <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/ellipsometry>

RINGRAZIAMENTI

Vorrei innanzitutto ringraziare il Professor Martucci per avermi dato l'opportunità di partecipare a questo progetto, che mi ha permesso di crescere non solo dal punto di vista formativo ma anche umano, venendo a conoscenza di persone davvero meravigliose.

In questi lunghi 12 mesi ho incontrato delle persone, oltre che degli amici, con cui sono sicuro rimarrò in contatto per sempre. Un ringraziamento speciale va ad Elena, che mi ha costantemente e pazientemente supportato per tutto il periodo di tesi, dimostrandosi un'ottima insegnante ma allo stesso anche un'ottima amica. Non ci sono davvero parole per esprimere tutta la gratitudine e la stima che ho nei tuoi confronti. Grazie a Michele e al Longo che sono stati capaci di trasmettermi le loro conoscenze e che hanno alleggerito le mie giornate con delle sane risate. Un grazie davvero sentito va ai miei compagni di laboratorio: Giovanni il playboy, Lorenzo il monotematico, Isacco l'uomo livido, Bardux il nuovo genio di Photoshop e Federico il borghese di Venezia. Grazie a voi ho vissuto una delle esperienze più belle della mia vita, e che ricorderò per sempre con estrema gioia.

Grazie di cuore a Martina, Giorgia e Mario per avermi tenuto il posto a lezione anche se tanto non sarei venuto, per i gelati, gli spritz, le risate e le ansie condivise in questi 2 anni di Magistrale. Ora che tutti abbiamo finito, facciamocela una bella vacanza, direi che ce lo meritiamo.

Infine, il ringraziamento più sentito di tutti lo devo alla mia Famiglia, che ha creduto in me nonostante i fallimenti, che mi è stata vicina sempre e che non mi ha mai fatto mancare nulla.

Inizia ora un nuovo capitolo della mia vita che aspetto da tempo e che sono sicuro mi darà grandi soddisfazioni.

Alessandro