



ASSOLOMBARDA

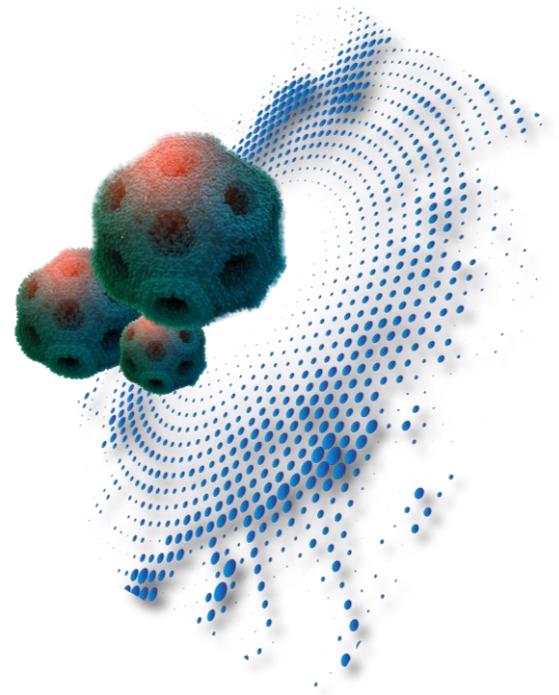


Fondazione Istituto Tecnico Superiore
per le Nuove Tecnologie della Vita

Con il supporto di

J.P.Morgan

Chimica e trattamenti delle superfici elastomeriche



DISPENSA

N°09/2018

A cura del

Gruppo Gomma Plastica

Speciali ringraziamenti a:

ITS per le Nuove Tecnologie della Vita di Bergamo
JPMorgan Chase Foundation
Interseals srl

La presente dispensa è stata promossa dal Gruppo Gomma-Plastica ed è stata curata da Vladimiro A. Guindani. La dispensa è stata sostenuta dalla JPMorgan Chase Foundation. I contenuti e le opinioni sono di esclusiva responsabilità di Assolombarda e non riflettono le opinioni di JPMorgan Chase Foundation, J.P. Morgan Chase & Co o di una delle sue affiliate.

Indice Contenuti

INTRODUZIONE	5
PREFAZIONE	7
PREFAZIONE DELL'AUTORE	9
1. ELEMENTI DI TRIBOLOGIA	11
Oggetto di base	11
Corpo concorrente	12
Influenze ambientali	12
Materiale intermedio	12
Contaminanti	13
Carico	13
Moto	14
2. ATTRITO RADENTE	15
3. TIPOLOGIE DI USURA	19
Usura adesiva	19
Usura abrasiva	20
Usura corrosiva o chimica	20
Usura da fatica	21
4. FORZE DI VAN DER WAALS	22
Forze di Keesom o forza dipolo permanente-dipolo permanente	22
Forze di Debye o forze dipolo permanente-dipolo indotto	23
Forze di London o forza dipolo istantaneo-dipolo indotto	23
5. POTENZIALE DI LENNARD-JONES	24
6. LUBRIFICANTI MINERALI	26
Fillosilicato di magnesio (talco)	26
Grafite	27
Bisolfuro di molibdeno	28
Olio di silicone	28
7. LUBRIFICANTI RESINE - PTFE	30
Politetrafluoro etilene (Teflon, PTFE)	30
Resine acriliche	31
Resine poliuretaniche	34
Resine fenoliche	35

Resine siliconiche	37
8. PARAMETRI DI DEPOSIZIONE	39
Coesione e adesione	39
Tensione superficiale	40
Bagnabilità e angolo di contatto	42
Numero di Weber	43
Rottura vibrazionale $Weg < 12$	44
Rottura a sacchetto $12 < Weg < 50$	45
Rottura a ombrello $50 < Weg < 100$	45
Rottura per strappamento superficiale $100 < Weg < 350$	45
Rottura a sfrangiamento d'onda o catastrofico $Weg > 350$	45
Variabili di processo	46
Principali tipologie di ugelli	48
9. ADSORBIMENTO	49
Fisiorbimento e PVD (deposizione fisica da vapore)	49
Chemisorbimento e CVD (deposizione chimica da vapore)	51
10. PLASMA: ASPETTI TEORICI	52
Legge di Paschen	52
Lunghezza di Debye	53
Classificazione dei plasmi	54
11. TRATTAMENTI AL PLASMA	57
Micropulizia	57
Etching	59
Attivazione, funzionalizzazione o grafting	61
Polimerizzazione	63
12. TRATTAMENTI CON PARILENE	68
Principi di deposizione	68
Tipologie di parilene e loro caratteristiche	69
13. BIBLIOGRAFIA	711
NOTE SULL'AUTORE	744

Introduzione

Il volume è il risultato della sistematizzazione di una serie di moduli tecnici impartiti durante il corso per “Tecnico superiore per le produzioni industriali della gomma e del PTFE”, erogato dalla Fondazione ITS Nuove Tecnologie per la Vita nell’ambito dell’offerta formativa di Regione Lombardia 2016/2017.

Si tratta di un percorso di durata biennale che rilascia un titolo di V Livello EQF, finalizzato a formare tecnici con competenze specifiche nella pianificazione, realizzazione, gestione e controllo di progetti, processi, attività e impianti per le applicazioni nel settore della gomma plastica. In particolare, il percorso approfondisce ogni fase della lavorazione della gomma e del PTFE (Poli Tetra Floro Etilene).

Tale percorso è nato in collaborazione con le aziende del Gruppo Gomma Plastica di Assolombarda e con Assogomma con l’obiettivo di rispondere ai fabbisogni professionali e occupazionali delle imprese specializzate nella produzione di articoli in gomma ed è stato realizzato con il contributo di JPMorgan Chase Foundation, nell’ambito delle iniziative promosse nel nostro Paese da quest’ultima a favore dell’occupazione giovanile.

Il volume, quale raccolta di contenuti espressi in un linguaggio semplice e funzionale all’apprendimento dei giovani e di facile utilizzo per i docenti anche aziendali, rappresenta dunque uno strumento per consolidare in una sorta di ‘libro di testo’ le conoscenze sulle lavorazioni della gomma, utile per la didattica nelle successive edizioni del corso di Istruzione Tecnica Superiore precedentemente richiamato.

Prefazione

La relazione e lo scambio continuo di esperienze fra la scuola e le imprese sono un elemento essenziale per assicurare ai giovani una formazione aggiornata, completa e in grado di rispondere ai cambiamenti del mercato con figure professionali adeguate.

Nel caso degli istituti ad indirizzo chimico dei materiali e delle biotecnologie, le superfici elastomeriche sono un argomento vasto e di stretta attualità, che merita approfondimento nei programmi didattici.

Consapevole di tutto ciò, il Gruppo Gomma Plastica di Assolombarda Confindustria Milano Monza e Brianza – con la collaborazione scientifica della Fondazione Istituto Tecnico Superiore per le Nuove Tecnologie della Vita – si è fatto promotore di questo agile ma esauriente manuale che ora è a disposizione di tutti coloro che, a vario titolo, trattano la materia.

Il testo rappresenta infatti una guida base per gli imprenditori e per i tecnici aziendali nel loro fare quotidiano ma anche per lo svolgimento – occasionale o ricorrente – di interventi negli istituti superiori e nelle aule universitarie.

La scrittura semplice, la suddivisione in sintetici paragrafi e la trattazione rigorosa consentono inoltre a docenti e studenti di utilizzarlo a integrazione dei manuali scolastici adottati.

Il saggio è infine un contributo alla valorizzazione della cultura tecnica che è e resta il fondamento della produzione manifatturiera e dell'innovazione tecnologica.

Roberto Forresu
Presidente Gruppo Gomma Plastica
Assolombarda Confindustria Milano Monza e Brianza

Prefazione dell'Autore

Analogamente a molti materiali, anche i prodotti in gomma necessitano di una serie di lavorazioni atte, tra l'altro, alla modifica della superficie elastomerica. Tra le lavorazioni più comuni e conosciute c'è la sbavatura, che può essere eseguita a mano, ad aria, con azoto liquido e mediante buratto (queste ultime due tecniche modificano anche la rugosità superficiale del pezzo finito).

Ci sono poi lavorazioni che hanno lo scopo di lubrificare e/o proteggere il pezzo finito e lavorazioni atte alla modifica non solo fisica, ma anche chimica del componente in gomma.

In questo volume verranno prese in considerazione le tecniche di lubrificazione e di modifica chimica delle superfici più comuni e utilizzate sul mercato nazionale ed estero.

Il lubrificante, definito come sostanza, in genere liquida, che interposta tra due superfici ne riduce l'attrito e l'usura, crea un sottilissimo strato che consente la separazione fra le due superfici a contatto ed è un elemento essenziale nella meccanica moderna. Ogni meccanismo, dal più modesto e semplice al più complesso, che abbia parti in movimento, necessita di essere lubrificato. Uno degli usi più noti a tutti è quello della lubrificazione dei motori delle nostre automobili. L'olio è indispensabile per evitare che i segmenti elastici del pistone vengano a contatto con la camicia dei cilindri. Oltre che nei trasporti e nell'industria, i lubrificanti vengono impiegati per usi personali e di natura biomedica nella lubrificazione delle giunture di protesi artificiali e nella fabbricazione dei profilattici.

Il progresso tecnologico ha spinto laboratori ed industrie a ricercare soluzioni sempre più performanti anche per prodotti in materiale elastomerico le cui applicazioni sono fondamentali in moltissimi processi industriali. In questo campo, una delle sfide più attuali è stata quella di passare da lubrificanti liquidi a quelli solidi con numerosi vantaggi in termini di performance del prodotto finito.

In generale i trattamenti nel mondo della gomma, a esclusione di quelli sopracitati che apportano una modifica solamente fisica della superficie, possono essere suddivisi in quattro grandi categorie:

- Trattamenti a base di lubrificanti minerali
- Trattamenti a base di lubrificanti costituiti da resine e PTFE
- Trattamenti al plasma
- Trattamenti a base di Parilene

Questo libro, dedicato agli studenti degli Istituti Tecnici Superiori del corso "Chimica della gomma e del PTFE" e agli operatori di settore che vogliono avvicinarsi a questa tipologia di trattamenti, vuole essere una guida introduttiva e di facile consultazione per comprendere e indirizzarsi verso la soluzione migliore.

1. Elementi di tribologia

La tribologia è la scienza che studia l'attrito, la lubrificazione e l'usura di superfici a contatto e in moto relativo.

Non si può parlare di trattamenti superficiali intesi come deposizione di lubrificante o modifica fisica e/o chimica delle superfici senza aver almeno introdotto il concetto di tribologia intesa come la scienza che studia l'attrito, la lubrificazione e l'usura di superfici a contatto e in moto relativo.

In realtà questa scienza è, nella pratica, estremamente complessa in quanto prende in considerazione anche la composizione chimica dei materiali coinvolti e l'ambiente circostante in cui tali materiali vengono studiati (temperatura, pressione, presenza di sostanze chimiche, umidità, etc.) e quasi sempre è accompagnata da dati ricavati per via sperimentale.

È possibile suddividere il sistema tribologico in sette grandi compartimenti in interazione tra loro:

- Oggetto di base
- Corpo concorrente
- Influenze ambientali
- Materiale intermedio
- Contaminanti
- Carico
- Moto

Oggetto di base

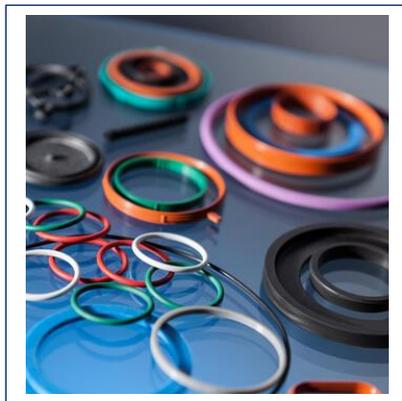


Fig. 1 – Esempio di oggetto di base

Per oggetto di base (Figura 1) si intende il componente sottoposto a sollecitazione, ad esempio un o-ring di tenuta.

Tale componente deve avere caratteristiche idonee all'applicazione richiesta (ad esempio: bassa usurabilità, resistenza chimica, basso coefficiente d'attrito, etc.). Se tali caratteristiche non vengono soddisfatte bisogna ricorrere a metodi che possano sopperire a tali mancanze. Generalmente il materiale viene scelto sulla base delle applicazioni finali per cui verrà utilizzato; la scelta di un materiale piuttosto che di un altro, tuttavia, può rendere necessario un trattamento lubrificante atto ad abbattere il coefficiente di

attrito (di seguito definito COF – coefficient of friction). Fermo restando che generalmente articoli in gomma hanno un alto COF, tale valore è anche vincolato alla tipologia di materiale impiegato.

Corpo concorrente

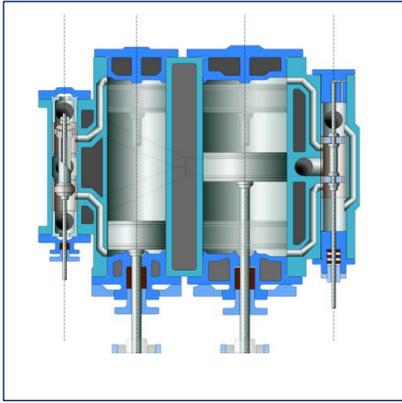


Fig. 2 – Esempio di corpo concorrente

Per corpo concorrente (Figura 2) si intendono il componente o i componenti che applicano le sollecitazioni sia statiche che dinamiche all'oggetto di base, come ad esempio dei pistoni in cui l'oggetto di base è montato.

Il corpo concorrente può essere di varia natura; in dipendenza all'applicazione finale e durante la fase di esercizio si possono generare, nel tempo, fenomeni di abrasione e/o corrosione. Questi effetti possono essere anche marcati se risultanti dalla sinergia di uno o più fattori (ad esempio: elevate temperature e pressioni, presenza di agenti corrosivi, particelle di varia natura, etc.).

Influenze ambientali

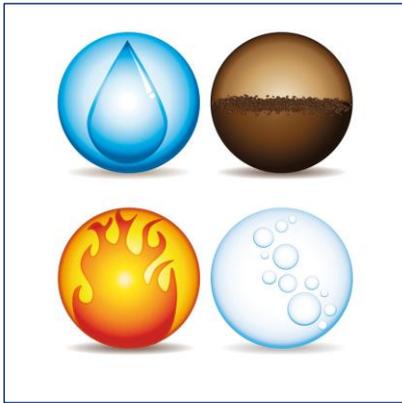


Fig. 3 – Esempio di influenze ambientali

Per influenze ambientali (Figura 3) si intendono quei fattori fisici e/o chimici a diretto contatto con l'oggetto di base che possono pregiudicarne, anche nel tempo, le performance. Esempi di influenze ambientali sono temperatura, umidità relativa, pressione, presenza di sostanze corrosive o di particelle di diversa natura. Queste influenze sono particolarmente rilevanti in applicazioni industriali che vedono la presenza di sostanze corrosive e/o solventi, anche in piccole concentrazioni nell'aria o in applicazioni in ambiente salmastro a causa del potere corrosivo dell'acqua di mare o di atmosfere saline.

Materiale intermedio



Fig. 4 – Esempio di materiale intermedio

Per materiali intermedi (Figura 4) si intendono quelle sostanze, gassose, liquide e/o solide, come olio, grasso, acqua, particelle, capaci di influenzare a breve, medio o lungo termine la durata e la performance dell'oggetto di base. A seconda delle situazioni possono concorrere sinergicamente con le influenze circostanti e il materiale sia negativamente che positivamente. Esempi negativi sono la presenza di particelle dure capaci di abradere, specialmente sotto sollecitazione, la superficie del componente in gomma, oppure solventi capaci di rigonfiare il materiale

elastomerico con conseguente indebolimento della sua struttura. Esempi sinergici sono invece quelli associati alla presenza di un lubrificante. In quest'ultimo caso, oltre a garantire un certo grado di protezione in funzione del tipo di composto depositato e/o della tecnica utilizzata, si ottiene anche un abbattimento delle forze di attrito. Ricordiamo che il lubrificante, oltre a essere un mezzo interposto tra l'oggetto di base e il corpo concorrente costituendo una sorta di barriera, è in grado, abbassando l'attrito, di far sviluppare meno energia termica.

Contaminanti

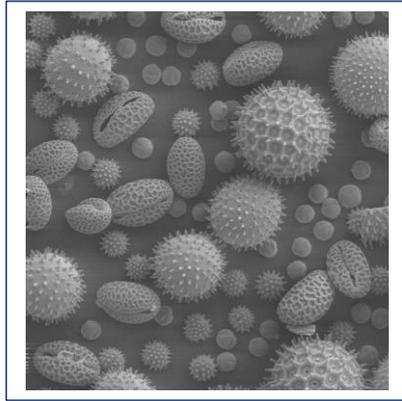


Fig.5 – Esempio di contaminanti

andando a insinuarsi negli interstizi intermolecolari diminuendo le caratteristiche elastiche del materiale. Nel caso di particelle solide si potrebbero verificare fenomeni di occlusione di fori e ugelli o fenomeni di abrasione con conseguente possibilità di perdite dal circuito, se non la rottura del componente elastomerico.

Nel termine contaminanti (Figura 5) rientrano anche alcune sostanze esaminate nella sezione materiale intermedio, con la differenza che sotto la voce generica contaminanti possono essere identificate quelle sostanze non presenti in atmosfera di lavoro, ma all'interno del circuito come, ad esempio, olii motore, antigelo, particelle solide (dure o morbide) presenti sulla superficie del pezzo assemblato e derivanti dai processi di produzione o generate per usura. Tali contaminanti riducono la tenuta dell'oggetto di base causando danni potenzialmente gravi. Nel caso di contaminanti liquidi si può verificare il fenomeno del rigonfiamento del materiale: la sostanza penetra all'interno della matrice elastomerica

Carico



Fig. 6 – Esempio di come influisce un carico su del materiale in gomma

Il carico (Figura 6), applicato in pressione o trazione, modifica la struttura dell'oggetto di base creando punti deboli nella struttura di quest'ultimo. La sinergia con gli altri fattori può aggravare tale condizione. Esempi sono la presenza di sostanze abrasive, liquidi rigonfianti o corrosivi. Il carico in compressione, oltre a creare problemi nel caso di quote al limite, nel caso di movimento strisciante genera attrito e, di conseguenza, energia cinetica e sviluppo di calore. Se le forze di adesione sono sufficientemente alte si può incorrere nel fenomeno di usura. Il carico in allungamento, oltre un certo limite, porta alla rottura del componente.

Moto

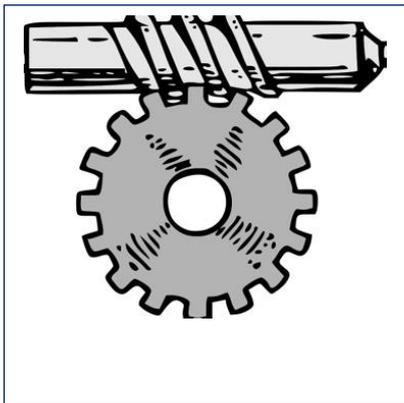


Fig. 7 - Meccanismo meccanico in movimento

un campione non sottoposto a stress (fisico, chimico o meccanico) e campioni che hanno subito invecchiamento.

Il discorso legato al moto (Figura 7) è un discorso multifattoriale dove l'attrito, sia esso radente che volvente, gioca un ruolo fondamentale soprattutto in sinergia con il carico applicato. Anche in questo caso la presenza di sostanze interferenti, come quelle indicate sopra, può influire sulle performance o sulla durata del componente. Normalmente, se non diversamente specificato, i test applicati vengono eseguiti in condizioni standard ambientali dove i vari fattori sopra citati non vengono presi in considerazione a causa dell'elevato numero di variabili a cui riferirsi anche se in commercio esistono strumentazioni progettate per studi di tribologia con camere in grado di simulare determinate condizioni. In alternativa si possono eseguire test comparativi tra

2. Attrito radente

In fisica l'attrito è una forza che si oppone allo scivolamento (radente) o alla rotazione (volvente) di un corpo su una superficie.

Per poter affrontare il discorso sulla lubrificazione bisogna prendere in considerazione la definizione di attrito (in questa sede verrà preso in considerazione l'attrito radente e non quello volvente) e di usura.

In fisica l'attrito è una forza che si oppone allo scivolamento (radente) o rotazione (volvente) di un corpo su una superficie. La forza d'attrito che si manifesta tra superfici in quiete tra loro è detta di attrito statico, mentre tra superfici in moto relativo è detta di attrito dinamico. L'attrito è un fenomeno macroscopico sempre presente nel mondo reale, sempre associato a dissipazione di energia termica, e presenta vantaggi e svantaggi a seconda del contesto di analisi.

Questo fenomeno, nella moderna definizione di attrito, si attribuisce alle forze di adesione tra materiali in interazione tra loro, le quali a loro volta derivano dall'interazione elettrostatica tra i materiali stessi.

A riprova della sua fondamentale importanza questo fenomeno venne studiato già ai tempi di Aristotele che, tuttavia, non isolò il fenomeno dell'attrito in sé, ma si basò solamente su osservazioni sul campo legandolo solamente alla dinamica di un corpo: nel suo modello, per principio, un corpo tenderebbe naturalmente a fermarsi se non mosso da qualche forza, in accordo con le proprie osservazioni del mondo quotidiano.

Fu invece Galilei a rendersi conto grazie agli esperimenti sul piano inclinato che era un fenomeno variabile in base al tipo di contatto tra i corpi, e che non era quindi “proprio” dei corpi stessi.

Coulomb proseguì lo studio fino ad arrivare all'enunciazione di tre leggi classiche riguardanti in particolare l'attrito radente: questo dipende linearmente dal carico di compressione delle superfici, non dipende dall'estensione della superficie di contatto tra i due corpi, e infine non dipende dalla velocità relativa di strisciamento di un corpo sull'altro.

Queste tre “leggi” sono in realtà approssimazioni, in quanto valide solo sotto particolari ipotesi riduttive e possono essere confutate per quanto riguarda la maggior parte dei casi. Infatti, la prima legge (di linearità) è valida fintanto che i materiali a contatto siano sufficientemente isotropi, esibiscano comportamenti elastici e poco viscosi e che l'intervallo di tempo in cui la superficie è a contatto sia sufficientemente lungo, mentre in caso di materiale viscoso, anisotropo e/o plastico (come alcuni terreni) o con tempi di contatto ridotti (come per ruote pneumatiche che ruotino velocemente, anche se senza scorrimenti) il legame carico di compressione/attrito assume un andamento non-lineare.

Per quanto riguarda la seconda legge essa è valida per superfici mediamente piane e non eccessivamente ridotte, mentre al loro tendere al minimo (forza concentrata) il coefficiente di attrito può diminuire.

Infine, la terza legge è valida solo per velocità di strisciamento piuttosto ridotte, poiché all'aumentare della velocità il coefficiente di attrito diminuisce con legge non lineare. Un esempio pratico della non validità dell'ultima legge si manifesta oggi nei freni automobilistici: la forza frenante non dipende solo dal coefficiente μ_{rd} e dalla forza che preme il tamburo sul cerchione o la pastiglia sul disco (mentre è sostanzialmente indipendente dall'estensione dell'area di quest'ultimo), ma dipende anche dalla velocità di strisciamento tra pastiglia e disco, e di conseguenza una frenata di intensità costante ha una efficacia che aumenta al diminuire della velocità, causando il classico effetto di “contraccolpo” al momento dell'arresto.

Tuttavia, nonostante il fenomeno fosse stato studiato in modo particolareggiato l'effetto dell'attrito radente venne sempre legato alle asperità tra le superfici a contatto fino a Hertz, che invece dimostrò come l'attrito radente sia dovuto soprattutto a fenomeni di adesione (legami chimici) tra le superfici a contatto, e modificò quindi il modello matematico del fenomeno.

John Theophilus Desaguliers eseguì un esperimento prendendo due superfici metalliche piane constatando che l'attrito aumentava man mano che tali superfici venivano levigate andando contro a quanto affermava la meccanica delle asperità, ma in linea con l'ipotesi che l'attrito fosse influenzato dalle forze di adesione tra i due materiali.

Fu con Tomlinson che si arrivò a una spiegazione che non tenesse solamente conto di tali asperità, ma legasse il fenomeno di strisciamento e quindi di attrito radente alle interazioni tra i materiali.

In particolare Tomlinson propose un approccio originale e insolito per l'epoca, che risulterà precursore di molte idee successive. Il fisico inglese cercò una spiegazione dell'attrito nelle interazioni fra le molecole (o gli atomi) dei due corpi in contatto, e lo considera come il risultato della dissipazione energetica generata nell'interazione di avvicinamento e allontanamento fra molecole dei materiali a contatto, energia che si distribuisce nei vari possibili gradi di libertà interni dei due corpi, manifestandosi come aumento di temperatura.

Basandosi su una descrizione qualitativa generale delle forze attrattive e repulsive fra molecole, utilizzando un grafico della forza in funzione della distanza, illustrò un «possibile meccanismo» in base al quale l'allontanamento di due molecole non risulta simmetrico nel corrispettivo loro avvicinamento (Figura 8). Il motivo di questa asimmetria è dovuta al fatto che una parte del lavoro meccanico venga convertito in calore attraverso la trasformazione di una parte del lavoro in energia cinetica molecolare a cui si associa sviluppo di calore.

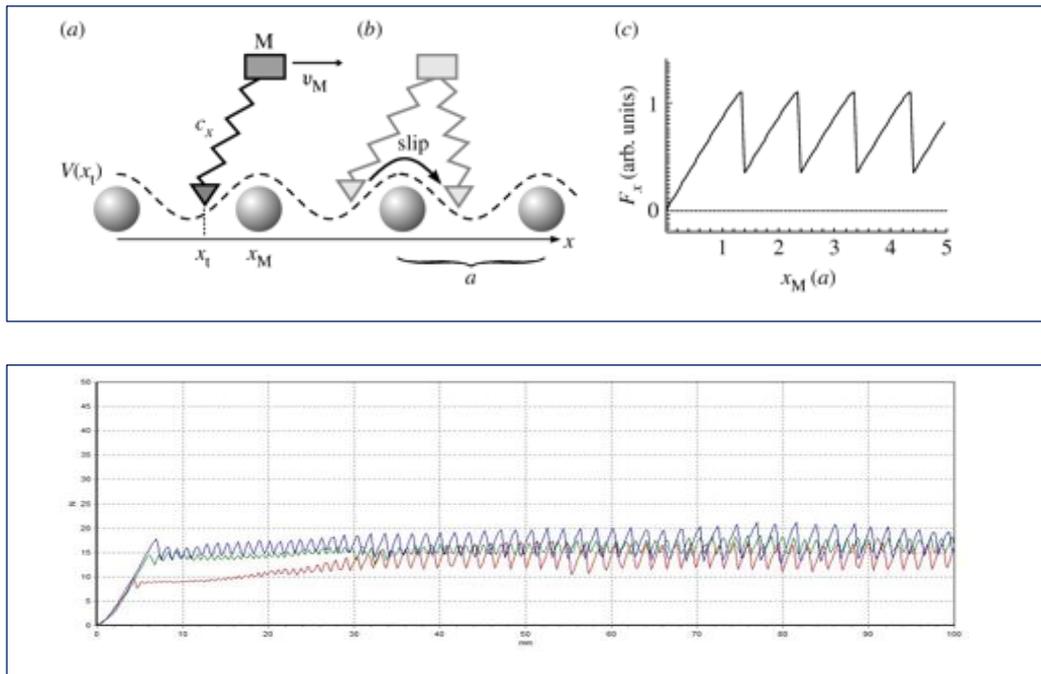


Fig. 8 – Meccanismo di stick slip

Sperimentalmente, una punta viene trascinata da una molla sopra un potenziale ondulato, che descrive l'interazione della punta con il reticolo cristallino sottostante. Per descrivere il rapporto tra la corrugazione del potenziale e l'energia elastica della molla si può introdurre un parametro η . L'interazione punta-reticolo è descritta da un potenziale con ampiezza V_0 e periodicità a :

$$\eta = \frac{4\pi^2 V_0}{ka^2}$$

dove:

k è la costante elastica della molla.

Se $\eta < 1$ la punta è trascinata in modo continuo (regime di super lubrificazione). Se $\eta > 1$ il moto della punta consiste in periodi di riposo nei minimi del potenziale, ai quali si alternano salti improvvisi tra questi minimi (regime di stick-slip).

L'attrito radente è definito così perché agisce parallelamente alle superfici che, scivolando l'una sull'altra, lo generano. Le superfici che generano attrito radente si chiamano scabre. In generale, l'attrito radente è proporzionale alla reazione vincolare che agisce in direzione perpendicolare alle superfici stesse, direzione detta normale.

La reazione vincolare è quella forza responsabile della non compenetrazione dei corpi: se, in direzione normale a una superficie viene esercitata una forza \vec{F}^{\rightarrow} , la superficie reagisce con una forza $\vec{N}^{\rightarrow} = -\vec{F}^{\rightarrow}$, uguale in direzione e modulo, ma contraria in verso, capace di arrestare il moto che permetterebbe ai due corpi, quello che imprime la forza \vec{F}^{\rightarrow} e la superficie che reagisce, di compenetrarsi l'uno con l'altro (Figure 9 e 10).

Nell'attrito radente sono coinvolti due fenomeni distinti legati tra loro: l'attrito statico e quello dinamico.

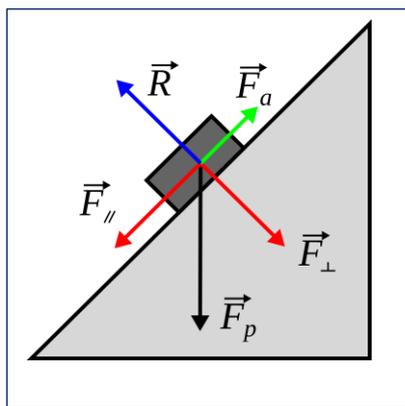


Fig. 9 – Forze coinvolte nel fenomeno di attrito

L'attrito statico è una forza che impedisce che corpi posti su di una superficie scabra e inizialmente in quiete, inizino a muoversi se la forza agente su di essi, in direzione parallela alla superficie, non supera una certa soglia oltre la quale l'attrito statico smette di opporsi per annullarsi del tutto. Si noti che, in base al primo principio della dinamica, un corpo in quiete non può iniziare a muoversi a meno che non agisca su di esso una forza. L'attrito dinamico si manifesta quando un corpo scivola su una superficie, ed è una resistenza che si oppone a questo movimento.

In generale, sono presenti entrambi gli attriti: se un corpo si trova in quiete su di una superficie scabra, prima di iniziare a muoversi la forza a esso applicata deve superare un certo valore; quando il movimento ha inizio, cessa la resistenza dell'attrito statico, ed entra subito in gioco l'attrito dinamico.

Per valutare numericamente l'attrito si ricorre al coefficiente di attrito (COF) che è una grandezza adimensionale e dipende dai materiali delle due superfici a contatto e dal modo in cui sono state lavorate.

Esso corrisponde alla forza d'attrito tra i due corpi F_r e la forza che li tiene in contatto F_n . Il COF statico è sempre maggiore di quello dinamico per le medesime superfici in quanto necessità di una certa energia per superare le forze di adesione tra i due materiali.

Dal punto di vista microscopico, esso è dovuto alle forze di interazione tra gli atomi dei materiali a contatto. Questo implica che la forza necessaria al primo distacco (cioè per far sì che i corpi inizino a strisciare) sia superiore a quella necessaria a tenerli in movimento.

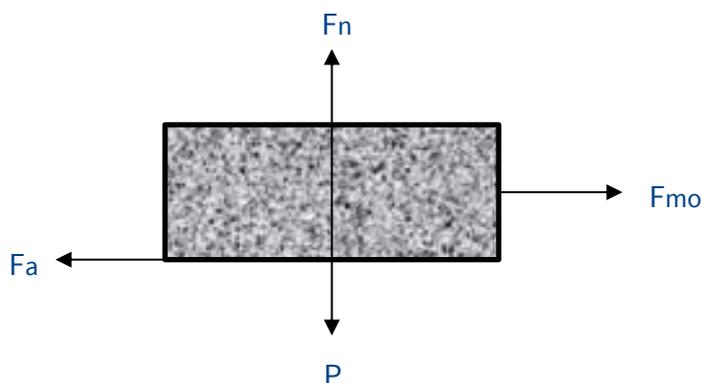


Fig. 10 – Forze coinvolte nel fenomeno di attrito

Considerando l'attrito radente attraverso la formula:

$$F_a = \mu_r \cdot F_n$$

dove:

F_a è la forza di attrito radente (F_{as} , attrito statico/ F_{ad} , attrito dinamico)

μ_r è il coefficiente di attrito radente

F_n è la componente perpendicolare al piano di appoggio della risultante delle forze agenti sul corpo.

Poiché la forza F_a è direttamente proporzionale alla reazione vincolante del piano di appoggio (F_n) il COF si può ricavare secondo la formula:

$$\mu_r = \frac{F_{as}}{F_n} = \frac{F_{mot}}{P}$$

dove

F_{as} è la forza minima necessaria affinché il sistema passi dallo stato di quiete a quello di movimento

P peso vincolante

F_{mot} è la forza motrice impartita dal dinamometro

Nel caso dell'attrito dinamico esso rappresenta la forza di uguale direzione rispetto al movimento del corpo, ma di segno opposto. Rimangono invariati i termini dell'equazione:

$$\mu_r = \frac{F_{ad}}{F_n} = \frac{F_{mot}}{P}$$

dove

F_{ad} rappresenta la forza di movimento nell'attrito dinamico

Mentre gli altri termini rimangono invariati.

3. Tipologie di usura

L'usura è definita come la progressiva perdita o rimozione di materiale da una superficie.

L'usura è definita come la progressiva perdita o rimozione di materiale da una superficie. L'usura riveste una grande importanza tecnologica ed economica, perché modifica la forma e le dimensioni degli utensili e degli stampi, influenzando conseguentemente sulla qualità dei manufatti prodotti. Inoltre questo fenomeno può portare al danneggiamento e alla rottura del pezzo assemblato con possibili importanti conseguenze negative sul meccanismo di lavoro. Di solito l'usura viene classificata in una delle tipologie descritte in maggior dettaglio qui di seguito.

- Usura adesiva
- Usura abrasiva
- Usura corrosiva
- Usura da fatica

Usura adesiva

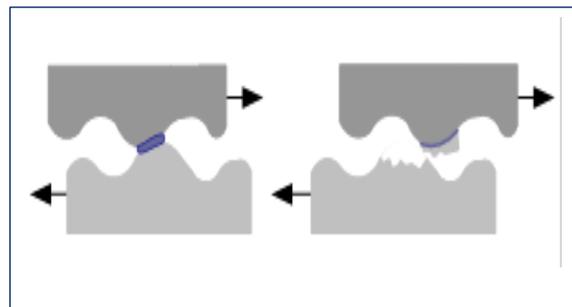


Fig. 11 – Meccanismo di usura adesiva

Quando viene applicata una forza di taglio a due superfici unite da micro-saldature in corrispondenza delle asperità, queste si separano originando l'usura adesiva (Figura 11). Il percorso del cedimento dipende dalla resistenza del legame adesivo rispetto alla resistenza coesiva dei due materiali in contatto tra loro: se la forza adesiva supera quella coesiva si hanno maggiori possibilità che si instauri il fenomeno di usura

abrasiva. A causa di fattori quali l'incrudimento delle asperità, la diffusione e la solubilità solida, spesso il legame adesivo è più resistente in uno dei materiali di base specialmente in funzione del tempo. Così, durante lo scorrimento, la frattura segue un percorso all'interno del materiale più cedevole e viene generato un certo numero di frammenti.

Usura abrasiva

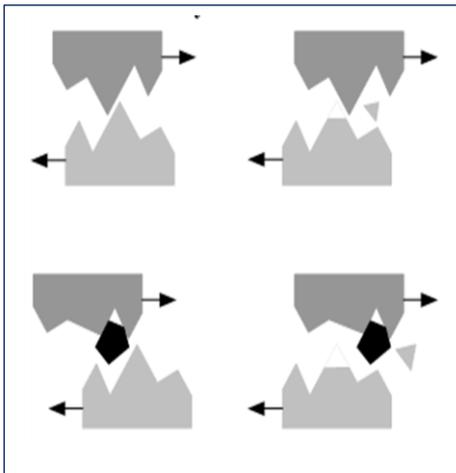


Fig. 12 – Meccanismo di usura abrasiva

L'usura abrasiva (Figura 12) è causata da una superficie dura e scabra (o da una superficie contenente particelle dure e sporgenti) che striscia su di un'altra superficie. Questo tipo di usura rimuove particelle sotto forma di micro-trucioli e quindi provoca intagli e graffi sulla superficie più tenera. Gli elastomeri sono in grado di resistere, in certa misura, all'usura abrasiva, in quanto hanno la capacità di deformarsi sotto sforzo per poi ritornare alla forma iniziale a sforzo terminato. Questa elasticità fa sì che il componente elastomerico riesca ad "ammortizzare" questo tipo di usura: la particella sporgente del materiale duro incontra un materiale più morbido ed elastico che asseconda il movimento della parte sporgente sulla propria superficie.

Usura corrosiva o chimica

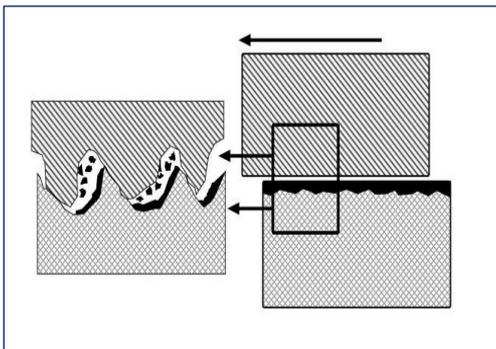


Fig. 13 – Meccanismo di usura corrosiva o chimica

Conosciuta anche come ossidazione o usura chimica (Figura 13), è causata da reazioni chimiche o elettrochimiche che avvengono tra la superficie e l'ambiente circostante. Le polveri fini prodotte dalla superficie costituiscono le particelle d'usura derivanti da questo tipo di degradazione. Quando lo strato corrosivo viene distrutto o rimosso a causa dello strisciamento o dell'abrasione, si forma un altro strato e il processo di rimozione e di formazione dello strato di corrosione si ripete.

Tra gli ambienti corrosivi vanno annoverati l'acqua, l'acqua marina, l'ossigeno, gli acidi, i prodotti della combustione, quali il solfuro di idrogeno e il biossido di zolfo. Il caso più comune di questo tipo di usura è la formazione di ruggine su parti metalliche.

Usura da fatica

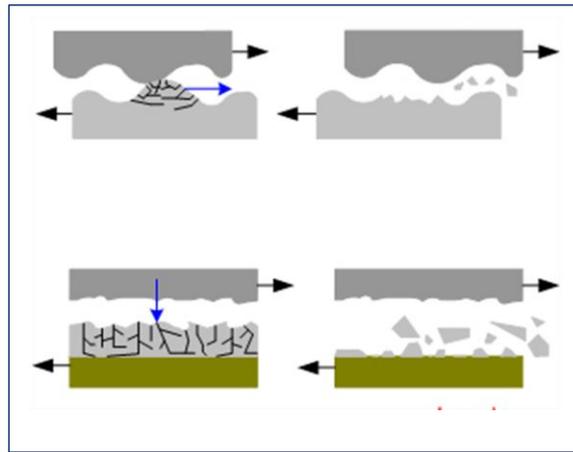


Fig. 14 – Meccanismo di usura per frattura superficiale

Detta anche fatica superficiale o usura per frattura superficiale (Figura 14), si produce quando la superficie di un materiale è sottoposta a una sollecitazione ciclica: l'esempio tipico è quello delle piste di rotolamento dei cuscinetti a sfera. Le particelle d'usura generalmente derivano da meccanismi di pitting (erosione o corrosione alveolare) che rappresenta il fenomeno della comparsa sulla superficie di un materiale di piccoli danneggiamenti dalla morfologia caratteristica, per cause differenti dovute a un attacco corrosivo localizzato, a carichi hertziani elevati oppure a cavitazione. Questo

fenomeno generalmente è associato a metalli e leghe, ma può ripercuotersi negativamente anche sul componente in gomma a contatto con il corpo concorrente.

Un altro tipo di usura consiste nella fatica termica, che vede il generarsi di cricche superficiali causate dagli sforzi di origine termoelastica indotti da variazioni termiche cicliche: esempio tipico è quello di uno stampo freddo che viene a contatto ripetutamente con il materiale caldo da lavorare. Successivamente queste cricche possono aumentare fino a unirsi e provocare sfogliamento e usura per fatica.

4. Forze di van der Waals

Sono forze attrattive o repulsive tra molecole (intermolecolari). Il termine forza di van der Waals include tre tipi diversi di interazioni intermolecolari relativamente deboli specialmente se comparate ai legami chimici tra atomi.

In chimica, le forze di van der Waals, chiamate così in onore dello studioso Johannes Diderik van der Waals che ne formula la legge nel 1873, sono forze attrattive o repulsive tra molecole. Il termine forza di van der Waals include tre tipi diversi di interazione intermolecolari:

- forza dipolo permanente-dipolo permanente (o forza di Keesom);
- forza dipolo permanente-dipolo indotto (o forza di Debye);
- forza dipolo istantaneo-dipolo indotto (o forza di dispersione di London).

Le forze di van der Waals differiscono dal legame covalente e ionico in quanto dipendono dalle fluttuazioni nella distribuzione delle cariche nelle molecole; si tratta di forze attrattive a lungo raggio e repulsive a corto raggio.

Tutte le forze di van der Waals presentano anisotropia, ovvero dipendono dall'orientamento relativo delle molecole: le interazioni di induzione (forza di Debye) e dispersione (forza di London) sono sempre attrattive, indipendentemente dall'orientamento, mentre le interazioni elettrostatiche (forza di Keesom) cambiano polarità con la rotazione delle molecole. Di conseguenza, la forza elettrostatica può essere di repulsione o attrazione.

In condizioni di una certa energia termica queste forze tendono a ridursi, come ad esempio nei liquidi o nei gas, in quanto le molecole, ruotando velocemente, non consentono la formazione di una carica elettrostatica stabile quanto una che tende a scomparire in un lasso di tempo breve.

Forze di Keesom o forza dipolo permanente-dipolo permanente

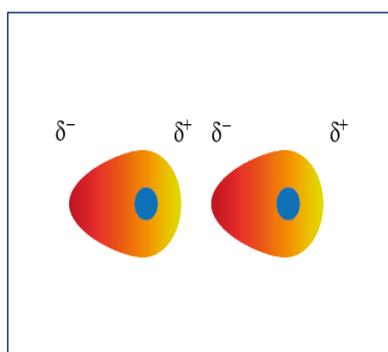


Fig. 15 – Forze di Keesom

Le forze di Keesom (anche dette interazioni dipolo-dipolo) sono forze attrattive che si hanno quando dipoli permanenti (molecole polari) si allineano tra loro con il polo positivo di una molecola diretto verso quello negativo di un'altra molecola vicina (Figura 15). Furono chiamate così in onore di Willem Hendrik Keesom che riuscì a darne una formulazione matematica nel 1912. Il legame a idrogeno è considerato l'estremo di questo genere di interazioni. I legami tra dipoli permanenti avvengono tra molecole che possiedono un momento dipolare intrinseco che spesso si relaziona a una differenza di elettronegatività.

Bisogna fornire energia per distruggere tale tipo di interazione. Questo è (in parte) il motivo per cui bisogna fornire energia termica a un solido polare per farlo fondere o un liquido per provocarne l'ebollizione. Le interazioni dipolo-dipolo sono comunque più deboli delle forze tra gli ioni e sono inversamente proporzionali alla distanza.

Forze di Debye o forze dipolo permanente-dipolo indotto

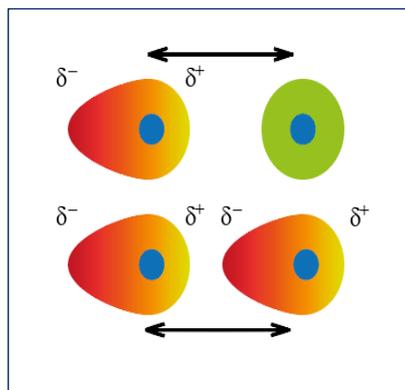


Fig. 16 – Forze di Debye

Le forze di Debye (Figura 16) sono forze intermolecolari che si formano dall'interazione tra un dipolo permanente e un dipolo indotto (fenomeno di polarizzazione). Questo tipo di forza si trova tra una molecola polare e una apolare. La prima induce sulla seconda una separazione di carica (dipolo indotto); i due dipoli, permanente e indotto, si attraggono. L'interazione dipende dalla polarizzabilità, cioè la facilità con cui la nuvola elettronica di una molecola apolare (o un atomo) può essere deformata. Il fenomeno diventa più evidente quanto più aumenta la dimensione dell'atomo/molecola.

Forze di London o forze dipolo istantaneo-dipolo indotto

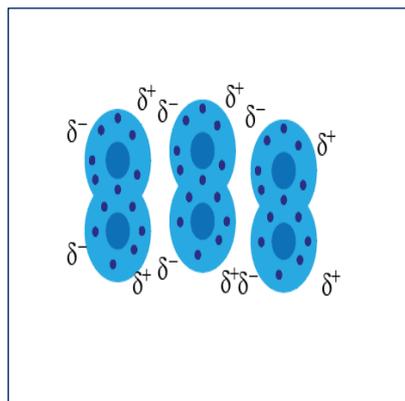


Fig. 17 – Forze di dispersione di London

Le forze di dispersione di London (Figura 17) sono forze intermolecolari deboli che si formano a causa delle forze tra dipoli temporanei in molecole che non presentano momento dipolare permanente. Per esempio, nelle molecole non polari come gli alogeni, gli elettroni che si muovono intorno alle molecole si distribuiscono in modo non equilibrato istante per istante: nel momento in cui gli elettroni non sono disposti equamente si forma un dipolo temporale che interagisce con altri dipoli vicini e induce le altre molecole generando altri dipoli indotti. Nel vuoto le forze di London sono le forze intermolecolari più deboli, tuttavia restano le principali forze attrattive di molecole non polari, come per

esempio il metano, e dei gas nobili: senza di esse, infatti, i gas nobili non potrebbero esistere allo stato liquido.

5. Potenziale di Lennard-Jones

Il potenziale di Lennard-Jones è il più noto e il più usato dei potenziali empirici per descrivere l'interazione interatomica e intermolecolare.

Il potenziale di Lennard-Jones (Figura 18) è un termine molto utilizzato nelle applicazioni di meccanica molecolare per trattare le interazioni di van der Waals tra atomi non legati chimicamente e si tratta di un valore isotropo che non risente quindi dell'orientamento, ma dalla distanza degli atomi coinvolti.

In generale le forze di van der Waals si compongono di due termini dipendenti dalle interazioni descritte precedentemente: uno attrattivo e l'altro repulsivo. Il potenziale di Lennard-Jones può essere descritto dalla relazione:

$$V(r) = 4\epsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

dove:

σ è il diametro della sfera che approssima l'atomo o la molecola in un modello a sfera rigida

ϵ è la profondità della buca di potenziale

r è la distanza tra le molecole

Il termine alla sesta potenza rappresenta il contributo attrattivo delle forze dipolo-dipolo e forze dipolo-dipolo indotto ed è legato al tipo di molecole interagenti, il secondo, quello alla dodicesima potenza rappresenta le forze repulsive che si instaurano a corto raggio fra i nuclei e dipende dalla natura degli atomi coinvolti: da una parte, man mano che le distanze diminuiscono, i nuclei non sono più schermati dagli elettroni dall'altra gli elettroni stessi tendono a generare una forza repulsiva che si instaura quando due o più di essi tendono a occupare gli stessi numeri quantici, in contrasto al principio di Pauli.

Il termine repulsivo viene anche chiamato repulsione sterica o di van der Waals.

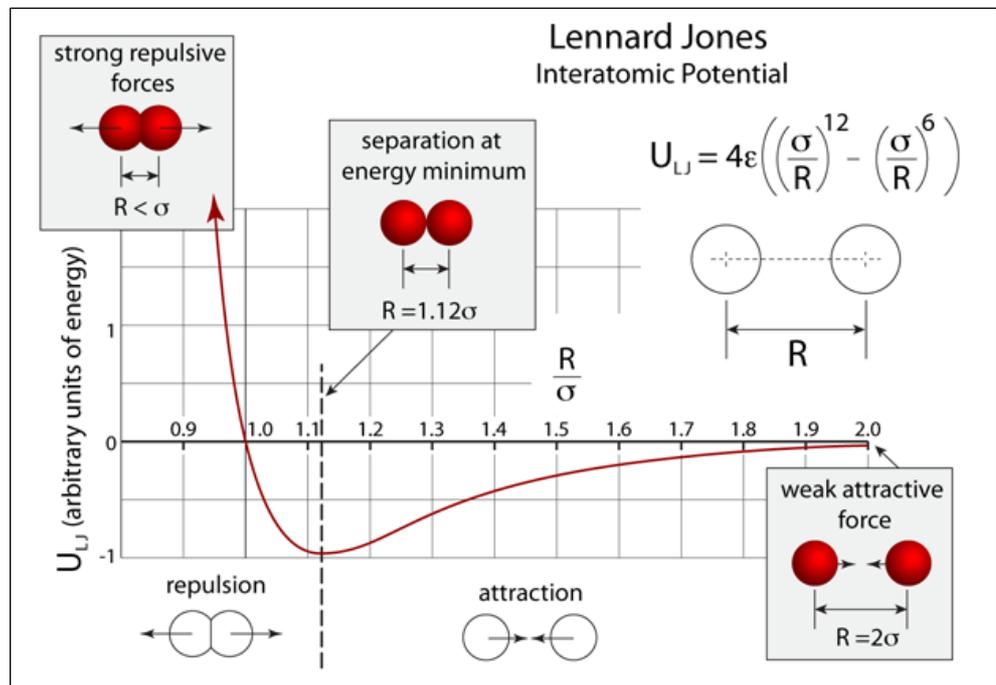


Fig. 18 – Potenziale di Lennard Jones

Dove $R = 1.12\sigma$ rappresenta la buca di potenziale ovvero quella condizione in cui le forze attrattive e repulsive sono bilanciate instaurando un equilibrio tra loro che necessita di energia per essere interrotto.

6. Lubrificanti minerali

I lubrificanti classificabili come di origine minerale o inorganica sono una classe di prodotti ampiamente utilizzati anche nel mondo della gomma anche se alcune loro caratteristiche ne fanno un prodotto di nicchia che li vede impiegati laddove non sia possibile utilizzare un altro tipo di lubrificazione.

I lubrificanti classificabili come di origine minerale o inorganica sono una classe di prodotti ampiamente utilizzati anche nel mondo della gomma anche se alcune loro caratteristiche ne fanno un prodotto di nicchia che li vede impiegati laddove non sia possibile utilizzare un altro tipo di lubrificazione (o risulti troppo costoso in rapporto all'utilizzo del pezzo) o dove, per ragioni storiche, non sia possibile modificare il tipo di lubrificante da utilizzare per lo stesso articolo. Questi prodotti largamente utilizzati in passato non trovano più un così largo impiego se non per applicazioni particolari. Il motivo principale sta nel fatto che questi lubrificanti, per loro natura chimico-fisica, vengono asportati facilmente dalla superficie del pezzo diminuendone da un lato le performance applicative e dall'altro creando, di conseguenza, problemi legati alla possibile contaminazione dei circuiti in cui vengono allocati in fase di esercizio.

Tra i lubrificanti di questa categoria maggiormente utilizzati troviamo:

- Fillosilicato di magnesio (talco)
- Grafite
- Bisolfuro di molibdeno
- Olio siliconico

Fillosilicato di magnesio (talco)

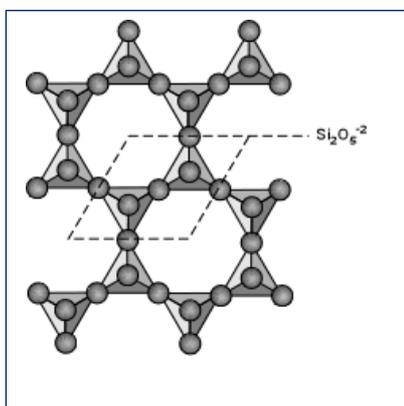


Fig. 19 – Struttura dei fillosilicati

I fillosilicati sono silicati caratterizzati da una struttura a strati a simmetria tetraedrica (Figura 19) in cui ogni tetraedro tende a legarsi con altri tre tramite ponti a ossigeno.

Generalmente i fillosilicati possiedono un aspetto lamellare o scaglioso, con sfaldature ben definite (scistosità). Sono basati su catene di tetraedri SiO_4 estese indefinitamente affiancate, unite fra loro, sullo stesso piano, a formare una maglia ad anelli, normalmente di simmetria pseudo-esagonale. In tre dimensioni, la struttura cristallografica di un fillosilicato (Figura 20) è costituita da piani bidimensionali di tetraedri a maglia ciclica (strati T) sovrapposti a strati ottaedrici (strati O) costituiti da cationi bivalenti e trivalenti, prevalentemente Magnesio (Mg), Calcio (Ca), Sodio (Na), Potassio (K),

Ferro (Fe) e Alluminio (Al). Gli atomi comuni fra i due strati sono gli ossigeni. Questa sottoclasse di silicati è generalmente idrata, con la presenza di ossidrili (OH) che si dispongono al centro degli anelli tetraedrici.

Il fillosilicato utilizzato come lubrificante secco (o antiadesivo) è quello di magnesio di formula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$.

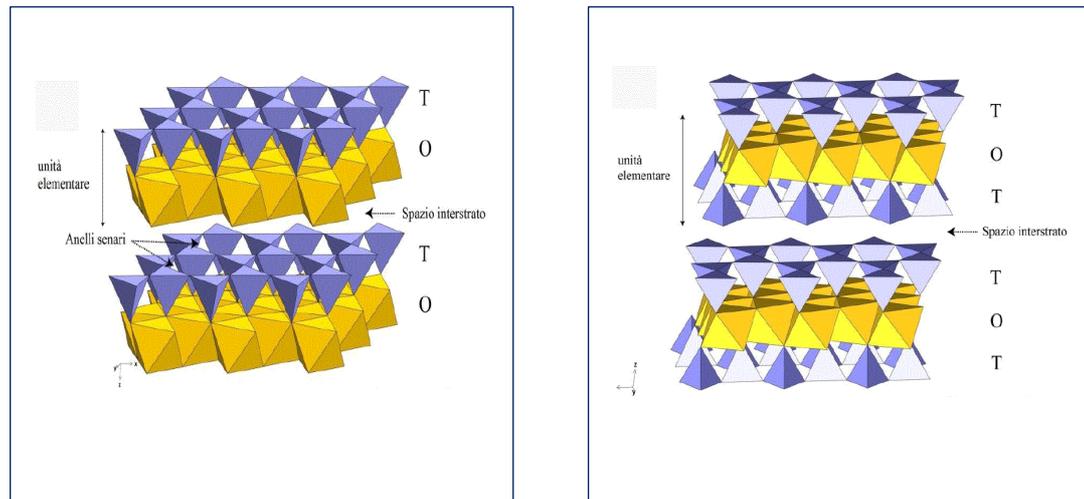


Fig. 20 – Struttura tridimensionale dei fillosilicati

Nei fillosilicati si osservano due tipi principali di legami tra gli strati di silicati e quelli di ottaedri, che formano specie indicate talora come di tipo 1:1 (TO), tetraedrico-ottaedrico, elettricamente neutri e tenuti insieme dai legami di van der Waals; o di tipo 2:1 (TOT), tetraedrico-ottaedrico-tetraedrico, anch'essi neutri e legati dalla forza di van der Waals: nel primo tipo un solo strato di silicato (T) è legato a uno strato cationico di ottaedri (O), col risultato di formare uno strato doppio tetraedri-ottaedri (1:1). Nel secondo caso due strati di silicato (T) si legano ai due lati di uno strato di ottaedri (O), con una sequenza tetraedri-ottaedri-tetraedri a sandwich (2:1). La struttura macroscopica relativamente morbida e le forze di van der Waals fanno sì che i vari strati possano muoversi agevolmente gli uni sugli altri facilitando lo scorrimento e riducendo di conseguenza l'attrito.

Il talco viene impiegato nel caso si vogliano avere ottimi risultati antiadesivi in quei casi dove la presenza di particelle semidure non rappresenta un limite all'applicazione. Un caso è quello di tenere separati fogli stampati in silicone e fluorosilicone impilati gli uni sugli altri in attesa di subire successive lavorazioni come, ad esempio, il taglio laser per la sagomatura finale.

Grafite

La grafite è una forma allotropica del carbonio che si presenta in cristalli tubolari a contorno esagonale. Nella grafite gli atomi di carbonio sono legati tra loro mediante orbitali di tipo sp^2 , planari, a 120° l'uno dall'altro (Figura 21).

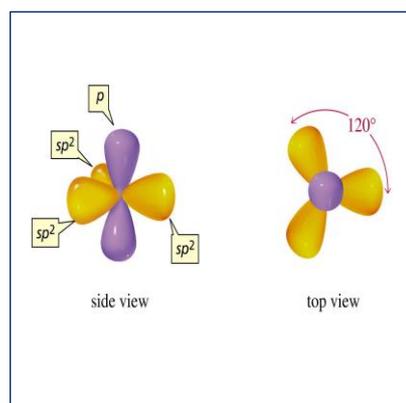


Fig. 21 – Disposizione degli orbitali sp^2

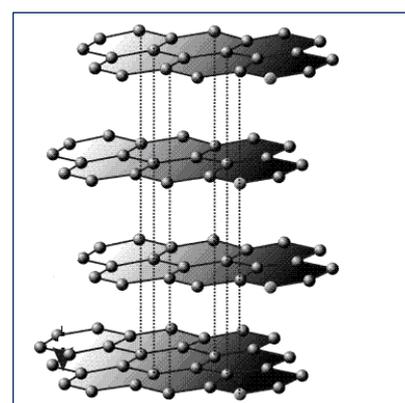


Fig. 22 – Struttura esagonale a piani della grafite

L'orbitale p, non coinvolto nell'ibridazione, si dispone perpendicolarmente al piano formato dai tre orbitali di tipo sp^2 . Tale conformazione dà luogo a una struttura esagonale che si sviluppa su più piani (Figura 22) dove il quarto elettrone che non concorre all'ibridazione ed è disposto perpendicolarmente al piano, fa sì che si formi un orbitale delocalizzato lungo la struttura del piano stesso. Analizzando la distanza tra i piani, pari a 0.340 nm, distanza notevole se rapportata su scala atomica, è evidente che l'attrazione orbitalica tra i piani stessi risulta trascurabile: i vari piani sono tenuti insieme dalle forze di van der Waals, decisamente più deboli rispetto a un legame chimico. La conseguenza di tale struttura è un facile scorrimento degli strati gli uni sugli altri con conseguente abbassamento dell'attrito. Questa distanza elevata concorre, insieme alle forze di van der Waals al potere lubrificante della grafite: in opportune condizioni atomi di vari elementi, generalmente metalli alcalini, possono interpersi geometricamente tra i vari piani con il risultato di allontanarli gli uni dagli altri indebolendo ulteriormente le forze di van der Waals e agevolando ulteriormente lo scorrimento tra i piani.

Come nel caso del talco anche la grafite viene impiegata in settori dove la contaminazione non rappresenta un limite benché l'uso della grafite richieda un costo più elevato rispetto al talco.

Bisolfuro di molibdeno

Il bisolfuro di molibdeno (MoS_2) è un minerale di forma esagonale di colore grigio e lucentezza metallica, morbido e oleoso al tatto. All'interno dei cristalli di questo composto, costituiti da prismi trigonali, ogni atomo di molibdeno ne coordina sei di zolfo, secondo una struttura a prisma equilatero (Figura 23).

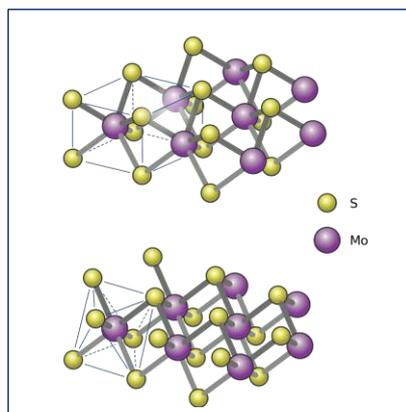


Fig. 23 – Struttura di coordinazione nel bisolfuro di molibdeno

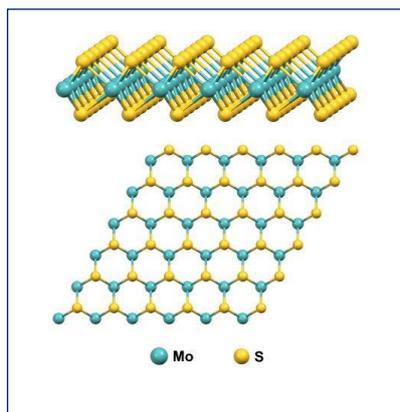


Fig. 24 – Struttura a strati nel bisolfuro di molibdeno

Ogni atomo di zolfo risulta dunque legato a tre atomi di molibdeno. In questo modo, i prismi triangolari sono interconnessi tra loro a formare una struttura a strati, in cui ogni strato di molibdeno ha sopra e sotto di sé uno strato di atomi di zolfo (Figura 24). Analogamente alla grafite e al talco anche tra i singoli strati le forze di van der Waals giocano un ruolo fondamentale nel processo di lubrificazione con un meccanismo simile rispetto a quello esposto precedentemente.

Olio di silicone

L'olio di silicone è composto da catene polimeriche lineari di lunghezza variabile costituite da atomi di silicio, carbonio e ossigeno (Figura 25).

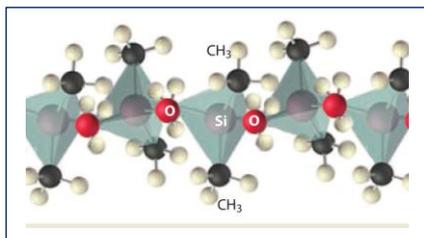


Fig. 25 – Catena siliconica

La capacità lubrificante di tale composto è dovuta alla facilità di scorrimento delle catene posizionate l'una sopra le altre e al fatto che gruppi metilici, apolari, generino una sorta di schermatura nei confronti degli atomi di ossigeno rispetto al sistema esterno impedendo la formazione di forze attrattive e facilitando quelle repulsive. Le tecniche di deposizione di questi prodotti minerali sono per lo più semplici, non richiedono attrezzature complicate o personale specializzato. Normalmente il

processo di lubrificazione avviene ponendo in un buratto un certo quantitativo standard di pezzi e aggiungendo una parte pesata di uno di queste tipologie di prodotti.

Il potere lubrificante dell'olio di silicone sta nella facilità di scorrimento delle corte catene le une sulle altre cosa impossibile nel silicone solido in quanto le catene polimeriche hanno un peso molecolare medio nettamente superiore e sono vincolate tra loro dai punti di reticolazione.

L'olio di silicone è un lubrificante a basso costo impiegato solo di rado nell'industria automobilistica a causa della facile tendenza a essere asportato dalla superficie (a differenza dei primi tre infatti è un liquido oleoso) e, soprattutto, a causa della presenza di molecole volatili in grado di creare problemi non solo ai circuiti, ma anche durante il processo di verniciatura: tali molecole non compatibili con la vernice tendono a formare l'effetto chiamato "occhio di pernice".

7. Lubrificanti resine - PTFE

Questi tipi di lubrificanti, depositi mediante tecnica a spruzzo, sono costituiti da PTFE e resine di varia natura in percentuali variabili tra loro. Questa categoria di lubrificanti, per loro natura, porta a una serie di vantaggi rispetto ai lubrificanti di natura minerale e inorganica.

Questa categoria di prodotti, differentemente da quelli classificati come minerali e inorganici, risulta tra le più versatili nel mondo della lubrificazione di prodotti in gomma. Tra i vantaggi principali, oltre l'estrema versatilità di impiego ci sono sicuramente il basso rilascio di contaminanti (intesi anche come particelle di lubrificante) prima e durante l'utilizzo, maggior resistenza all'usura e alla trazione e, in alcuni casi, la possibilità di essere impiegati a contatto con acqua e alimenti. Per contro, oltre al costo più elevato rispetto ai lubrificanti minerali ci sono sicuramente un certo grado di industrializzazione e la necessità di operatori con competenze tecniche, spesso, multidisciplinari.

La maggior parte di questa tipologia di lubrificanti vede, all'interno della stessa formulazione, la presenza di PTFE e di resine di varia natura che hanno, da un lato, la funzione di conferire struttura al film lubrificante, dall'altro di concorrere alle proprietà fisico-chimico-meccaniche del film stesso. Tra le resine maggiormente utilizzate, in sinergia con il PTFE ci sono:

- Resine acriliche e PTFE
- Resine poliuretaniche e PTFE
- Resine fenoliche e PTFE
- Resine siliconiche

Politetrafluoro etilene (Teflon, PTFE)

Il politetrafluoroetilene (PTFE) è il polimero appartenente alla classe dei perfluorocarburi (PFC) derivante dall'omopolimerizzazione del tetrafluoroetilene (Figura 26).

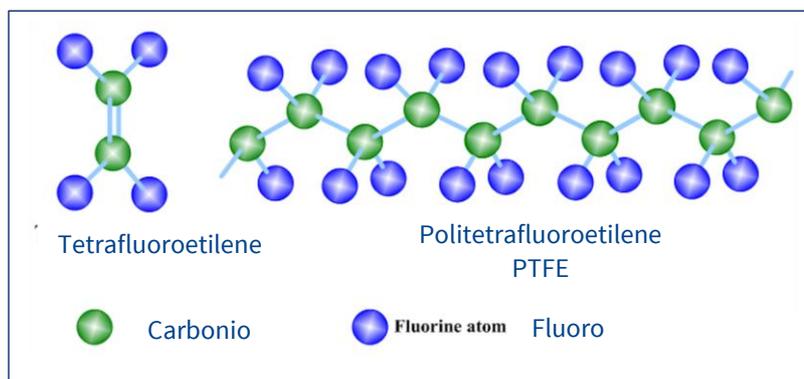
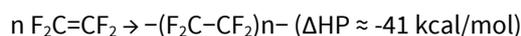
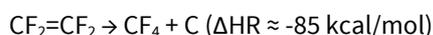


Fig. 26 – Struttura del PTFE

Normalmente è più conosciuto attraverso le sue denominazioni commerciali come Teflon, Fluon, Algoflon, Hostaflon, in cui al polimero vengono aggiunti altri componenti stabilizzanti e fluidificanti per migliorarne le possibilità applicative. La sintesi del PTFE avviene per polimerizzazione per via radicalica in presenza di un opportuno iniziatore, spesso un ossidante quale l'acqua ossigenata, un persolfato o un perossido organico in condizioni di temperatura e pressione che dipendono dal catalizzatore scelto.



La reazione può essere condotta per polimerizzazione in sospensione o per polimerizzazione in emulsione acquosa (considerando l'insolubilità del PTFE in qualsiasi solvente organico). La polimerizzazione è una reazione fortemente esotermica, si accompagna cioè a un grande sviluppo di calore; sono quindi necessari accorgimenti per controllare la temperatura della reazione e impedirle di raggiungere livelli troppo elevati (maggiori di 80 °C), oltre i quali la reazione diventa esplosiva sviluppando tetrafluorometano e carbonio.



Il PTFE presenta una serie di caratteristiche peculiari che lo avevano portato a essere considerato materiale strategico fino agli anni settanta. Le caratteristiche principali sono: la completa inerzia chimica per cui non viene aggredito dalla quasi totalità dei composti chimici a eccezione fatta per i metalli alcalini allo stato fuso, il fluoro ad alta pressione e alcuni composti fluorurati in particolari condizioni di temperatura. Questa inerzia chimica è fondamentale in particolari applicazioni, specie nell'elettronica e nel campo medico, in quanto non modifica i fluidi con i quali viene posto in contatto. Tra le altre caratteristiche di questo polimero troviamo la completa insolubilità in acqua e qualsiasi altro tipo di solvente organico, ottime qualità dielettriche (65 kV/mm di rigidità dielettrica e $\epsilon_r=2.1$); ottime proprietà di scorrevolezza superficiale e di anti aderenza e per finire ottime qualità di resistenza al fuoco, poiché non propaga le fiamme. Queste caratteristiche assumono ulteriore importanza se si considera che si mantengono praticamente inalterate in un campo di temperature comprese tra i - 80 °C e i 250 °C. In realtà il PTFE, inteso solo come derivato 100% del TFE, non fonde a elevate temperature ma si decompone. A questo problema si è ovviato in diversi modi come, ad esempio, la sinterizzazione in presenza di cere e l'aggiunta di monomeri modificati in fase di polimerizzazione.

Resine acriliche

Le resine acriliche appartengono alla categoria dei polimeri di poliaddizione e sono ottenute per polimerizzazione radicalica di monomeri acrilici o metacrilici. Tra i monomeri più utilizzati ci sono: metacrilato di metile, etile, n-butile, acrilato di etile (Figura 27). Le proprietà di queste resine si possono modificare copolimerizzando opportunamente i vari monomeri in modo da ottenere copolimeri con caratteristiche prefissate per le diverse applicazioni.

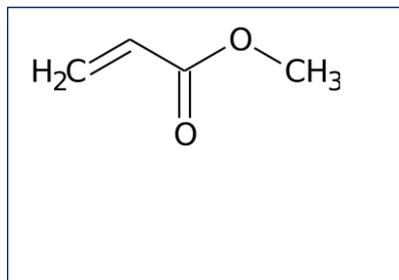
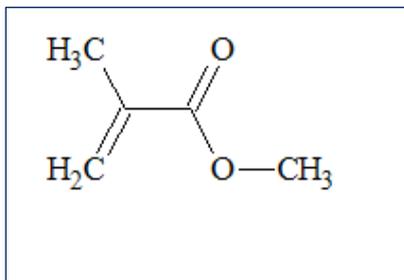


Fig. 27 – Esempi di acrilati (a sinistra metacrilato di metile a destra acrilato di etile)

L'inerzia chimica è collegata sia con la stabilità della catena polimerica a base di legami C-C sia con la struttura specifica acrilica o metacrilica. Spesso le resine acriliche contengono quantità variabili (fino a un massimo del 25%) di co-monomeri contenenti funzioni reattive (OH, COOH, etc.) aventi lo scopo sia di migliorare l'adesione sul substrato che di permettere di reticolare il film dopo l'applicazione.

Questa tipologia può essere suddivisa in due grandi categorie:

- Termoplastiche
- Termoidurenti

Le resine acriliche termoplastiche seccano all'aria per semplice evaporazione del solvente. Si impiegano in genere prodotti a base di copolimeri con metilmetacrilato con peso molecolare variabile da 0,5 a $1 \cdot 10^5$. I prodotti a più basso peso molecolare resistono meno all'invecchiamento, quelli a più alto peso molecolare presentano problemi di applicazione a causa dell'elevata viscosità delle soluzioni e all'utilizzo, nella maggior parte dei casi, di solventi ad alto potere inquinante. Per questo motivo vengono impiegate solo in alcuni casi particolari.

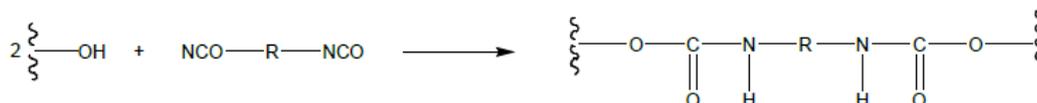
Le resine termoidurenti presentano un peso molecolare decisamente inferiore rispetto alle resine termoplastiche, generalmente compreso tra 5 e $10 \cdot 10^3$, e sono presenti nella molecola monomeri funzionali che permettono la successiva reticolazione della miscela. Tra i vantaggi delle resine acriliche termoidurenti ci sono: migliore compatibilità con gli altri tipi di resine, presentano un elevato contenuto solido, una durezza maggiore, migliore resistenza agli agenti chimici come solventi, acidi, basi e un minor rammollimento ad alte temperature. Se opportunamente formulate, le resine termoidurenti, possono raggiungere una resistenza all'invecchiamento e una flessibilità simili a quelle delle resine acriliche termoplastiche.

La maggior parte delle resine acriliche termoidurenti si prepara per polimerizzazione radicalica in soluzione operando normalmente in solventi aromatici, generalmente xileni. Il peso molecolare viene modulato variando la concentrazione del monomero, la temperatura e aggiungendo agenti "trasferitori" di catena. La Tg del copolimero è variata opportunamente per copolimerizzazione tra metacrilato di metile con monomeri acrilici con catene flessibili quali acrilato di butile e di 2-etil-esile. In genere si usa dal 3 al 25% di monomero funzionale a seconda del peso molecolare della resina e del meccanismo di reticolazione.

In base al tipo di gruppo funzionale presente, possiamo così classificare i principali tipi di resine acriliche termoidurenti.

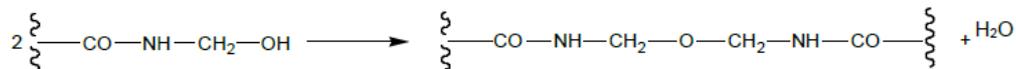
Le resine termoidurenti sono ottenute per copolimerizzazione con monomeri idrossiacrilici. La reticolazione può essere eseguita per reazione con resine melamminiche (tal quali o come eteri butilici).

Lo stesso tipo di resine acriliche può essere reticolato, a temperatura ambiente, con diisocianati:



Le resine a base acrilammidica si ottengono sia per copolimerizzazione di monomeri acrilici con acrilammide e successiva reazione con formaldeide che per copolimerizzazione di monomeri acrilici con metilol-acrilammide.

In genere una parte dei gruppi metilolici è eterificata con butanolo. Questi copolimeri sono autoreticolabili a temperatura elevata (ca. 200°C).

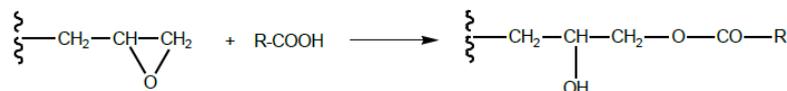


Le funzioni N-metilolica e N-metilol-etera sono identiche alle analoghe funzioni delle resine melamminiche o ureiche e hanno la stessa reattività. La condensazione di queste resine con resine melamminiche avviene secondo gli schemi suddetti. Operando in presenza di un catalizzatore acido si abbassa notevolmente la temperatura di reticolazione (ca. 120°C per 30 minuti).

Le resine a base epossidica si ottengono per copolimerizzazione di metacrilati con metacrilato di glicidile. Sono suscettibili di numerosi tipi di reazioni di reticolazione. Ad es. per reazione con ammine alifatiche, prodotti atossici, si ha anche a temperatura ambiente:

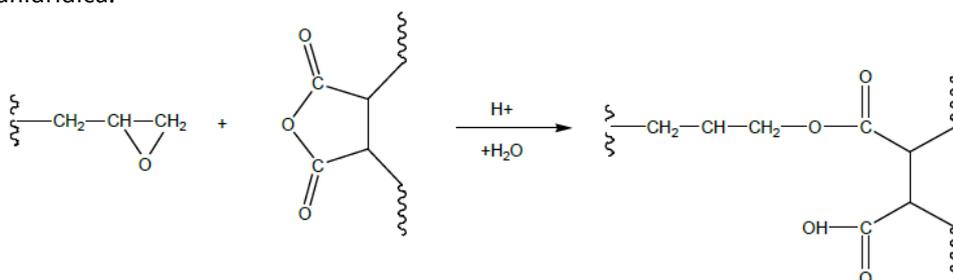


Con composti carbossilici a temperature moderate (ca. 100°C in presenza di ammine terziarie) si ha la reazione:



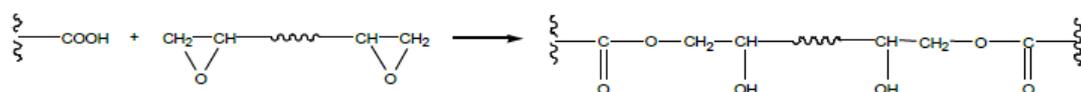
Questi sistemi misti con funzione epossidica e carbossilica hanno costituito la base per i primi sistemi di resine acriliche termoindurenti.

Altri tipi di reticolazione avvengono per reazione con polimeri contenenti la funzione anidridica:



Infine il gruppo epossidico può essere fatto reagire con polimeri ossidrilati in presenza di ammine terziarie anche se la reazione è più facile con i gruppi fenolici e pertanto è favorita impiegando come co-reticolanti le resine fenoliche.

Le resine a funzione carbossilica sono ottenute per copolimerizzazione di acrilati/metacrilati con acido acrilico o metacrilico. Vengono reticolate in genere per reazione catalizzata con resine epossidiche a base di bisfenolo A a 130°C:



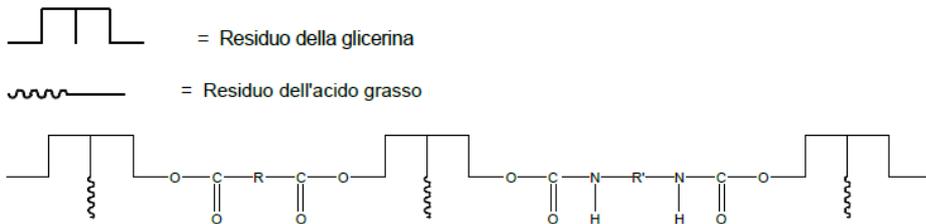
Come catalizzatori si impiegano sali di tetraalchil-ammonio o ammine terziarie. La combinazione di queste resine conferisce al film un'ottima durezza e un'elevata resistenza chimica.

Resine poliuretaniche

Le resine poliuretaniche trovano un vasto impiego grazie alla loro capacità di formare film flessibili, tenaci, con buona resistenza all'attacco chimico e all'abrasione. La reazione avviene generalmente tra polieterei o poliesteri terminati con gruppi -OH e poliisocianati. I sistemi poliuretaniche sono classificabili in monocomponenti e bicomponenti.

I sistemi monocomponente possono essere a loro volta suddivisi in non reticolabili e reticolabili. I primi, di scarso se non nullo interesse ai fini della lubrificazione allo stato solido sono privi di gruppi isocianici liberi.

Sono preparati per reazione tra poliesteri o polieterei lineari ($MM\ 1-2 \cdot 10^2$) e un eccesso di diisocianato; gli oligomeri ottenuti vengono poi estesi, mediante un glicole o una diammina, fino a $MM = 6-12 \cdot 10^4$, mentre le resine reticolanti o siccative sono delle resine alchidiche in cui gli acidi bi-carbossilici sono parzialmente o totalmente sostituiti da diisocianati. Quando tutto il diacido è sostituito dal diisocianato, il prodotto si chiama «olio uretanico». La struttura di una resina alchidica uretanata può essere così schematizzata:



dove:

R è il residuo dell'anidride ftalica

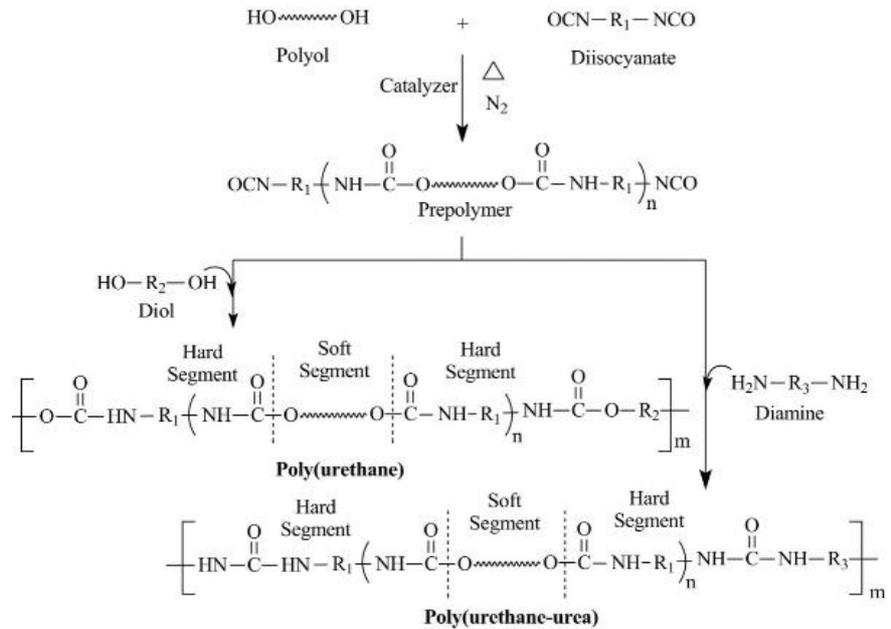
R' è il residuo del toluendiisocianato

Questi prodotti hanno in genere una migliore solubilità e compatibilità delle resine alchidiche pure e presentano una velocità di reticolazione più alta, una migliore durezza e resistenza ai solventi del film ottenuto.

Le resine a base di toluendiisocianato tendono a essere meno resistenti mentre quelle a base di isocianati alifatici (esametilen- o isoforone-diisocianato) sono più stabili all'invecchiamento e per la loro resistenza all'idrolisi trovano impiego particolarmente nel settore nautico.

Un cenno a parte riguarda le resine poliuretaniche con sistemi bloccati. Questo tipo di resine sono ottenute per reazione di un poliisocianato con un composto ossidrilato monofunzionale (ossima, fenolo). Il prodotto risultante è stabile a temperatura ambiente, ma a 160-180°C si decompone rigenerando il poliisocianato di partenza che può reagire con un composto reticolante. Come agente reticolante viene impiegato il caprolattame. Sono anche impiegati gli uretodioni (isocianati sotto forma di dimeri) che si sbloccano a circa 150°C.

I sistemi bicomponenti sono costituiti da un poliisocianato e da una resina poliossidrilica; la loro miscelazione innesca la reazione di reticolazione che porta alla formazione di uretani. Si impiegano generalmente dei triisocianati, addotti del toluendiisocianato con trimetilolpropano, o biuretati dell'esametilendiisocianato con acqua e poliesteri o polieterei polifunzionali con un MM di circa $5-6 \cdot 10^3$ e numero di -OH (che rappresenta i mg. di KOH necessari per neutralizzare l'acido che ha esterificato i gruppi -OH presenti in 1 g di sostanza) fra 80-140.



Per ridurre il tempo di polimerizzazione si impiegano quantità catalitiche di ammine terziarie con i poliisocianati aromatici e di sali metallici (naftenato di zinco, dibutilstagno-dilaurato) con gli alifatici. In queste condizioni la reticolazione avviene tra la temperatura ambiente e i 70°C.

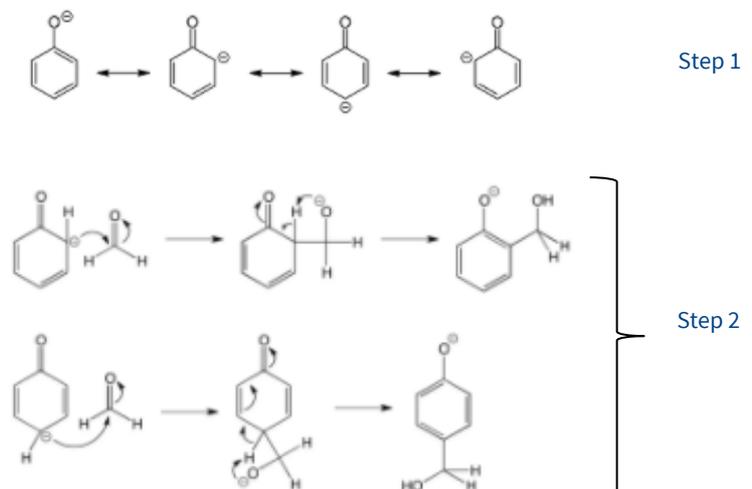
Caratteristica comune a tutti i prodotti coprenti a base uretanica è quella di fornire film con elevate proprietà di adesione e durezza. Esse sono probabilmente le più flessibili fra le resine per l'ampio spettro di proprietà coperte e la capacità di essere formulate per i vari impieghi specifici e con diverse tecnologie di applicazione.

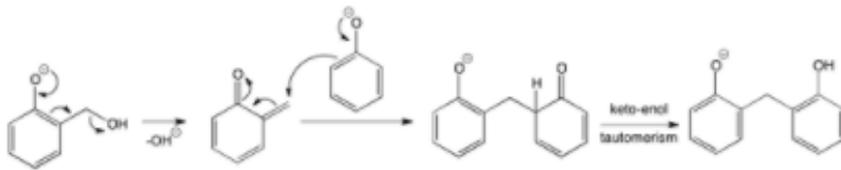
Resine fenoliche

Le resine fenoliche vengono utilizzate come legante del PTFE in applicazioni per migliorare le forze di assemblaggio, il coefficiente di attrito e vengono impiegate per facilitare la mobilitazione degli articoli nella catena di montaggio.

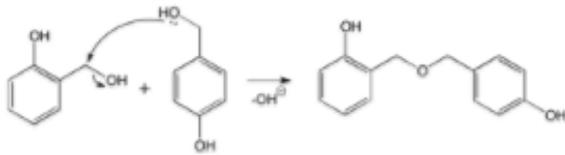
Generalmente vengono sintetizzate a partire da composti a matrice fenolica che reagiscono con formaldeide o composti aldeidici derivati da quest'ultima.

La reazione è una reazione di sostituzione elettrofila attraverso cui una molecola di formaldeide si sostituisce agli atomi di idrogeno nelle posizioni orto e para del fenolo; il metilol-fenolo così ottenuto reagisce con altre molecole di fenolo eliminando una molecola di acqua per ogni reazione, il risultato è che più molecole di fenolo risultano unite da ponti -CH₂- legati alle loro posizioni orto e para.





Step 3



Step 4

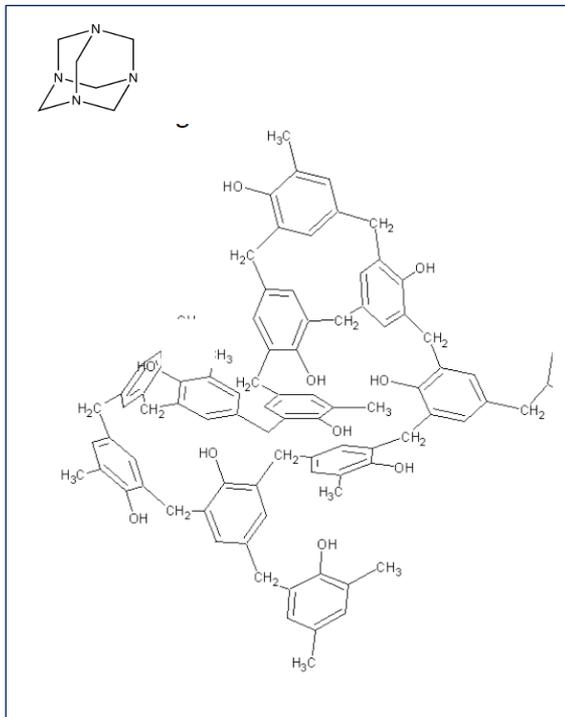
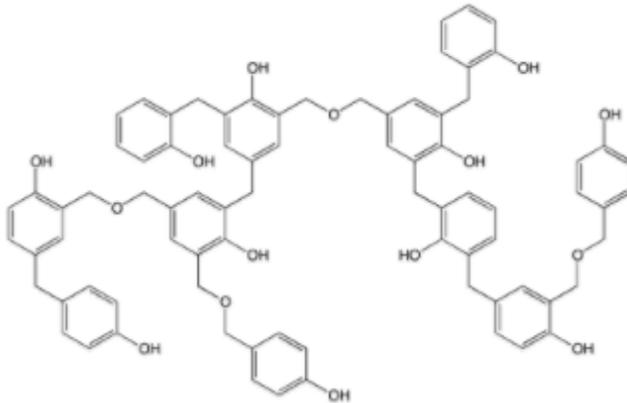


Fig. 28 – Struttura tridimensionale delle resine fenoliche ottenibile mediante ESA

Oltre al fenolo viene impiegata anche una miscela di orto-cresolo, para-cresolo e meta-cresolo, quest'ultimo presente in una concentrazione del 40-45% nella miscela che per questo utilizzo non è conveniente purificare ulteriormente. Dalle proporzioni tra fenolo e cresolo e tra questi e la formaldeide dipendono le proprietà fisiche e reologiche della resina che verrà a prodursi dalla reazione di condensazione. L'aldeide più usata è la formaldeide, in soluzione acquosa o in forma di paraformaldeide; anche altre aldeidi possono essere impiegate in sostituzione o in miscela con la formaldeide; tra esse l'acetaldeide e il furfurolo.

L'aggiunta di esametilene-tetraammina (ESA) consente la formazione di un materiale termoindurente. In opportune condizioni di calore e/o pressione si ottiene una decomposizione che libera gruppi metilenici che formano legami a ponte, liberando ammoniaca e formando una

struttura altamente reticolata (Figura 28). Questo tipo di resine presentano elevata durezza, rigidità, resistenza chimica e meccanica.

Resine siliconiche

Le resine siliconiche sono contraddistinte da buona resistenza chimica e meccanica oltre a presentare un bassissimo coefficiente d'attrito; per contro risultano avere un costo più elevato rispetto ad altri tipi di resine.

A seconda della lunghezza della catena silossanica, della sua ramificazione e dei gruppi funzionali presenti, si possono ottenere numerosi materiali dalle più varie caratteristiche.

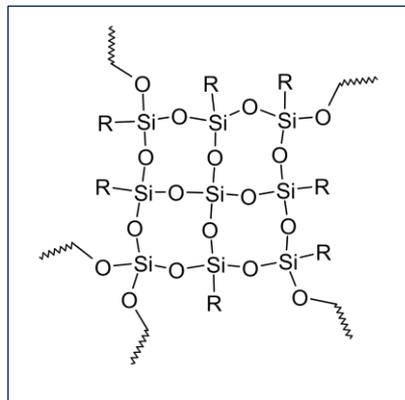


Fig. 29 – Struttura tridimensionale di una resina silconica

macromolecolari di silossani polimerici, fluidi e solidi, ancora solubili in solventi organici. Queste resine silconiche – quasi esclusivamente metilsilconiche – sono utilizzate come legante in differenti tipi di formulazioni. Possiedono una buona resistenza alle alte temperature (200°C) e scarsissima tendenza all'ossidazione.

Conservano, inoltre, quasi inalterate le caratteristiche di flessibilità, elasticità e viscosità, sia a temperature molto basse sia a temperature relativamente elevate; sono idrorepellenti, impedendo così il deposito di umidità sulle superfici trattate; sono chimicamente inerti, non si alterano per effetto della luce solare, dell'azoto, degli agenti atmosferici e non corrodono i metalli.

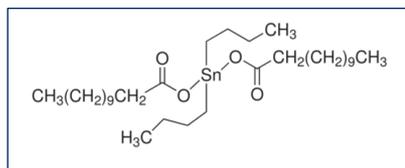


Fig. 30 – Dibutil dilaurato di stagno, un catalizzatore organostannico

Le resine silconiche sono composti reticolati tridimensionalmente (Figura 29), ad alto peso molecolare, la cui struttura si compone di atomi di silicio e ossigeno, come nel quarzo. Questa struttura, a differenza di quella presente nei polimeri che è composta da legami C-C, è responsabile delle loro buone proprietà termiche e di resistenza chimica. Le resine silconiche sono ottenute mediante un processo basato sulla idrolisi e condensazione di clorosilani, ad esempio dimetil-diclorosilano organici.

La reazione di idrolisi viene condotta con quantità limitate di acqua o di acqua/alcool e avviene con sviluppo di calore. Elevate velocità di reazione ed esotermia portano alla formazione di catene

Le resine silconiche vengono prodotte generalmente per policondensazione con catalizzatori a base di stagno (Figura 30). Questa reazione, a differenza di quella catalizzata mediante platino, crea una struttura tridimensionale. La presenza di gruppi apolari (-R = CH₃) rende la struttura facilmente deformabile quindi meno rigida.

TIPOLOGIA DI LUBRIFICANTE**CARATTERISTICHE PRINCIPALI**

Resine acriliche + PTFE	<p>Di costo relativamente contenuto rispetto agli altri citati in questo capitolo, questo lubrificante spesso non necessita di ciclo di forno.</p> <p>Presenta una buona resistenza all'usura e un discreto abbassamento del coefficiente di attrito favorendo un funzionamento regolare anche a basse velocità.</p> <p>Può essere impiegato su differenti tipologie di materiali (plastica, metallo, elastomeri) e può essere addizionato con coloranti.</p>
Resine Poliuretatiche + PTFE	<p>Questa tipologia di lubrificante necessita di catalisi per cui viene preparato miscelando la base con il catalizzatore (bicomponente) e necessita di ciclo di forno.</p> <p>Presenta un basso coefficiente di attrito e un'ottima resistenza all'usura.</p> <p>Particolarmente adatto a elastomeri e prodotti termoplastici è particolarmente adatto a gomme come EPDM, FKM e NBR.</p>
Resine fenoliche + PTFE	<p>La principale caratteristica di questa tipologia di lubrificanti è che spesso possono essere impiegati in quelle applicazioni a contatto con bevande (acqua) e alimenti. Si tratta di un composto termoindurente che necessita di ciclo di forno post deposizione e viene impiegato su elastomeri e termoplastici per facilitare l'assemblaggio del componente.</p> <p>Offre una discreta parziale protezione dal freddo e la sua forza di adesione può essere migliorata, in taluni casi, previa attivazione al plasma (vedi capitolo 10.3). Di costo più elevato rispetto ai primi due se additivato con indicatore UV per il controllo qualità, perde le sue caratteristiche pro alimentarietà.</p>
Resine siliconiche	<p>Questa tipologia di lubrificante è a base solvente. Di costo medio alto può essere impiegato nell'industria automobilistica a causa dell'assenza di prodotti volatili in grado di interferire con i diversi cicli produttivi, inoltre possiede un ottimo abbattimento del coefficiente di attrito e riduce notevolmente le forze di impiantaggio.</p> <p>Presenta una buona resistenza all'abrasione. Necessita di ciclo di forno per la reticolazione. L'indicatore UV, se presente, può perdere il proprio effetto fluorescente se depositato su alcune tipologie di gomme.</p>

8. Parametri di deposizione

Per spray drying, o essiccamento per atomizzazione, si intende l'essiccamento di una corrente fluida (miscela di aria e liquido o sospensione) che viene ridotta a particolato solido suddividendola in gocce fini e investendola con una corrente di gas caldo (normalmente aria).

Per spray drying, o essiccamento per atomizzazione, si intende l'essiccamento di una corrente fluida (miscela di aria e liquido o sospensione) che viene ridotta a particolato solido suddividendola in gocce fini e investendola con una corrente di gas caldo (normalmente aria). L'alimentazione può essere una soluzione, una sospensione o una pasta. La natura del solido prodotto varia da polvere fine, a granelli, ad agglomerati a seconda del tipo di fluido essiccato e della metodologia di essiccamento.

In alcune applicazioni il getto di aria caldo viene disperso all'interno di una camera (buratto) rotante che favorisce una deposizione di un'asciugatura uniforme.

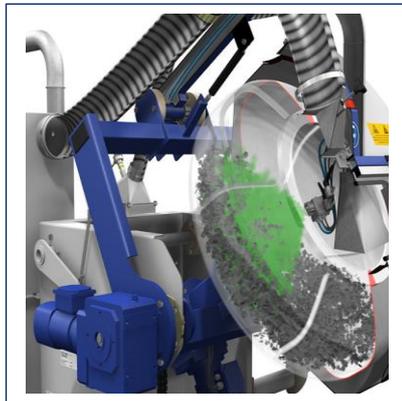


Fig. 31 – Schema di impianto per la deposizione a spruzzo

Descrivendo macroscopicamente il processo, una soluzione o sospensione (generalmente in acqua) preventivamente preparata (diluizione, aggiunta additivi, catalizzanti, etc.) viene introdotta in un contenitore chiuso posto sopra una bilancia interfacciata a un PC. Il prodotto viene costantemente lasciato in agitazione (per rotazione) per tutto il tempo di lavorazione. Una pompa aspirante convoglia il liquido verso la macchina dove viene nebulizzato con l'ausilio di ugelli di differente forma e grandezza a seconda delle caratteristiche del fluido e della lavorazione da eseguire. Conseguentemente avviene, all'interno della camera di deposizione, l'evaporazione del liquido di sospensione e la formazione del film solido finale (Figura 31).

Coazione e adesione

Con il termine coazione si indica la forza di attrazione elettrostatica che si genera tra le particelle elementari di una stessa sostanza facendo sì che rimangano unite in opposizione a eventuali forze esterne che intendono dividerle (Figura 32).

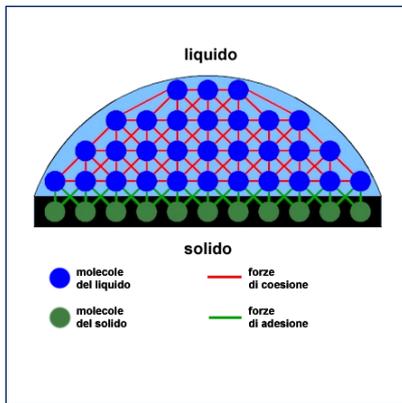


Fig. 32 – Rappresentazione schematica di forze di coesione ed adesione solido-liquido

Benché posseggano una certa motilità dovuta all'agitazione termica del sistema, le molecole rimangono a una certa distanza media tra di loro a causa di queste forze. Per romperle e quindi allontanare le molecole di liquido le une dalle altre è necessario fornire energia al sistema aumentando la temperatura o causando la separazione mediante collisione. Il fenomeno è contrastato dalla forza di gravità e dall'attrito ed è inversamente proporzionale alla grandezza delle masse: aumenta al diminuire delle masse. Con il termine adesione si indica l'insieme dei fenomeni fisico-chimici che si producono nell'attrazione molecolare tra due materiali di natura differente posti a contatto.

In questa sezione si affronterà il fenomeno di adesione tra liquido-solido e solido-solido. Il primo riveste un ruolo importante nella deposizione delle gocce sul substrato da trattare, il secondo fa sì che le molecole del solido lubrificante in sospensione si leghino alla superficie solida di fatto aderendovi. In questa ultima fase viene intuitivo pensare che sia le forze di adesione quanto quelle di coesione siano importanti: l'adesione fa sì che le molecole di lubrificante aderiscano al materiale da trattare, la coesione che le particelle di lubrificante rimangano unite tra loro. Se così non fosse si potrebbero generare differenti effetti: se le forze di adesione sono forti e quelle di coesione no si avrebbe un rivestimento con tendenza allo sgretolamento lasciando alla fine, sulla superficie, solamente uno strato minimo di sostanza deposta. Se per contro le forze di coesione fossero forti, ma quelle di adesione no, si avrebbe il distacco del lubrificante dalla superficie trattata sotto forma di un film. Il fenomeno risulta assai complesso, soprattutto perché nel nostro caso si parla di un sistema tricomponente costituito da superficie solida da trattare, superficie liquida contenente il sistema solido lubrificante disperso e le particelle di quest'ultimo.

Semplificando il fenomeno l'adesione avviene sia grazie a un fenomeno meccanico che uno di natura chimico-fisica. Da un punto di vista meccanico la rugosità fa sì che le particelle di liquido riescano a permeare entro un certo limite oltre la superficie creando un velo di substrato per la conseguente coesione delle gocce successive. Se la rugosità è minore della grandezza delle gocce tuttavia esse non riescono a penetrarvi. Stesso discorso vale per il solido: se la rugosità della superficie è minore di quella delle particelle solide esse non potranno "penetrarvi". In realtà quanto descritto riguarda il processo affrontato circa la deposizione mediante atomizzazione. Per superfici solide aventi una certa area la rugosità presenta un valore limite: per valori troppo alti le due superfici non aderiscono per nulla o in modo minimo mentre si ha una tendenza all'aumento del fenomeno di adesione al tendere a zero della rugosità. In realtà l'accoppiamento meccanico ricopre solo una minima parte del fenomeno perché la parte principale è ricoperta dall'interazione di forze elettrostatiche o l'instaurarsi di veri e propri legami chimici.

Tensione superficiale

Secondo la definizione data in meccanica dei materiali, la tensione superficiale è definita come la densità superficiale di energia di legame sull'interfaccia tra un corpo continuo e un materiale di un'altra natura da non confondere dimensionalmente con la tensione definita invece come densità superficiale di forza ovvero la forza esercitata su una unità di superficie. Una spiegazione più intuitiva della tensione superficiale richiama i concetti visti in precedenza per quanto riguarda il fenomeno di coesione e di adesione.

Immaginando un liquido, le molecole al suo interno tendono a instaurare delle forze bilanciate che le tengono unite. Tuttavia in prossimità dell'interfaccia liquido-liquido (immiscibili tra loro) o liquido-solido, queste forze non sono più bilanciate a causa dell'instaurarsi di forze attrattive tra i due sistemi (Figura 33).

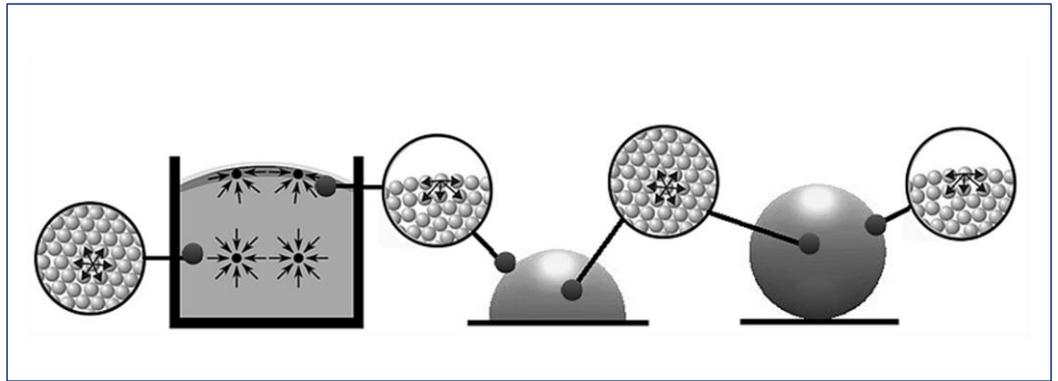


Fig. 33 – Disposizione delle forze di coesione, adesione e tensione superficiale

Osservando la figura 34 si nota che la molecola A, interamente circondata dalla massa, instaura una serie di forze di coesione bilanciate che fanno sì che la risultante sia nulla.

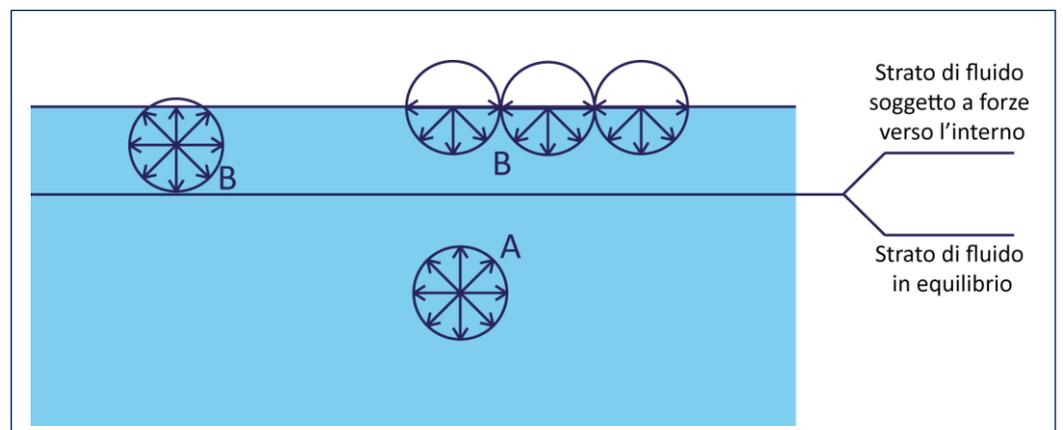


Fig. 34 – Bilanciamento tra forze di coesione ed adesione

Nel caso della molecola B, la distanza dalla superficie risulta minore rispetto al suo campo di azione, ovvero la zona in cui la molecola può instaurare le forze coesive, con il risultato che tali forze si concentreranno verso l'interno del liquido. Per contro tante molecole B vicine tra loro tenderanno, se entro il proprio raggio di azione, ancora a instaurare forze coesive all'interfaccia. Le conseguenze di questo fenomeno fanno sì che lo strato superficiale risulti leggermente compresso, che la sua area di interfaccia, per questo motivo, tenda a diminuire e che la superficie si comporti come una sorta di membrana elastica.

Tuttavia l'aumento della superficie libera di un liquido non avviene in modo spontaneo, ma attraverso una forza lavoro.

Semplificando e considerando la tensione superficiale come la forza per unità lineare che tiene uniti i lembi di un ipotetico taglio praticato sulla superficie libera del fluido:

$$\gamma = \frac{dF_s}{dl}$$

dove:

dl rappresenta la lunghezza di un tratto infinitesimo del taglio

dFs è la forza infinitesima perpendicolare al taglio giacente sulla superficie

e partendo dal presupposto che una lamina liquida tende spontaneamente a raggiungere la configurazione di minima superficie, il valore di tensione superficiale può essere espressa come:

$$\gamma = \frac{dW}{dA}$$

dove

dW è il lavoro elementare compiuto contro le forze di tensione superficiale per ottenere un aumento infinitesimo della superficie della lamina

dA è la superficie della lamina

Bagnabilità e angolo di contatto

Con il termine bagnatura o bagnabilità si descrive il processo che porta a contatto un liquido con una superficie solida. In realtà il sistema che si viene a formare risente di tre sistemi distinti: solido, liquido e gassoso in quanto, normalmente, tale deposizione avviene in “ambiente aperto” ovvero in condizioni di presenza di gas (atmosfera).

Come il liquido bagnerà la superficie è il risultato dell'equilibrio tra forze coesive, che tenderanno a tenere unita la massa, e forze adesive che, al contrario, tenderanno ad allontanare le molecole del liquido le une dalle altre.

Per definire il grado di bagnabilità di una superficie si ricorre all'angolo di contatto (Figura 35) ovvero quell'angolo formato dall'incontro di un'interfaccia liquido-vapore con un'interfaccia liquido-solido o, meno tipicamente, un'interfaccia liquido-liquido.

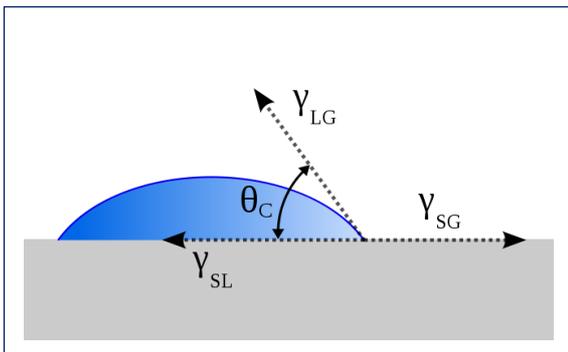


Fig. 35 – Angolo di contatto

Per una superficie ideale, ovvero liscia (e priva di scabrosità) e omogenea la relazione che stabilisce l'angolo di contatto è la relazione di Young:

$$0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma \cos \theta_C$$

dove

γ_{SV} è la tensione di interfaccia solido-vapore

γ_{SL} è la tensione di interfaccia solido-liquido

γ_{LV} è la tensione di interfaccia liquido-vapore

In questo modo possiamo dare una definizione più precisa di angolo di contatto come quell'angolo compreso tra la direzione della tensione solido-liquido e la direzione della tensione liquido-vapore, tangente alla superficie esterna della goccia, con il vertice nel punto trifase liquido-solido-vapore. Il sistema si trova in equilibrio in quanto in questa condizione

le forze tendono al minimo e l'angolo di contatto può essere definito ulteriormente come quella grandezza termodinamica che minimizza l'energia libera superficiale del sistema ed è fisicamente descritto dalla legge di Young, che corrisponde al bilancio delle forze orizzontali agenti su una goccia di volume trascurabile deposta su una superficie ideale. In realtà la misurazione di tale angolo è soggetta, se ci discostiamo dalla condizione di idealità sopra descritta, a diverse variabili complesse che ne possono influenzare la misurazione come rugosità ed eterogeneità superficiale.

L'angolo di contatto assume differenti significati: in presenza del minimo assoluto di energia libera superficiale prende il nome di angolo di contatto di equilibrio. A causa di differenti condizioni iniziali, come ad esempio il metodo di deposizione, si possono creare diversi equilibri metastabili alle cui condizioni la forma della goccia può rimanere vincolata e ai quali corrispondono valori diversi di angoli di contatto. Il valore più alto viene definito abitualmente angolo di contatto di avanzamento e quello più basso angolo di contatto di recessione.

Numero di Weber

Sulla base di quanto esposto in precedenza, per riuscire a separare le molecole del liquido serve una certa forza lavoro. Questa può essere imposta con differenti meccanismi anche se il più utilizzato è quello che sfrutta l'urto (energia cinetica) tra la corrente di liquido nebulizzato e una corrente d'aria. Affinché vi sia dispersione, e rottura, delle forze di coesione la corrente d'aria deve avere certi valori di energia cinetica. Tale energia, unita ad altri fattori come la portata del liquido nebulizzato e la temperatura della camera (e dei fluidi), determinano non solo la rottura del velo con formazione di gocce, ma anche la loro forma e grandezza. Il modo in cui il velo fluido si rompe e la conseguente forma delle gocce influenza la deposizione del lubrificante sul pezzo finito.

La rottura di una struttura liquida (goccia, getto, lamina) avviene solitamente per l'instaurarsi all'interfaccia tra liquido lubrificante e gas (aria) di oscillazioni ondose che, in particolari condizioni, possono amplificarsi fino a portare alla disgregazione della struttura stessa o, comunque, favoriscono il distacco di porzioni di liquido da essa (Figura 36).

Tali oscillazioni ondose vengono generate a opera dell'energia cinetica fornita al sistema per mezzo di dispositivi appositi capaci di far raggiungere al liquido il regime di atomizzazione.

Durante questo processo le forze capillari, legate alla tensione superficiale, e le forze inerziali, dovute alla velocità relativa tra le due fasi, sono la causa dell'instaurarsi di tali oscillazioni mentre la viscosità agisce in maniera tale da ridurre le instabilità della struttura liquida ritardandone la sua disgregazione e incrementando così le dimensioni delle strutture formate (gocce). I parametri che intervengono in tale processo sono sostanzialmente la tensione superficiale, la densità (ρ) del mezzo (r) e la sua viscosità (μ).

Alla base del meccanismo di rottura delle gocce ci sono delle distribuzioni non uniformi delle pressioni sulle gocce stesse a causa della pressione dinamica dell'aria. Per poter studiare i vari meccanismi di rottura delle gocce, che influenzano a loro volta la deposizione del film lubrificante, è bene prendere in considerazione il numero di Weber, una grandezza adimensionale, che rappresenta il rapporto tra forze aerodinamiche che provocano la rottura e la forza stabilizzante dovuta alla tensione superficiale.

$$We = Ca * Re$$

dove:

We è il numero di Weber

Ca è il numero di capillarità, un numero adimensionale che rappresenta l'effetto relativo delle forze viscosive rispetto alla tensione superficiale all'interfaccia tra una fase liquida e una fase gassosa o tra fluidi non miscibili

Re è il numero di Reynolds che identifica un gruppo adimensionale usato in fluidodinamica, proporzionale al rapporto tra le forze d'inerzia e le forze viscosive

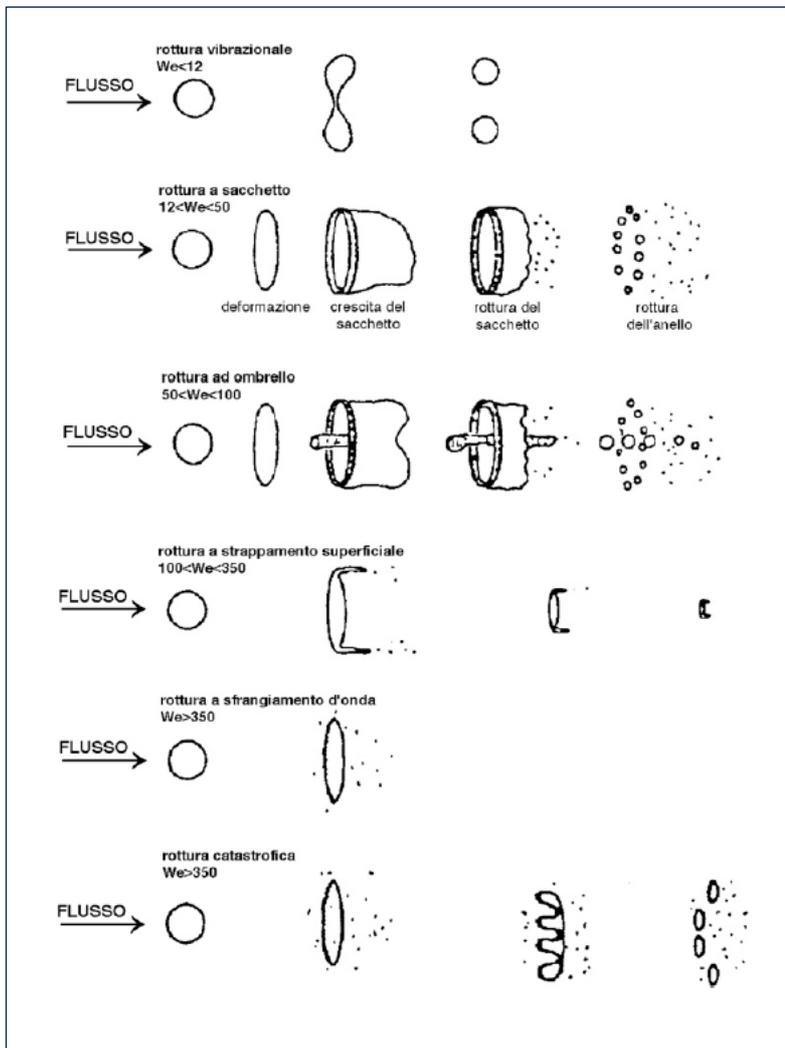
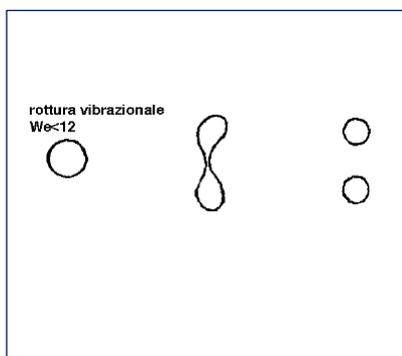


Fig. 36 – Schema dei differenti tipi di rottura delle gocce

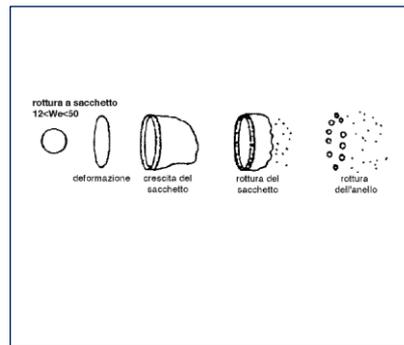
Vediamo ora nello specifico ogni singolo meccanismo di rottura delle gocce.

Rottura vibrazionale $We < 12$



Questa modalità di rottura si verifica quando il numero di Weber è molto basso: sotto certe condizioni il flusso esterno interagisce con la goccia provocandone la divisione in grossi frammenti. Questo tipo di rottura produce solo pochi frammenti liquidi di grandi dimensioni. Per questo meccanismo il tempo di rottura è molto lungo in confronto agli altri meccanismi, per cui questo non viene preso in considerazione per lo studio della rottura delle gocce.

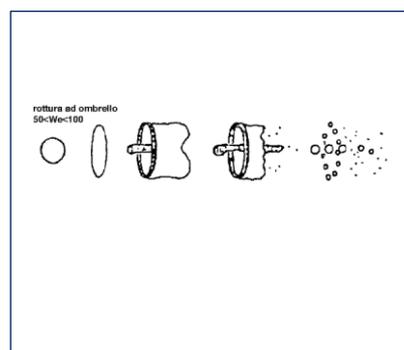
Rottura a sacchetto 12 <math><We</math> <math>< 50</math>



Il meccanismo della rottura a sacchetto è analogo alla rottura di una bolla di sapone.

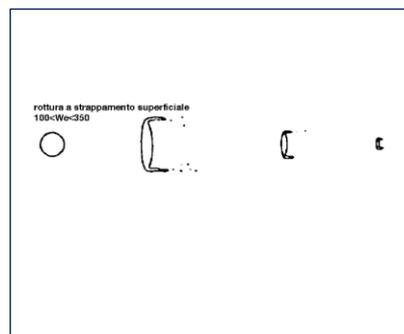
La parte interna della goccia diviene sottile e si rompe in un gran numero di frammenti piccoli, mentre la parte esterna, più pesante, si rompe poco dopo producendo un minor numero di frammenti più grandi.

Rottura a ombrello 50 <math>< We < 100</math>



Questo tipo di rottura presenta molte caratteristiche in comune con il secondo meccanismo: come per la rottura a sacchetto (12 <math>< We < 50</math>), infatti, si forma una sorta di sacco ancorato a un anello esterno, ma una colonna liquida è formata lungo l'asse della goccia. La rottura interessa dapprima la zona più sottile e poi la parte centrale.

Rottura per strappamento superficiale 100 <math>< We < 350</math>



Il meccanismo è differente dai precedenti. Non si forma alcun sacchetto, ma si verifica un continuo consumo di un sottile strato esterno della goccia; questo strato sottile si rompe a poca distanza dietro la goccia, in piccoli frammenti. Una struttura residua di goccia permane durante l'intero processo di rottura.

Rottura a sfrangiamento d'onda o catastrofico $We > 350$



A numeri di Weber più alti, si formano sulla superficie della goccia delle onde molto piccole, le cui creste vengono continuamente erose dall'azione aerodinamica. Quando le onde di maggior ampiezza e lunghezza penetrano nella goccia, si verifica il fenomeno della "rottura catastrofica" che porta a un processo multistadio in cui i primi frammenti sono soggetti a ulteriore rottura.

Variabili di processo

Per garantire la corretta applicazione del prodotto lubrificante sul componente è necessaria la conoscenza completa di tutte le variabili che influenzano il processo. Per tale motivo è fondamentale l'applicazione con impianti a spruzzo automatizzati e la presenza di personale specializzato.

Per una deposizione uniforme e il più standardizzata possibile è necessario che i parametri come temperatura, velocità di nebulizzazione e rotazione del tamburo rotante siano "congelati" all'interno del processo. Una rotazione troppo lenta potrebbe far depositare il prodotto in eccessiva quantità e solo su alcune masse di campione oppure far sì che il liquido coli attraverso i campioni per finire sulle pareti del tamburo o ancora che alcune parti essicchino prima rispetto alle altre fornendo zone di nucleazione su cui andrà a depositarsi altro liquido e, di conseguenza, altro materiale con il risultato di avere una superficie di lubrificante solido non omogenea. Ricordiamo che l'evaporazione avviene anche in funzione, oltre che della temperatura, della quantità di liquido presente.

Per contro una rotazione troppo veloce, insieme a una nebulizzazione non ottimale potrebbe far sì che il solvente evapori troppo velocemente non dando il tempo alle particelle solide di legarsi al substrato o non consentendo un giusto "allineamento" tra di esse.

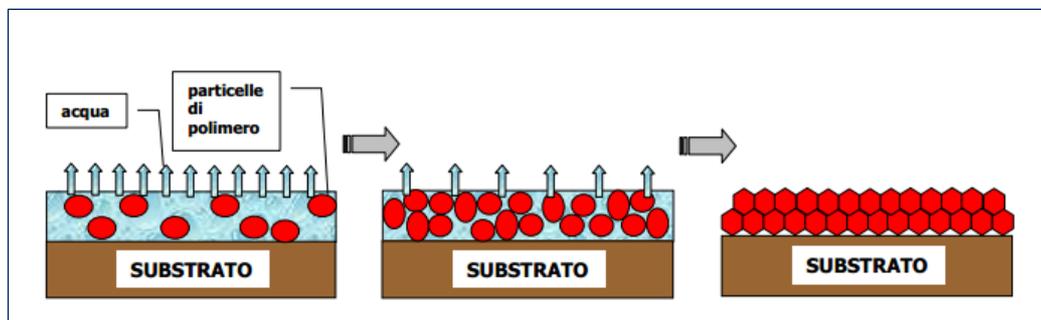


Fig. 37 – Schema del meccanismo di disposizione delle particelle solide dopo deposizione

Le particelle in sospensione, più pesanti rispetto al liquido, tendono a depositarsi sulla superficie del pezzo da trattare incastrandosi tra di loro (Figura 37). Per un buon risultato bisogna modulare i vari aspetti della deposizione in modo che questo fenomeno avvenga in modo graduale e costante. Anche il volume di campioni deve essere costante (con tolleranza ammessa). Pur preparando una quantità di sospensione in rapporto al volume di campioni si commette sempre un certo errore di pesata, inoltre non si può pensare di ottenere lo stesso risultato nella stessa unità di tempo facendo rimanere invariati gli altri punti critici descritti sopra. Il risultato sarebbe apportare modifiche per ogni macchina, non accettabile in termini di tempo e, quindi di costi.

Anche l'ugello ricopre ovviamente un punto fondamentale, non solo nella scelta della tipologia di forma e di fori, ma anche per quanto riguarda l'angolo di nebulizzazione (angolo dell'ugello in rapporto alla zona in cui i campioni da trattare si trovano a causa della rotazione). L'angolazione dello spray in uscita condiziona la dimensione delle gocce: angoli più piccoli portano a un minore assottigliamento del film e a una dimensione maggiore delle gocce.

Ultimo punto fondamentale è la modalità di spruzzo. Getti non adeguati possono portare a risultati non conformi come illustrato nella figura seguente.

FORMA IDEALE DEL GETTO		
FORMA DEL GETTO	DESCRIZIONE	RISOLUZIONE
	Spessore eccessivo al centro	Regolare un getto più ampio
	Spessore eccessivo ai margini	Regolare un getto più rotondo
	Getto troppo carico (effetto buccia d'arancia)	Aumentare la pressione di nebulizzazione
	Getto troppo sottile al centro	Ridurre la pressione di nebulizzazione
	Getto che si restringe al centro	Usare un ugello più grande Ridurre la pressione di nebulizzazione Aumentare la pressione del fluido
	Getto sferico	Ridurre la pressione di nebulizzazione Aumentare la pressione di nebulizzazione

Durante il processo di atomizzazione si produce uno spray avente un alto rapporto superficie/massa da un'alimentazione liquida. La regolazione delle variabili di atomizzazione permette di condizionare le dimensioni delle particelle di prodotto ottenute. Lo spray ideale è caratterizzato da gocce piccole e di dimensioni uniformi in cui il trasferimento di massa e calore durante l'essiccamento è molto favorito e in cui si raggiunge l'essiccamento di tutte le gocce contemporaneamente, evitando surriscaldamenti delle gocce più piccole che si essicano più rapidamente. L'atomizzazione si realizza trasferendo energia cinetica a un liquido. Quest'ultimo la assorbe formando una nuova superficie (formazione di gocce) contrastando l'azione della tensione superficiale. La minima potenza teorica trasferibile al liquido è quindi quella sufficiente a creare la nuova superficie:

$$PT = A * \sigma$$

Dove

A è l'area creata nell'unità di tempo [m²/s]

σ la tensione superficiale del liquido [N/m]

In realtà la potenza minima teorica ricopre solo una piccola frazione della potenza effettivamente spesa in un atomizzatore reale, in quanto in condizioni reali bisogna tenere conto anche delle dissipazioni di calore a opera degli attriti fra liquido e liquido e fra liquido e l'apparecchiatura e deve tenere conto dell'energia cinetica fornita dalla pressione che convoglia il liquido attraverso l'ugello in uscita e l'energia cinetica impartita dal getto di aria nebulizzante, trasferita al liquido: in altre parole nel calcolo della potenza effettiva bisogna considerare l'attrito, l'energia cinetica con dissipazione di calore, generato dal liquido che scorre attraverso le tubature che hanno la funzione di convogliarlo all'interno del buratto, dagli urti tra le gocce, tra le gocce e la superficie del pezzo e del buratto stesso.

La distribuzione della dimensione delle particelle è una delle caratteristiche fondamentali del prodotto. Essa è strettamente correlata a quella delle gocce nello spray, anche se non coincide con essa poiché bisogna considerare l'effetto della dinamica di evaporazione: gocce di dimensioni più contenute tenderanno a evaporare più rapidamente rispetto a gocce di dimensioni maggiori. Risulta quindi di fondamentale importanza una certa distribuzione statistica dimensionale di tali gocce al fine di assicurare un corretto rivestimento lubrificante.

La rappresentazione della distribuzione dello spray risulta dunque di grande importanza. Per questo motivo si definiscono:

- Gocce: elementi in cui è suddiviso il fluido in seguito all'atomizzazione e caratterizzati dall'aver umidità in superficie
- Particelle: elementi in cui è suddiviso il prodotto essiccato, caratterizzati da un guscio superficiale di prodotto essiccato
- Agglomerati: l'insieme di più particelle unite insieme
- Dimensione: lunghezza caratteristica, definibile, per elementi non sferici, come la distanza media dal baricentro del contorno o, in alternativa, misure di volume o massa
- Coefficiente di forma: rapporto fra la massima e la minima dimensione misurato
- Fattore di sfericità: rapporto tra l'area di un elemento e l'area di una sfera di pari volume

Principali tipologie di ugelli



Fig. 38 – Ugello a pressione

Per la creazione delle gocce si possono utilizzare differenti tipi di ugelli.

Negli ugelli a pressione (Figura 38) si sfrutta il passaggio di un liquido ad alta pressione, attraverso l'ugello. La pressione è tale da generare un moto turbolento capace di frammentare in gocce il liquido stesso. La funzione dell'ugello è anche quella di disperdere tali gocce all'interno della camera di trattamento in modo da evitarne la successiva coalescenza.



Fig. 39 – Ugello pneumatico o bifasico

Negli ugelli pneumatici (Figura 39) o bifasici invece il liquido convogliato e in parte nebulizzato attraverso l'ugello viene investito da un getto di aria ad alta pressione che ne frammenta la massa suddividendolo a sua volta in gocce.



Fig. 40 – Ugello centrifugo

L'ugello a pressione centrifugo (Figura 40) è caratterizzato da dispositivi che impartiscono un movimento rotatorio al fluido con la formazione di un film conico all'esterno dell'ugello, dove la parte più vicina all'ugello sarà quella con il maggiore spessore liquido rispetto alla parte più esterna. In questo modo, all'aumentare dell'estensione lungo l'asse, il minor spessore fa sì che il cono si rompa generando gocce. Rispetto alle altre possibili configurazioni, l'ugello a pressione centrifugo permette un maggior trasferimento di energia che comporta una migliore atomizzazione.

9. Adsorbimento

L'adsorbimento è un fenomeno chimico fisico in cui la superficie di una sostanza solida (adsorbente) è in grado di fissare molecole gassose o liquide con cui è a contatto. A seconda del tipo di integrazioni che si manifestano tra adsorbato (o soluto) e adsorbente (o substrato), l'adsorbimento può essere definito di tipo fisico (fisorbimento) o di tipo chimico (chemisorbimento).

L'adsorbimento è un fenomeno chimico-fisico in cui la superficie di una sostanza solida (adsorbente) è in grado di fissare molecole gassose o liquide con cui è a contatto.

A seconda del tipo di interazioni che si manifestano tra adsorbato (o soluto) e adsorbente (o substrato), l'adsorbimento può essere definito di tipo fisico (anche detto fisorbimento) se vengono coinvolti legami deboli di tipo intermolecolare (ad esempio legami di van der Waals), o di tipo chimico (anche detto chemisorbimento) se vengono coinvolti legami forti di tipo intramolecolari (tra ioni o veri e propri legami covalenti).

Presupposto per cui avvenga il fenomeno di adsorbimento è che la forza attrattiva che si instaura tra molecola di gas e superficie superi l'entropia generata a opera della temperatura: se le molecole di gas possiedono un'energia cinetica alta riescono a instaurare poche o nulle interazioni con la superficie poiché il "tempo di contatto" risulta molto basso o, comunque, l'energia cinetica data dalla temperatura risulta più forte rispetto alle interazioni instaurate.

Sia che si parli di fisorbimento che di chemisorbimento, il fissaggio dell'adsorbato porta all'eliminazione dei moti traslazionali molecolari preservando quelli rotazionali e vibrazionali con conseguente diminuzione dell'entropia di sistema.

Fisorbimento e PVD (deposizione fisica da vapore)

Nel fisorbimento, che avviene, di norma, più velocemente rispetto al chemisorbimento (Figura 41), il meccanismo di deposizione consiste nell'interazione tra le molecole di gas con gli atomi superficiali del solido. Questa interazione si compone di due termini: il primo, attrattivo, che diminuisce con la distanza tra la molecola e la superficie, e uno repulsivo che diminuisce con la distanza di una potenza doppia. Il minimo di energia potenziale della molecola è raggiunto a una distanza pari a un raggio molecolare dell'adsorbato.

Il processo PVD prevede tre fasi distinte:

1. Evaporazione, ottenibile con differenti tecniche come l'innalzamento della temperatura, bombardamento elettronico, scarica elettrica e laser.
2. Trasporto, che avviene mediante una pompa generante il vuoto.

3. Condensazione, processo che porta alla formazione dello strato per nucleazione.

Nel processo di PVD (deposizione fisica da vapore) la sostanza da deporre, solida o liquida, viene evaporata in atomi o molecole che vengono successivamente convogliati nella camera di deposizione in un sistema sotto vuoto. Qui, in opportune condizioni vengono fatte condensare sulla superficie di deposizione ottenendo film monostrato o multistrato che può andare da alcuni nanometri a qualche micron.

Tra i vantaggi di questa tecnica ci sono sicuramente da citare una buona purezza (il processo di CVD che vedremo più avanti, normalmente vede la formazione di sottoprodotti di reazione) e struttura cristallina e si può applicare sia a materiali metallici che a materiali dielettrici.

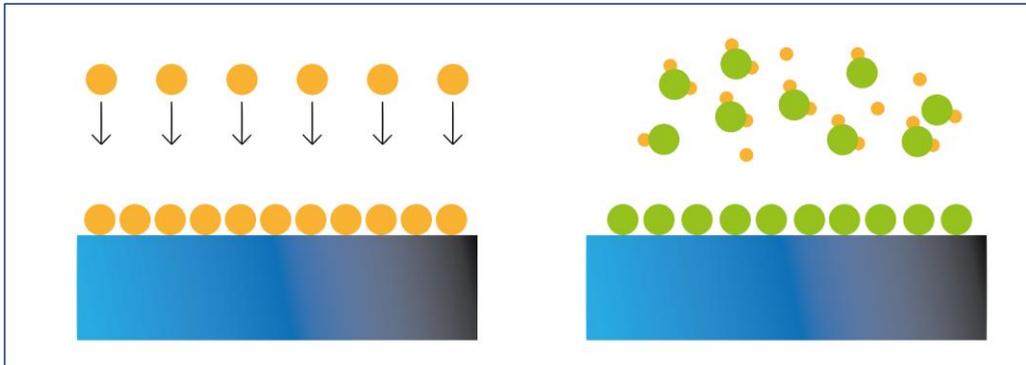


Fig. 41 – Rappresentazione schematica del fenomeno di fisisorbimento e di chemisorbimento

Per contro su materiali con spigoli concavi e/o convessi o con zone non perfettamente perpendicolari al flusso di molecole si può verificare facilmente il fenomeno di Step coverage (Figura 42) che consiste nella difficoltà di creare film uniformi in queste zone.

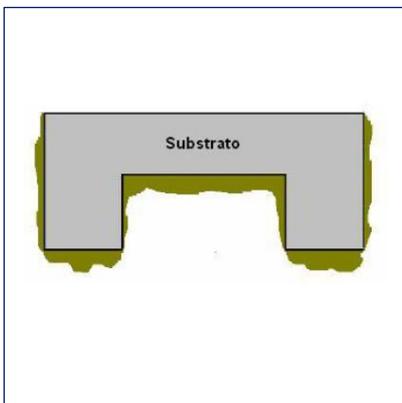


Fig. 42 – Fenomeno di step coverage

Questo fenomeno può essere eliminato o comunque minimizzato o facendo ruotare il substrato per variare l'angolo di incidenza del fascio di particelle o riscaldando il substrato per diminuire l'energia superficiale delle particelle su tutta la superficie. Specialmente in quest'ultimo caso il tempo di deposizione, benché consenta la formazione di un film più uniforme, può portare a un considerevole aumento dei tempi di lavorazione: le particelle in un ambiente con maggiore energia faticano a instaurare le forze di adesione per permettere la nucleazione del film.

L'evaporazione del materiale da depositare si può ottenere con varie tecniche:

- Evaporazione termica prodotta per effetto Joule, dove in un crogiolo contenente il materiale da depositare viene fatta passare corrente ad alta intensità che provoca, per effetto del calore, la sublimazione del prodotto. Questo tipo di impianto ha il vantaggio di poter ospitare camere di deposizione ampie, per contro l'utilizzo del crogiolo introduce materiale contaminante nel film deposto.
- Evaporazione ad arco che, a differenza del metodo precedente, vede l'elettrodo costituito da materiale da depositare attraversato da un arco elettrico. Le particelle generate risultano ionizzate e facilmente attrahibili da un substrato opportunamente ionizzato.

- Evaporazione mediante cannone elettronico, dove un filamento riscaldato produce un fascio di elettroni che viene successivamente accelerato con una tensione elevata e indirizzato con un campo magnetico verso un crogiolo contenente il materiale da evaporare, nel quale l'energia cinetica degli elettroni viene quindi dissipata in calore. Rispetto all'evaporazione termica si hanno meno contaminazioni nel film, in quanto l'evaporazione avviene a livello più locale nel materiale, lasciando il crogiolo a una temperatura relativamente più bassa.
- Deposizione mediante impulsi laser, dove l'evaporizzazione del materiale avviene grazie all'azione di un laser ad alta potenza. Quanto il fascio colpisce il materiale da depositare la sua energia viene convertita in un primo momento in eccitazione elettronica e successivamente in energia termica, meccanica e chimica portando all'esfoliazione del materiale e all'emissione di particelle sotto forma di un pennacchio che investe il substrato. Con questa tecnica si possono utilizzare differenti materiali ottenendo elevate velocità di deposizione con temperature più basse del substrato.
- Deposizione mediante sputtering, dove il materiale da depositare viene eroso dal plasma.

Chemisorbimento e CVD (deposizione chimica da vapore)

Nel chemisorbimento le interazioni tra materiale da depositare e substrato sono dello stesso ordine di grandezza di quello dei legami chimici.

In questo caso si ha la formazione di un vero legame chimico tra la superficie e le molecole adsorbite e i valori di energia sono generalmente superiori ai 50 KJ/mol. Poiché in questo caso i legami che si vengono a formare con il substrato possono essere di tipo ionico o covalente questa tecnica comporta un alto grado di specificità nell'interazione tra differenti substrati e adsorbati. Anche il chemisorbimento, come il fisisorbimento è favorito a basse temperature, in quanto processo esotermico che porta alla perdita di gradi di libertà traslazionali e rotazionali aumentando l'ordine del sistema ($\Delta S < 0$) e variando in negativo l'entalpia ($\Delta H < 0$). Questi presupposti sono fondamentali affinché il processo sia di tipo spontaneo.

Nel processo di deposizione chimica da vapore si ha una vera e propria sintesi in situ, a partire da precursori in genere gassosi con formazione di un nuovo strato di materiale.

In questo tipo di processo si possono ottenere strati omogenei anche su superfici complesse e caratterizzati da una buona densità, uniformità e un elevato grado di purezza.

Ciò che differenzia a livello molecolare il fisisorbimento dal chemisorbimento sta nel fatto che nel primo caso lo strato depresso e il substrato rimangono distinti l'uno dall'altro, mentre nel caso del chemisorbimento il materiale precursore diventa parte integrante della nuova molecola che si forma con la reazione.

Questo fatto insieme ai fenomeni diffusivi all'interno del materiale conferisce un elevato grado di aderenza tra le parti.

Analogamente alla tecnica PVD anche la tecnica CVD può essere realizzata in modi differenti:

- CVD termico che sfrutta il calore generato da lampade o filamenti elettrici per il riscaldamento del substrato. In questo caso il riscaldamento risulta circoscritto con il vantaggio di evitare reazioni indesiderate nel gas di processo.
- CVD da plasma migliorato, dove alle particelle gassose viene fornita energia applicando una differenza di potenziale in grado di creare il plasma. Con questa tecnica, a differenza della prima, si possono ridurre i tempi e lavorare anche a temperature più basse.
- CVD assistito da laser o CVD fotoelettronico, in cui all'interno del reattore un laser perpendicolare o parallelo al substrato impartisce energia alle molecole gassose del precursore. Con questa tecnica è possibile variare facilmente le condizioni di deposizione.

10. Plasma: aspetti teorici

In fisica e chimica, il plasma è un gas ionizzato costituito da un insieme di elettroni, ioni e specie neutre la cui carica elettrica totale è nulla (elettricamente neutro).

In fisica e chimica, il plasma è un gas ionizzato, costituito da un insieme di elettroni, ioni e specie neutre la cui carica elettrica totale è nulla (elettricamente neutro). In quanto tale, il plasma è considerato come il quarto stato della materia, che si distingue quindi dallo stato solido, liquido e aeriforme, mentre il termine "ionizzato" indica che una frazione significativamente grande di elettroni è stata strappata dai rispettivi atomi.

Essendo costituito anche da particelle cariche, i moti complessivi delle particelle del plasma sono in gran parte dovuti alle forze elettriche a lungo raggio che si vengono continuamente a creare tra ioni positivi e ioni negativi, che a loro volta tendono a mantenere il plasma complessivamente neutro; questo fatto stabilisce una differenza importante rispetto ai gas ordinari, nei quali invece i moti delle particelle sono dovuti a forze che si estendono al massimo per qualche primo vicino.

Le cariche elettriche libere, nonostante il plasma sia un sistema macroscopicamente neutro, fanno sì che sia un buon conduttore di elettricità, e che risponda fortemente ai campi elettromagnetici. Semplificando, il campo elettrico generato trasmette energia agli elettroni del gas che per collisione la trasmettono alle specie neutre. Si possono classificare due tipi di collisioni: gli urti elastici e quelli anelastici. Le prime, le collisioni elastiche, non modificano l'energia interna delle specie neutre, ma ne innalzano lievemente l'energia cinetica, mentre nelle collisioni anelastiche (quando l'energia è sufficientemente elevata) si ha modifica della struttura elettronica delle specie neutre creando, di fatto, specie eccitate o anche ioni. La maggior parte di queste specie eccitate possiede un periodo di vita limitato in quanto tendono a ritornare al proprio stato fondamentale emettendo fotoni. Discorso differente invece riguarda le specie metastabili, anch'esse specie eccitate, che presentano un periodo di vita maggiore a causa del fatto che il loro decadimento non avviene per ritorno allo stato fondamentale, ma trasferendo energia ad altre specie mediante collisioni.

Per poter raggiungere e mantenere le condizioni appena descritte è necessario considerare almeno due parametri fondamentali: la legge di Paschen e la lunghezza di Debye.

Legge di Paschen

Le curve di Paschen sono delle curve che esprimono la tensione di innesco di un gas ionizzato, come funzione del prodotto pressione per lunghezza di un tubo di scarica rettilineo. La legge che la descrive è anche chiamata legge di Paschen, così detta da Friedrich Paschen che la formulò nel 1889. Paschen studiò la differenza di potenziale minima che causa la perdita di isolamento (detta tensione di rottura) tra due elettrodi piani in un gas, in rapporto alla loro distanza e alla pressione. In pratica il valore di tensione elettrica capace di generare un arco tra i due elettrodi è dipendente da una pressione minima, ma anche dalla distanza stessa tra i due elettrodi: se non si raggiungono questi valori minimi, legati tra loro, non è possibile generare un arco tra gli elettrodi stessi. Dal punto di vista pratico, per ottenere in laboratorio una scarica in corrente continua è necessario sapere, per una data lunghezza del tubo d , per un dato valore della pressione p , e per un dato tipo di gas, quale

sia la tensione che bisogna applicare per ottenere l'innesco. Conoscendo almeno due di questi tre parametri (pressione, lunghezza, valore di tensione) è possibile, con la formula inversa, calcolare il terzo parametro mancante.

$$V_b = \frac{Bpd}{\log Apd - \log[\log(1 + 1/\gamma)]}$$

dove

A e B sono parametri legati al gas utilizzato ed esprimono la variazione del primo coefficiente di Townsend che indica la produzione di elettroni per unità di lunghezza lungo il campo elettrico.

γ è un parametro legato al gas utilizzato e rappresenta il secondo coefficiente di Townsend che è una funzione esponenziale del campo elettrico ridotto.

p valore della pressione

d lunghezza del tubo

La formazione del plasma (talvolta chiamata “breakdown” elettrico) è accompagnata dalla formazione di luce: per questo si dice che la scarica passa dal regime di scarica oscura a quello di scarica a bagliore (glow). Questo passaggio vede anche una brusca diminuzione della tensione applicata ai capi del tubo, in quanto la formazione di cariche libere (elettroni e ioni) riduce di molto la resistenza elettrica del gas. Se a questo punto la tensione ai capi del tubo viene ulteriormente aumentata, la scarica passa dal regime di “glow” a quello di arco: la luminosità della scarica aumenta ancora, e la tensione subisce un altro brusco calo (come nel passaggio dal regime di scarica oscura a quello di scarica a bagliore). La corrente di un arco è ancora più elevata di quella di una scarica a bagliore. Questa distinzione è di fondamentale importanza per la scelta del tipo di applicazione da utilizzare.

Lunghezza di Debye

In fisica, la lunghezza di Debye è la distanza spaziale entro la quale le cariche elettriche mobili schermano il campo elettrico all'interno di un plasma o di altri insiemi di cariche, ovvero è la distanza entro la quale si verifica separazione di carica in modo significativo.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k / q_e^2}{n_e / T_e + \sum_{ij} j^2 n_{ij} / T_i}}$$

Dove

λ_D è la lunghezza di Debye

ϵ_0 è la costante dielettrica del vuoto

k è la costante di Boltzmann

q_e è la carica in un elettrone

T_e e T_i sono rispettivamente le temperature degli elettroni e degli ioni

n_e è la densità degli elettroni

n_{ij} è la densità delle specie atomiche i, con carica ionica positiva jqe

Poiché normalmente il termine ionico non viene preso in considerazione in ragione della minor velocità rispetto a quella degli elettroni la formula si semplifica per diventare

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e q_e^2}}$$

Questa lunghezza è di fondamentale importanza nella fisica dei plasmi in quanto la presenza di un certo grado di ionizzazione non è presupposto affinché si possa affermare di trovarsi in una condizione di plasma che, ricordiamo, ha come condizione la quasi neutralità del sistema.

Prendiamo in considerazione un sistema chiuso in cui si è generato del plasma e analizziamolo microscopicamente (Figura 43).

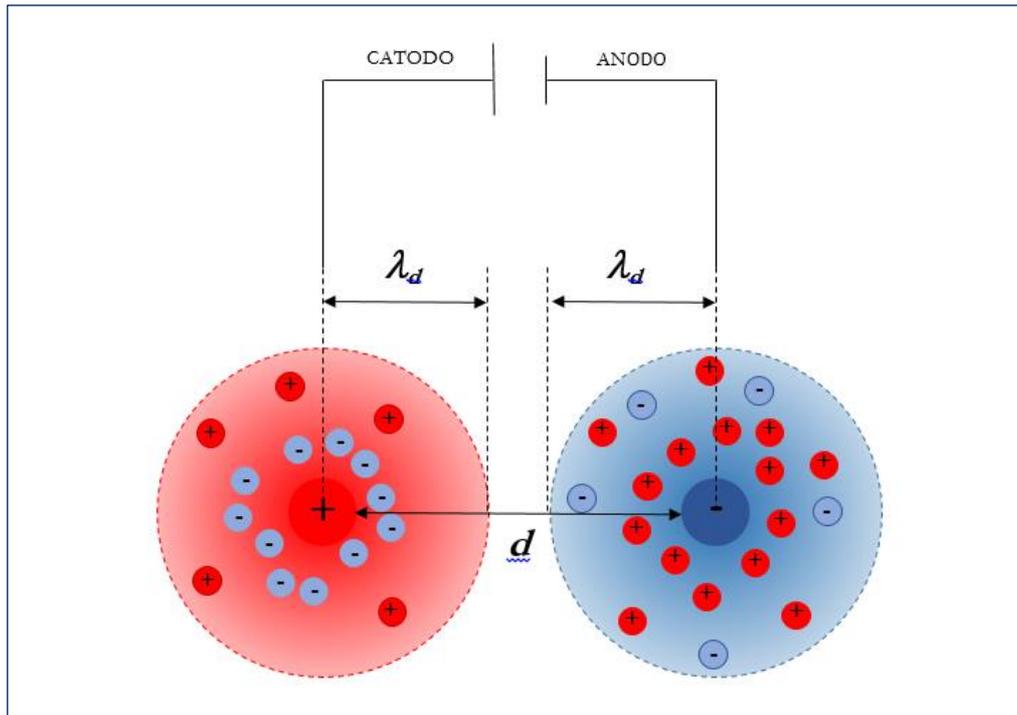


Fig. 43 – Rappresentazione della lunghezza di Debye

Le cariche all'interno del sistema possono interagire attraverso interazioni coulombiane, in più tali cariche sono libere di muoversi all'interno del sistema. Questo fatto comporta che in prossimità di una carica positiva ci sia una rarefazione di cariche positive, mentre ci sia un'elevata densità di quelle negative con la conseguenza che la particella carica positivamente risulterà schermata da una serie di cariche negative. Estendendo il fenomeno a tutte le cariche presenti nel plasma ne consegue che, nell'insieme, il sistema risulterà schermato portando il valore di potenziale nella condizione di quasi neutralità. Sulla base di quanto esposto la lunghezza di Debye fornisce la dimensione fisica del doppio strato che scherma i potenziali elettrici, ossia da una misura del raggio di azione delle interazioni coulombiane nel plasma all'interno delle quali il sistema conserva la quasi neutralità e quindi si trova nella condizione di plasma. Essa decresce al crescere della densità, perché sono disponibili più elettroni per schermare e cresce con la temperatura, che aumenta la mobilità delle cariche. La componente del plasma che più influisce sulla lunghezza di Debye è la densità elettronica perché gli elettroni hanno in generale una mobilità molto superiore a quella degli ioni, che è dovuta alla minore inerzia.

Classificazione dei plasmi

I plasmi possono essere catalogati in base alla loro temperatura e densità elettronica e sono suddivisi in plasmi LTE (Local Thermodynamic Equilibrium plasmas – plasma in equilibrio

termico locale) e plasmi non-LTE (Non-Local Thermodynamic Equilibrium plasmas – plasma in non equilibrio termico locale). Prima di definire le differenze tra i due tipi di plasma ricordiamo che all'interno del sistema coesistono elettroni, particelle cariche, metastabili e particelle neutre.

In un plasma considerato LTE, transizioni e reazioni chimiche sono governate da collisioni (microreversibili) e non da processi radiativi (emissione di radiazioni). Le mutazioni che si verificano in seguito alle collisioni devono trovare un corrispettivo di bilanciamento: eccitazione/rilassamento, ionizzazione/ricombinazione, etc. In questa tipologia di plasmi le temperature delle particelle pesanti e degli elettroni sono molto vicine tra loro ed è per questo motivo che in questa tipologia di plasma si possono raggiungere temperature molto elevate. Tuttavia è quasi impossibile raggiungere la condizione LTE e anche nei plasmi a pressione atmosferica, si generano due zone, una definita core che è in condizione LTE e una, periferica, definita “plume” che si trova invece in condizione non LTE.

In un plasma non LTE invece le reazioni generate dalle collisioni tra particelle sono di tipo radiativo. In questo caso le temperature tra particelle pesanti (relativamente basse) ed elettroni (alte temperature) non sono vicine tra loro e questo fatto comporta, a causa della massa notevolmente superiore delle prime rispetto agli elettroni, che la temperatura del sistema sia prossima a quella delle particelle pesanti con cui gli elettroni, a causa dell'estrema mobilità scambiano calore. In un plasma non LTE (generalmente definito freddo) a bassa pressione esiste un altro fenomeno che concorre a mantenere la temperatura relativamente bassa: all'interno della camera di reazione, a causa della bassa pressione la concentrazione di particelle di ogni tipologia sopra descritta risulta “minima” e di conseguenza gli urti tra le particelle saranno ridotti con conseguente minor sviluppo di calore.

TIPOLOGIA PLASMA	Plasma LTE (caldo)	Plasma non LTE (freddo)
PROPRIETA'	<p>$T_e = T_h$</p> <p>Grande densità elettronica: $10^{21} - 10^{26} \text{ m}^{-3}$</p> <p>Le collisioni anelastiche tra elettroni e particelle pesanti generano specie reattive, mentre le collisioni elastiche forniscono energia termica alle particelle pesanti (l'energia elettronica viene trasferita)</p>	<p>$T_e \gg T_h$</p> <p>Minore densità elettronica: $< 10^{19} \text{ m}^{-3}$</p> <p>Le collisioni anelastiche tra elettroni e particelle pesanti inducono la chimica del plasma.</p> <p>Le particelle pesanti acquistano un minimo di energia (dalle collisioni elastiche)</p>
ESEMPI	Plasma ad arco (Arc plasma - Core) $T_h \sim 10000 \text{ K}$	Scarica luminescente (Glow discharge) $T_h \sim 300 - 1000 \text{ K}$

In questa sede verranno presi in considerazione processi che riguardano i plasmi non LTE e in particolare i plasmi a bassa pressione, maggiormente utilizzati in materiali, come la gomma, termosensibili già a temperature relativamente basse.

A questo punto diventa di fondamentale importanza, oltre alla pressione di esercizio, anche la frequenza di eccitazione in quanto da esse dipenderà il comportamento di elettroni e particelle pesanti.

Esistono tre tipi principali di generatori di frequenze, ognuno con le proprie caratteristiche:

- scariche in DC che possono emettere scariche sia in regime continuo che pulsato a bassa frequenza
- scariche indotte da onde in radio frequenza
- scariche indotte da microonde

Scariche in DC

Generando una differenza di potenziale tra due elettrodi in una camera a bassa pressione il campo risultante accelera gli elettroni presenti che, per urti con le particelle presenti nel plasma, generano una serie di processi di ionizzazione con formazione di ioni.

Tuttavia, per quanto esposto in precedenza, il campo generato tra gli elettrodi viene a sua volta schermato dal plasma stesso e il processo di ionizzazione può avvenire grazie al rilascio di elettroni secondari che interagiscono con il sistema.

Scariche indotte da onde in radio frequenza

In presenza di materiali isolanti, ma anche substrati o elettrodi, si applica un voltaggio alternato tra i due poli del sistema in modo che i due elettrodi lavorino alternativamente come catodo e anodo. La tipologia di alcuni materiali, come ad esempio gli isolanti, in presenza di un campo elettrico costante genererebbe un caricamento della superficie con il risultato dell'estinzione della carica stessa e una concentrazione di campo negli strati dielettrici. Alternando il voltaggio tra i poli la carica accumulata nel ciclo precedente viene neutralizzata da quello successivo.

I plasmi che lavorano con questo tipo di generatori possono essere di due tipologie: simmetrico dove catodo e anodo hanno le stesse dimensioni e asimmetrico dove catodo e anodo hanno dimensioni differenti. In questa tipologia di generatori, normalmente, il catodo è quello con dimensioni minori rispetto all'anodo.

A differenza della configurazione simmetrica, dove il potenziale oscilla vicino allo zero e la frequenza risulta uguale a quella applicata, nella configurazione asimmetrica il catodo tende verso valori di potenziale negativi. Questo fatto è riconducibile alla diversa massa e, di conseguenza, mobilità delle particelle coinvolte. Gli elettroni, decisamente più mobili rispetto agli ioni positivi tenderanno ad accumularsi velocemente verso l'elettrodo di segno opposto (catodo). Per contro al cambio di polarità gli ioni positivi tenderanno a migrare verso l'elettrodo caricato negativamente, ma a causa della loro massa (decisamente superiore a quella elettronica e di conseguenza meno veloci) la loro densità sarà minore rispetto a quella elettronica nella fase precedente. Poiché il flusso di elettroni e di ioni positivi deve essere bilanciato all'interno di uno stesso ciclo ne consegue che il sistema tenderà ad assumere valori negativi facilitando lo spostamento degli ioni positivi rispetto agli elettroni. Il risultato si traduce in uno strato di carica positiva in prossimità del catodo, maggiore rispetto al polo opposto. Con la configurazione di tipo asimmetrico si può controllare l'energia impattante degli ioni sulla superficie dei campioni da trattare.

Scariche in microonde

In questa configurazione non si ha presenza di elettrodi in quanto l'energia necessaria all'accelerazione degli elettroni è affidata alle microonde: a differenza dei due sistemi descritti precedentemente (scarica in DC e scarica indotta da onde in radiofrequenza), la camera di lavorazione non presenta elettrodi. La formazione del plasma in questo caso è affidata alla capacità delle microonde, aventi un'elevata frequenza di oscillazione, di trasferire energia agli elettroni del gas fino al raggiungimento del potenziale di ionizzazione delle molecole coinvolte. Il gas parzialmente ionizzato diviene quindi plasma e favorisce la propagarsi delle microonde alimentando il processo. A questo punto il gas ionizzato (plasma) favorisce a sua volta la propagazione delle microonde.

11. Trattamenti al plasma

I trattamenti al plasma vengono impiegati in diversi ambiti produttivi e possono essere classificati in quattro grandi tipologie: micropulizia, etching, attivazione o funzionalizzazione o grafting e polimerizzazione.

Il plasma rappresenta a oggi una tecnica innovativa ampiamente utilizzata, e in costante ricerca, nei settori industriali più disparati. Esempi sono il trattamento di tessuti a quello delle lenti per occhiali fino ad arrivare a materiali come plastica e gomma.

Soprattutto per elementi in materiale elastomerico con forme spesso non planari e toriche (O-Ring), la scelta di un plasma a bassa pressione risulta la scelta migliore non solo a causa delle temperature relativamente basse che fanno sì che il materiale non vada incontro a degradazione termica, ma anche perché è possibile progettare un sistema rotante capace di omogeneizzare tale lavorazione sull'intera superficie del pezzo.

I principali trattamenti utilizzati o, comunque, in fase di ricerca e sviluppo sono:

- Micropulizia
- Etching
- Attivazione, funzionalizzazione o grafting
- Polimerizzazione

Micropulizia

Il processo di micropulizia al plasma può essere eseguito utilizzando differenti tipologie di gas che possono essere selezionati in base al tipo di contaminanti da eliminare o alla velocità del processo.

Il principio cardine su cui si basa questo processo è quello di allontanare fisicamente dalla superficie e/o decomporre in molecole (volatili) più piccole i vari contaminanti presenti che vengono poi allontanati dalla pompa a vuoto collegata al sistema.

Se durante il processo vengono utilizzati dei gas inerti, come ad esempio l'Argon (Figura 44), si parla di "Ion scrubbing". In questo caso gli ioni creati e accelerati non hanno energia sufficiente per il danneggiamento superficiale o per reazioni chimiche con i contaminanti, ma hanno più che altro funzione di desorbire i contaminanti dalla matrice sottostante.

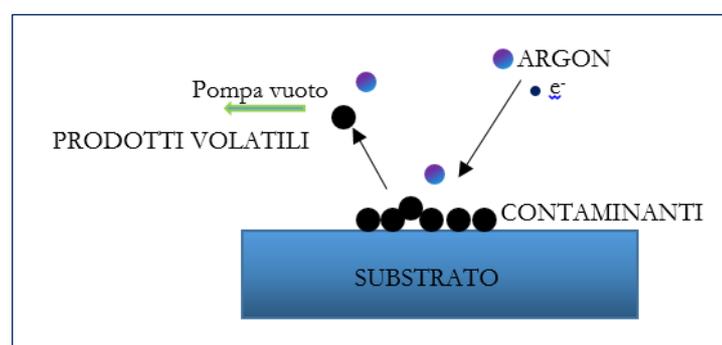


Fig. 44 – Micropulizia al plasma mediante Argon

Nel processo di micropulizia che vede impiegati gas reattivi (Figura 45), chiamati anche gas di processo, ioni generati dal gas inerte interagiscono con gas reattivi capaci di generare, mediante dissociazione, specie reattive che reagiscono con le contaminazioni superficiali per fornire composti volatili alla temperatura di esercizio.

Generalmente per la rimozione di umidità e idrocarburi di superficie vengono impiegati O_2 e H_2 , mentre per la rimozione di contaminanti per cui è richiesta un'azione più aggressiva si possono utilizzare gas a base di fluoro (es. CF_4 , C_2F_6 , etc.) o cloro (HCl , CCl_4 , etc.) in associazione con ossigeno utilizzato come promotore della formazione di specie reattive. In presenza di acqua e/o composti idrocarburici i prodotti prioritari di scarto sono H_2O , CO_2 e CO .

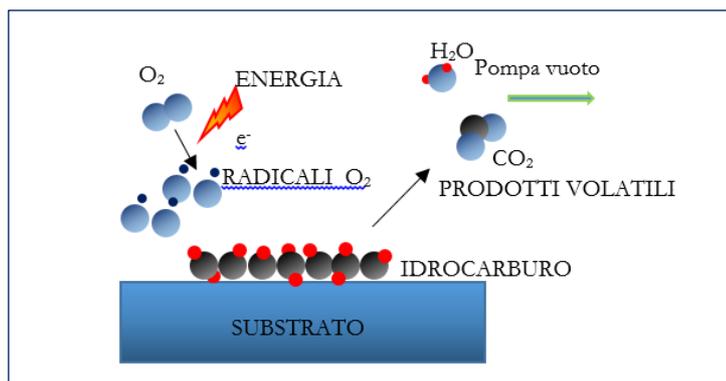
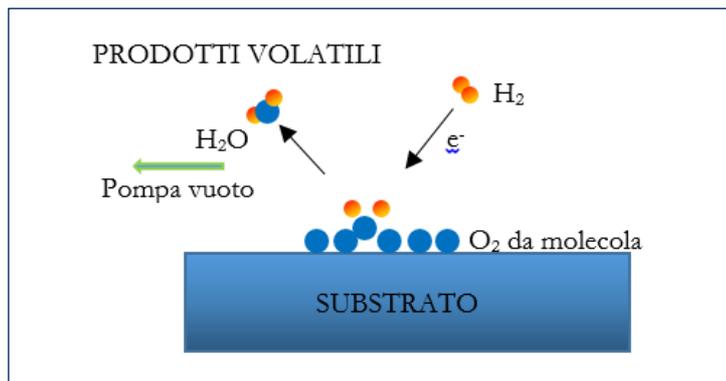
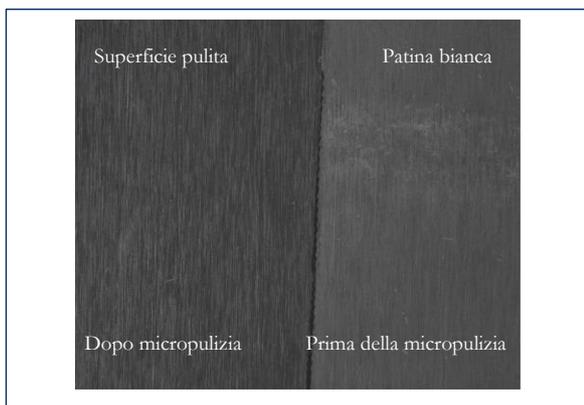


Fig. 45 – Micropulizia al plasma utilizzando H_2 e O_2 come gas reattivi

Il processo di micropulizia al plasma è indicato per micro contaminazioni e, dove possibile, viene associato a lavaggio con acqua in presenza o meno di tensioattivi. In questo modo vengono asportati, per azione meccanica (se utilizzata solo acqua) o sinergica (se con presenza di tensioattivi) la maggior parte dei contaminanti presenti in superficie. Il processo di plasma eliminerà le impurezze residue allontanando eventuali tracce di umidità e sostanze organiche derivanti da tensioattivi.



Nella fotografia (Figura 46), immagini a confronto scattate con uno stereomicroscopio dove si evidenzia la scomparsa, dopo micropulizia al plasma, della patina bianca dovuta all'affioramento di cere.

Fig. 46 – Superficie prima e dopo micropulizia al plasma

Il cambio di colore è dovuto al fatto che le cere di colore bianco, dopo trattamento al plasma, siano state eliminate. L'evidenza dell'avvenuto trattamento può essere verificata anche mediante spettroscopia IR (Figura 47): come si può notare, dopo il trattamento, i segnali riconducibili a composti organici presenti sulla superficie dell'articolo non sono più rilevabili.

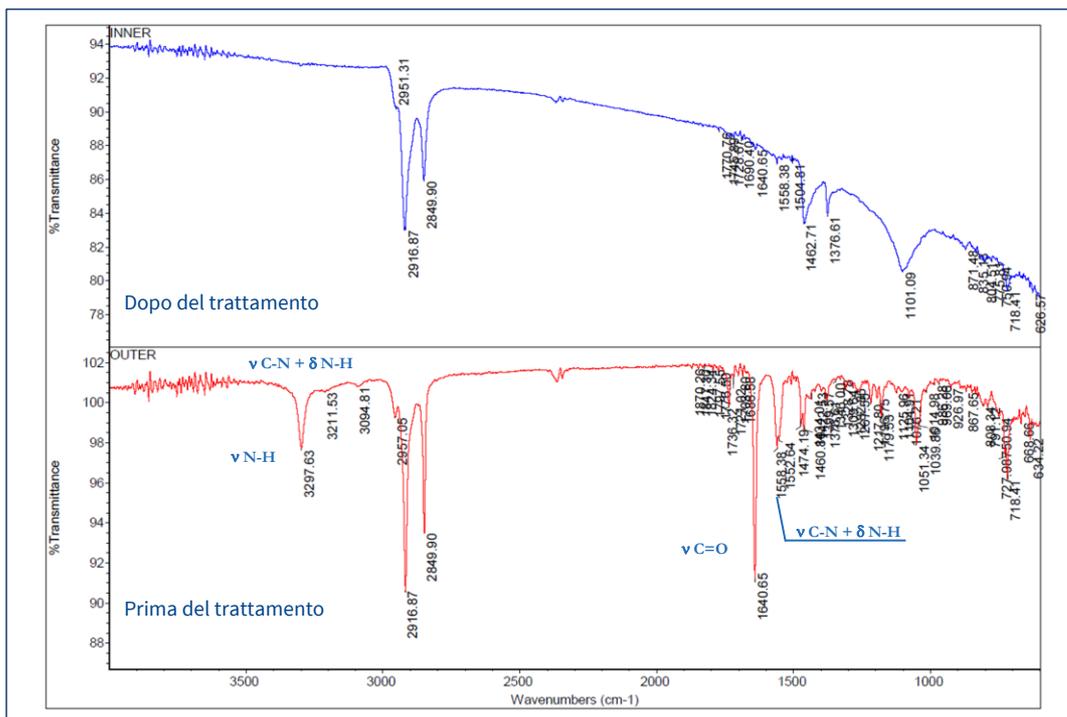


Fig. 47 – Spettri IR a confronto prima e dopo il trattamento di micropulizia al plasma

Etching

L'etching si differenzia dalla pulizia al plasma in quanto con questo tipo di trattamento viene intaccata la superficie dell'articolo. Il processo di etching è utilizzato principalmente, come anticipato, nell'industria dei circuiti integrati, in cui permette di scolpire wafer di silicio o altri materiali con precisione nanometrica.

Anche su articoli in gomma è possibile eseguire questo tipo di trattamento che, nel plasma segue un'evoluzione anisotropa a differenza dell'etching chimico che segue un andamento isotropo.

Tra le altre cose questo tipo di processo apporta diversi vantaggi a differenza dell'etching per via umida tra i quali il ridotto utilizzo di reagenti e la tenuta sotto controllo dell'ablazione di strati di materiale.

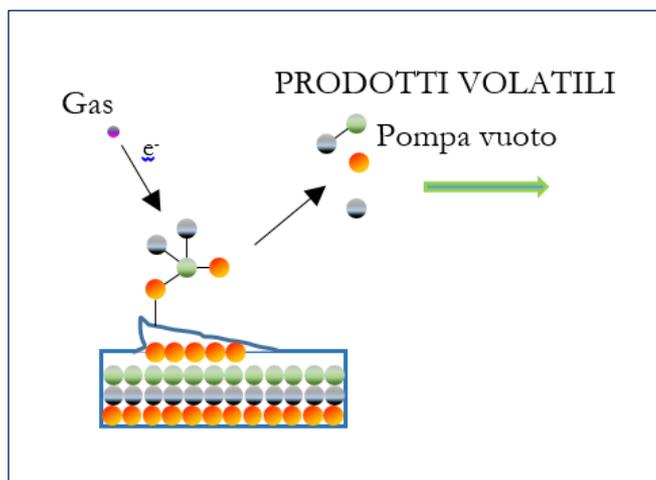


Fig. 48 – Meccanismo di etching

In questo caso gli ioni generati all'interno del plasma risultano molto reattivi e si ha, sia un'ablazione meccanica dovuta al bombardamento di tali ioni accelerati su di una superficie (gli urti tra ioni e superficie asportano materiale da quest'ultima), sia una rimozione di tali contaminanti attraverso reazioni chimiche analoghe a quelle viste nella sezione dedicata alla micropulizia, capaci di generare specie volatili allontanate poi dal sistema di vuoto (Figura 48).

Questo processo, di natura chimica, è fortemente accelerato dal bombardamento della struttura superficiale da parte del plasma, attraverso la scissione dei legami preesistenti e facilitando l'adsorbimento dei radicali che alimentano la reazione. Tali prodotti volatili si generano, ad esempio, utilizzando gas contenenti composti alogenati o a base di ossigeno. In particolare, per il trattamento di polimeri, il bombardamento ionico può scindere i legami polimerici e continuando a generare nuovi siti attivati lungo le catene polimeriche con cui i radicali presenti nel gas neutro possono interagire. Questi fenomeni possono portare a una modificazione della composizione chimica superficiale (dovuta alla diminuzione della concentrazione dei componenti più volatili) oppure a una modificazione della struttura superficiale (ad esempio la superficie può essere arricchita di fasi cristalline, che sono generalmente più resistenti al processo di etching di quelle amorfe) con conseguente modifica della rugosità superficiale.

Dalle immagini ottenute mediante microscopio interferometrico (Figura 49), dopo trattamento di etching si evidenzia un aumento delle asperità superficiali con conseguente incremento della rugosità.

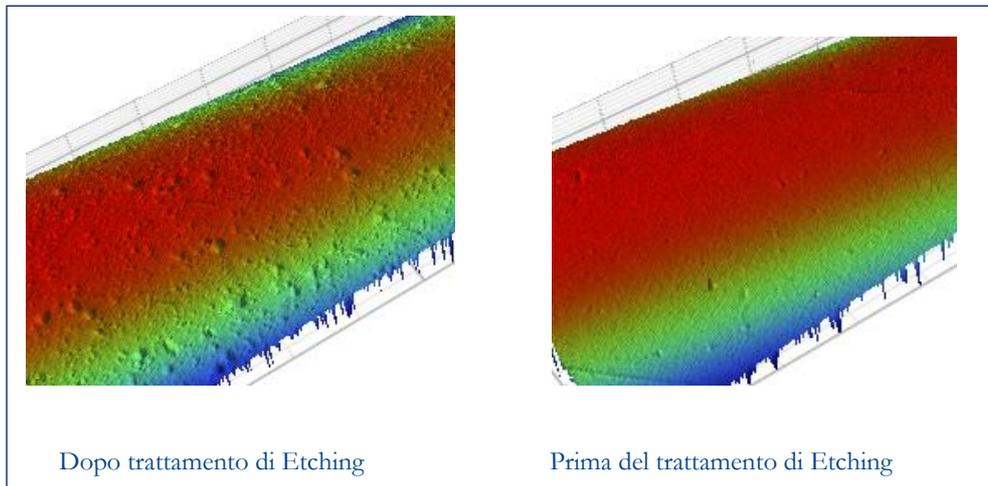
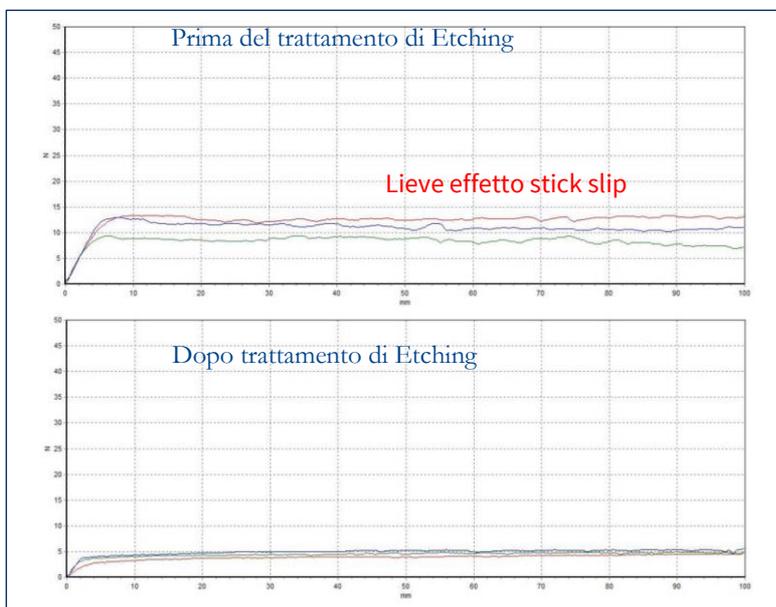


Fig. 49 – Modifica morfologica superficiale dopo processo di etching al plasma

Come si può notare chiaramente, la modifica morfologica della superficie corrisponde a un miglioramento del coefficiente di attrito e a un abbattimento dell'effetto stick slip e della forza necessaria allo scorrimento dei campioni (Figura 50).

Fig. 50 – Modifica del COF e miglioramento dell'effetto stick slip dopo etching al plasma



Attivazione, funzionalizzazione o grafting

Con questi termini viene indicata una tipologia di trattamenti atti alla modifica chimica della superficie trattata senza alterarne, almeno in modo sensibile, la parte fisica. Mentre nella micropulizia e soprattutto nell'etching si hanno dei fenomeni di rimozione di materiale superficiale, nell'attivazione tale evidenza non sussiste o, se presente, esiste in minima parte. Durante l'attivazione si generano delle nuove specie chimiche di superficie con caratteristiche differenti a seconda dei reattivi utilizzati.

Il processo di attivazione si può sommariamente suddividere in due tipologie: quella che vede la formazione di specie metastabili che tendono a reagire tra loro e con molecole normalmente presenti nell'ambiente circostante per poi riassetarsi in gruppi più stabili (Figura 51) e quella che vede l'introduzione di gruppi funzionali di superficie (Figura 52).

Il primo processo viene ampiamente utilizzato per l'attivazione di articoli in gomma pre-trattamento mediante tecnica a spruzzo: i nuovi siti reattivi fungono da punti di aggrappaggio per le molecole di lubrificante con la conseguenza di ottenere un film maggiormente adeso alla superficie trattata e con una resistenza all'usura migliorata rispetto allo stesso lubrificante su superficie non attivata.

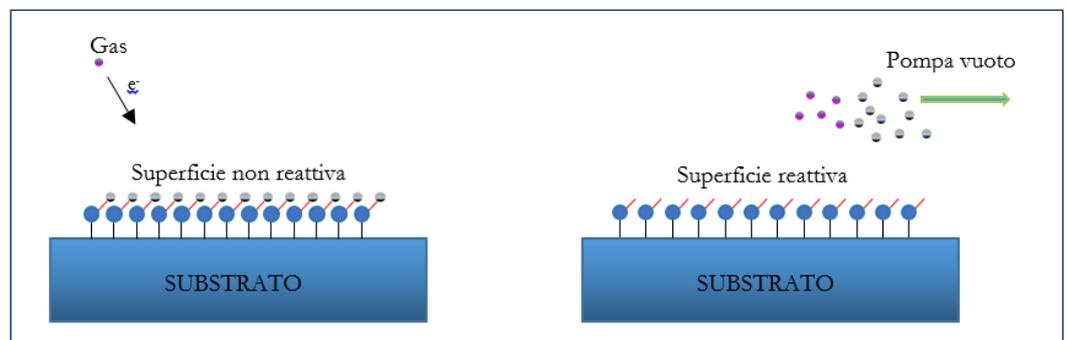


Fig. 51 – Attivazione con formazione di specie metastabili

Il secondo tipo di trattamento invece prevede l'inserimento di gruppi funzionali attraverso la reazione di opportuni gas all'interno del plasma. In questo modo non solo si possono creare dei siti di legame matrice-lubrificante, ma anche migliorare l'adesività tra superfici di difficile trattamento o inserire gruppi funzionali di interesse biologico.

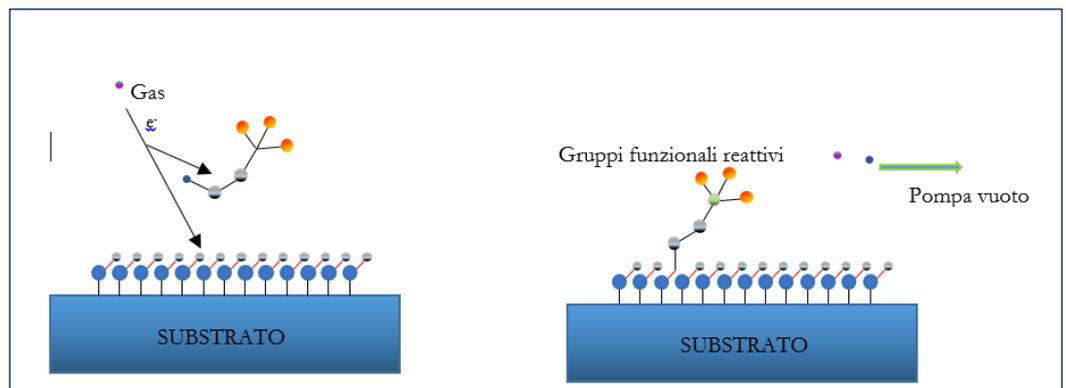


Fig. 52 – Attivazione mediante inserimento di nuove specie chimiche sulla superficie

Nel caso illustrato l'immagine mostra il diverso grado di deposizione di un lubrificante solido a base di resina fenolica e PTFE sulla superficie di un O-Ring in silicone.

La superficie dell'O-Ring dopo l'attivazione risulta maggiormente trattata, a parità di condizioni di deposizione, a causa dell'instaurarsi di legami chimici tra la superficie e le molecole di lubrificante (Figura 53).

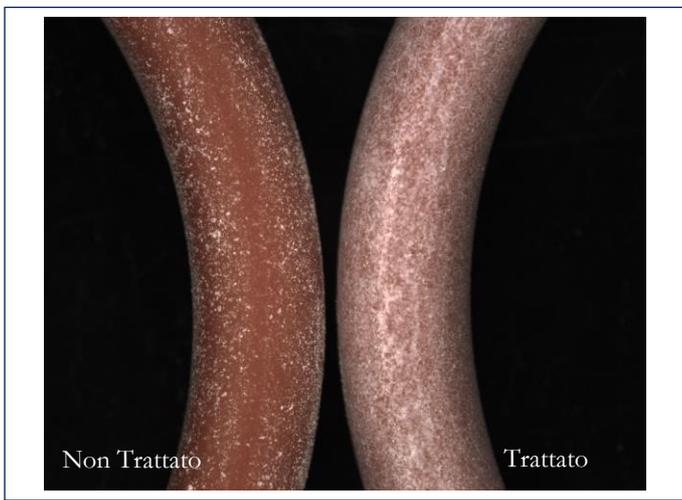


Fig. 53 – Influenza dell’attivazione superficiale sull’adesione del lubrificante sulla superficie

Inoltre l’attivazione rende il lubrificante più resistente all’usura: facendo scorrere per un certo numero di cicli gli O-Ring su una superficie, il campione non trattato mostra una maggiore asportazione di lubrificante rispetto al campione trattato (figura 54).

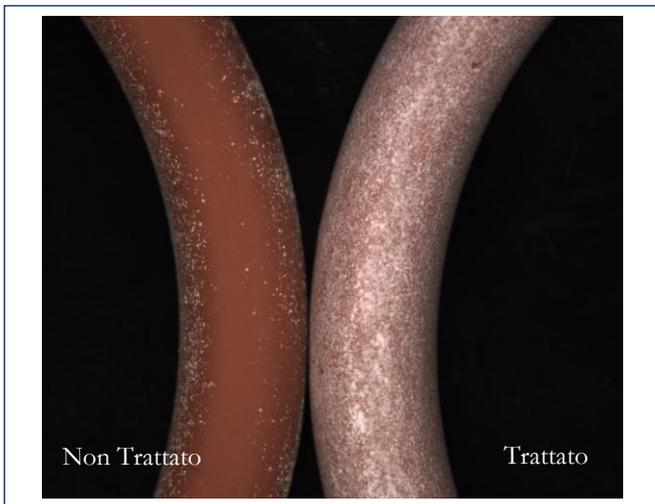
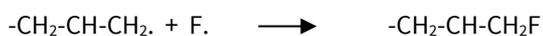


Fig. 54 – Comportamento all’usura tra una superficie trattata previa attivazione ed una trattata senza attivazione

La funzionalizzazione del substrato può essere eseguita non solo per l’introduzione di siti reattivi che facilitino l’adesione di molecole sulla superficie, ma può essere attuata anche per passivizzare tali substrati come, ad esempio, nel caso dell’introduzione di fluoro in materiali idrocarburici con conseguente variazione della bagnabilità della superficie: in particolare si ha una riduzione dell’energia superficiale e conseguente aumento dell’idrofobicità.

Un caso classico è quello dell’introduzione di atomi di fluoro su un substrato di polietilene.

Come esposto in precedenza anche questo processo vede la formazione di numerose reazioni chimiche tra le specie coinvolte e i vari intermedi e la reazione procede attraverso l’allontanamento di idrogeno (legame C-H) e introduzione di fluoro con l’instaurarsi del legame C-F:



Polimerizzazione

Nel processo di polimerizzazione (Figura 55), spesso anticipato da quello di attivazione della superficie, si ottiene in opportune condizioni, uno strato polimerico di varia natura.

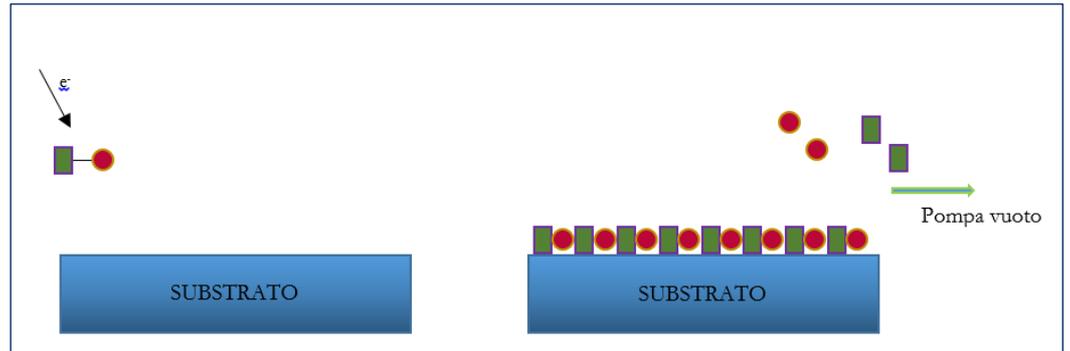


Fig. 55 – Schema di polimerizzazione al plasma

Una delle principali caratteristiche di tale strato polimerico è lo spessore. Per un trattamento mediante deposito a spruzzo, normalmente, ci si attesta tra i 5 e i 15 micron, mentre l'ordine di grandezza su questo tipo di trattamento al plasma è mediamente di 500 nm – 2 micron. Altra caratteristica importante è che durante la deposizione a spruzzo è più facile avere degli interstizi tra gli agglomerati di lubrificante. Tali interstizi possono generare dei fenomeni di percolazione di fluidi al loro interno portando la matrice elastomerica a non essere completamente isolata. Nel processo di attivazione al plasma questo fenomeno è molto ridotto, se non assente, in quanto durante il trattamento non si vanno a depositare particelle solide, ma si crea un vero e proprio film molecolare.

Studiare le reazioni di polimerizzazione via plasma può essere molto difficoltoso in quanto le reazioni generate durante il processo possono avere una velocità elevata e possono andare incontro a riassetamenti molecolari.

Normalmente lo studio in situ può avvenire con opportune sonde IR o utilizzando le tecniche ESCA. Le stesse metodologie possono poi essere utilizzate sul prodotto finito.

Analogamente all'attivazione, anche in questo caso ci possono essere n° processi a seconda dei gas utilizzati. Per questo motivo verranno presi in considerazione solo alcuni tipi di processo come polimerizzazione silconica, carbon coating o DLC e formazione di Teflon Like Film.

Polimerizzazione HDMSO

La molecola di DHMSO (esametil disilossano) è il monomero maggiormente utilizzato nei processi al plasma quando si vuole ottenere uno strato polimerico a base silconica. In questo caso le molecole di monomero subiscono una serie di frammentazioni e riarrangiamenti che possono essere così teorizzati (Figura 56).

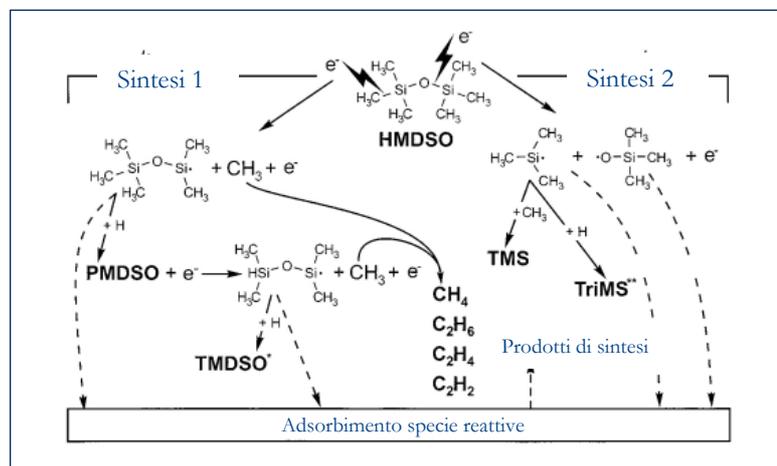


Fig. 56 – Schema di reazioni che portano alla polimerizzazione di uno strato silconico superficiale

Come si può notare dallo schema di reazione durante il processo si possono formare delle specie idrocarburiche a basso peso molecolare che vengono allontanate dalla pompa a vuoto (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2).

La presenza, tra i gas introdotti nel plasma, di ossigeno può portare alla formazione di ossidi di silicio che, depositandosi sulla superficie conferiscono all'articolo un aspetto talcato.

Questo tipo di rivestimento, antiadesivo, viene spesso utilizzato per facilitare, su piccoli articoli, il lavoro delle cernitrici automatiche e delle addette alla cernita manuale. Inoltre l'effetto antiadesivo si traduce in un abbassamento del coefficiente di attrito e per questo motivo questo tipo di rivestimento può essere impiegato laddove sono richieste basse forze aderenti. Altri vantaggi sono uno spessore decisamente inferiore a quello ottenibile mediante deposizione a spruzzo, una certa inerzia chimica e resistenza al calore (entro certi limiti) e che, contrariamente a olii siliconici e altri tipi di siliconi, non rilascia molecole siliconiche volatili che possono creare problemi soprattutto nel settore automotive.

Polimerizzazione DLC

Questo tipo di polimerizzazione chiamata DLC (Diamond Like Carbon) o anche carbon coating, vede l'utilizzo di monomeri a base idrocarburica.

Tra i monomeri più utilizzati ci sono idrocarburi insaturi (presenza di doppio legame) a basso peso molecolare come il butene.

Con il termine DLC si identifica un materiale costituito da carbonio amorfo che presenta proprietà e caratteristiche intermedie tra quelle del diamante, come, ad esempio, la durezza, e quelle della grafite, come, ad esempio, una grande facilità di scorrimento tra gli strati.

Benché infatti l'acronimo stia a indicare un rivestimento con conformazione simile a quella del diamante, la presenza di ibridazioni di tipo sp^2 e sp^3 rende la sua struttura elettronica fondamentalmente diversa da quella del diamante stesso (Figura 57).

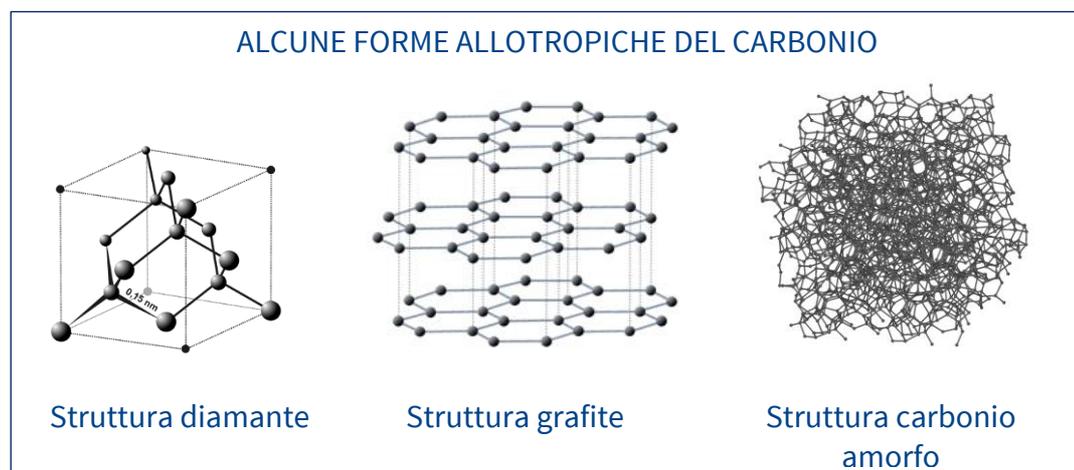


Fig. 57 – Alcune forme allotropiche del carbonio

Anche in questo caso, a causa della complessità di reazioni coinvolte (anche in rapporto ai precursori utilizzati) i dati scientifici sono ancora in studio per comprendere a pieno il meccanismo di formazione degli strati DLC anche in rapporto alle loro applicazioni. Il carbonio è infatti in grado di generare una grande varietà di strutture cristalline e disordinate proprio per la sua capacità di dar luogo a tre diverse ibridazioni, sp , sp^2 e sp^3 .

A scopo esplicativo riportiamo alcuni esempi e considerazioni. Nella configurazione sp^3 , come nel diamante, i quattro elettroni di valenza sono disposti ognuno su un orbitale sp^3 direzionato secondo una struttura tetraedrica, e ognuno forma un forte legame di tipo covalente con un altro atomo di carbonio adiacente. Questa struttura porta in sé una certa rigidità che si traduce, macroscopicamente, in un prodotto di elevata durezza.

In una configurazione sp^2 , come nella grafite, tre dei quattro elettroni di valenza sono su orbitali sp^2 , disposti in modo planare a 120° l'uno dall'altro. Il quarto elettrone, non coinvolto nell'ibridazione sp^2 è disposto invece perpendicolarmente al piano formato dagli altri orbitali. Questa struttura indica, a differenza della disposizione spaziale assunta dal carbonio nel diamante, uno sviluppo esagonale su piani.

Nella configurazione sp , invece, due dei quattro elettroni formano ognuno un legame lungo la direzione dell'asse x, e gli altri due elettroni formano legami di tipo π lungo le direzioni y e

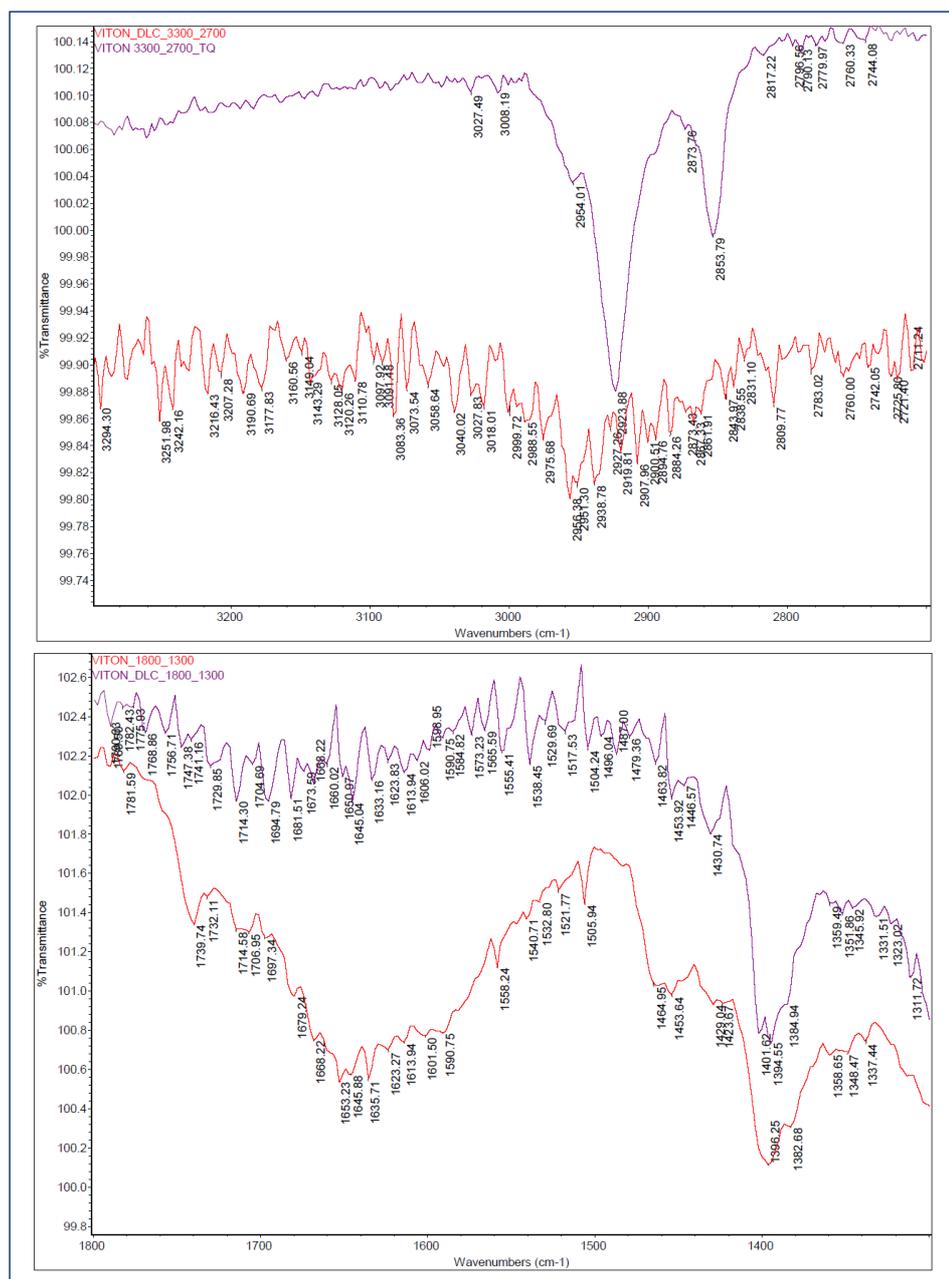
z. Nel rivestimento DLC non troviamo solo carbonio amorfo in stato di ibridazione di tipo sp^3 con legame C-C, ma si possono formare anche prodotti con differenti percentuali di idrogeno: la quantità di idrogeno presente nel sistema influenza le proprietà del rivestimento DLC stabilizzandone la struttura. Aumentando la percentuale di idrogeno, durezza e indice di rifrazione diminuiscono, mentre per percentuali elevate di questo elemento il rivestimento DLC assume natura polimerica.

Sulla base di quanto esposto, le percentuali di legami sp^2 - sp^3 e quella di idrogeno incorporato definiscono il tipo di DLC e di conseguenza le proprietà specifiche del materiale finale. Non solo, anche la tecnica di deposizione influenza la struttura del rivestimento: utilizzando metodi fisici come il magnetron sputtering si ottengono prodotti a elevato grado di ibridazione sp^3 e basse percentuali di idrogeno; con tecniche come CVD e in particolare PECVD si riescono a ottenere basse concentrazioni di conformazioni sp^3 mentre si riescono a introdurre diversi legami con l'idrogeno. In questo modo la struttura risultante avrà una media durezza, ma anche una certa elasticità e uniformità. Questo tipo di rivestimenti può essere impiegato nelle applicazioni dove sono richieste buone capacità tribologiche e una discreta inerzia chimica.

L'analisi IR della superficie del pezzo trattato (Figura 58) mostra nuovi segnali coerenti con la formazione di nuovi prodotti idrocarburi: segnali di stretching metilici e metilenici nel campo compreso tra 3300 e 2700 cm^{-1} e segnali derivanti da stretching e bending, attribuibili a composti contenenti doppi legami, nella zona compresa tra 1800 e 1300 cm^{-1} .

La presenza di differenti numeri d'onda sta a indicare sia una conformazione amorfa del nuovo prodotto, sia la formazione di differenti molecole polimeriche.

Fig. 58 – Spettri IR a confronto tra superficie prima e dopo polimerizzazione DLC



Anche l'analisi SEM-EDX (Figura 59) mostra un incremento delle percentuali di carbonio, dopo trattamento, sulla superficie del pezzo.

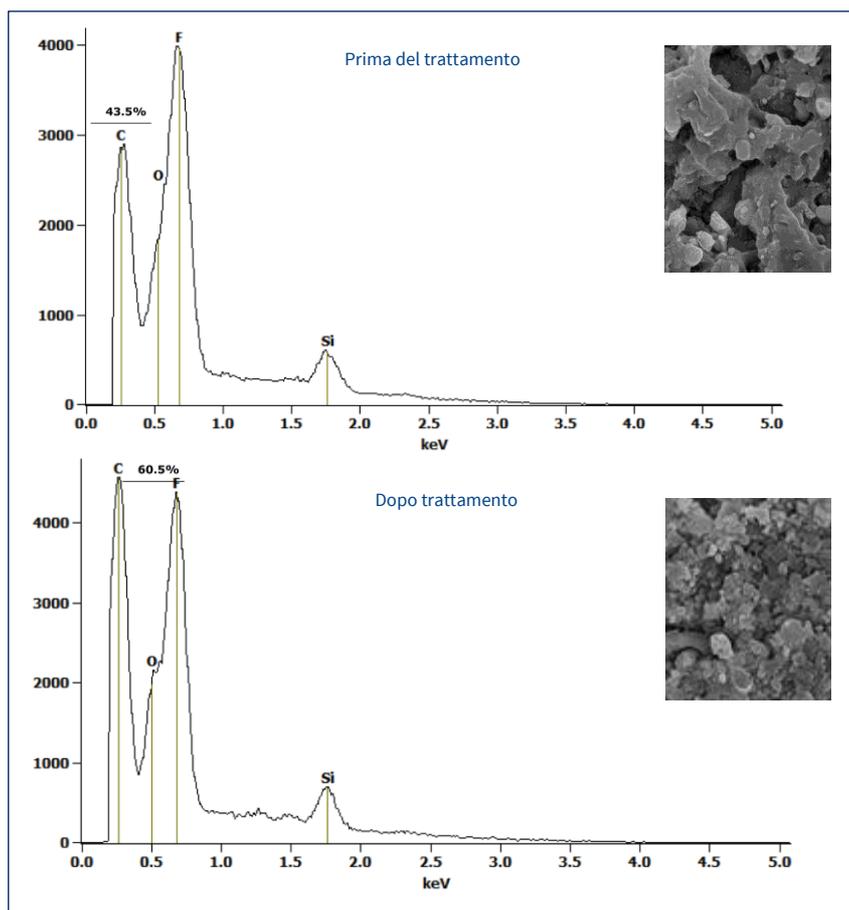


Fig. 59 – Analisi morfologica superficiale ed elementare di una superficie prima e dopo polimerizzazione DLC

Polimerizzazione Teflon Like Film

In questo tipo di processo vengono impiegati dei reagenti fluorurati al fine di creare un film polimerico con caratteristiche simili al PTFE (politetra-fluoroetilene).

Diversamente da altri reagenti, i gas fluorurati, a seconda del tipo utilizzato e delle condizioni di esercizio, possono indurre un fenomeno di etching o un fenomeno di polimerizzazione in situ.

Anche in questo caso la velocità e la complessità delle reazioni coinvolte fanno sì che gli studi e la maggior parte delle considerazioni siano ricavate attraverso analisi sul prodotto finito, sia attraverso la spettroscopia di massa che l'analisi XPS.

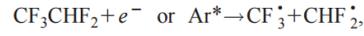
In questo tipo di esperimenti il rapporto C/F sembra giocare un ruolo fondamentale sul film polimerico da sintetizzare.

In generale il rapporto ottimale C/F deve essere compreso tra un minimo di 3.0 a un massimo di 4.0, anche se dati sperimentali dimostrano che il rapporto ideale per questo tipo di polimerizzazione sia intorno a 2.0. Questi rapporti più alti rispetto al valore di 2.0 possono essere spiegati con le ricombinazioni delle specie prodotte all'interno del plasma: la presenza di idrogeno in composti come, ad esempio, CHF₃ fa sì che durante il riassetto molecolare si formi HF, riportando in questo modo il rapporto F/C più vicino al valore numerico di 2.0 o più basso.

Confrontando i dati sperimentali ottenuti inserendo all'interno del plasma precursori con rapporto F/C di 3 e 4 si è potuto constatare che per valori di rapporto più bassi, verso 3 o minori, si favorisce il processo di polimerizzazione, mentre per rapporti più alti (che possono portare anche alla saturazione di fluoro all'interno della camera) il processo di

polimerizzazione diventa più proibitivo a favore di quello di etching. Il fenomeno può essere interpretato sulla base dell'elevata energia cinetica nel caso di rapporti alti che fa sì che le molecole non si depositino in modo soddisfacente sulla superficie, ma accelerate, inducano un processo di abrasione superficiale (etching).

A scopo esplicativo prendiamo la polimerizzazione Teflon Like Film a partire da CF_3CHF_2 (rapporto F/C= 2.5) e Argon, studiata con l'ausilio della spettrometria di massa e XPS. Sulla base dei dati ottenuti si può ipotizzare che il meccanismo proceda attraverso una prima dissociazione con formazione di specie radicaliche:

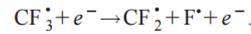


E successivamente:



In questa fase il composto CF_3 non concorre alla deposizione del film polimerico, ma reagisce con il fluoro radicalico per formare CF_4 che concorre alla conservazione delle specie fluorurate all'interno del sistema, mantenendo, di fatto, una condizione di equilibrio.

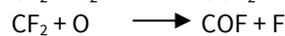
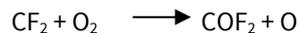
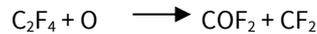
Come ulteriore prodotto di reazione tra CF_2 e F si ottiene CF_3 . Solo una piccola parte di quest'ultimo viene incorporata nel film polimerico e una parte, residua dalla formazione di CF_4 o derivante da quest'ultimo per ulteriore frammentazione, procede secondo la reazione:



È quest'ultima specie (CF_2) che entra a far parte in modo prioritario nella formazione del film polimerico. La percentuale delle varie specie che concorrono alla formazione del film può essere modulata, entro certi termini, variando l'energia fornita al sistema.

Introducendo nel sistema contenente gas fluorurati un gas reattivo, come l'ossigeno, anche in presenza di un gas inerte come l'azoto, si ha la formazione di prodotti volatili come COF, CO, CO_2 .

A titolo di esempio, di seguito alcune reazioni che si possono sviluppare sia partendo da reagenti che da intermedi di reazione:



In queste condizioni il processo, impoverendosi di intermedi derivanti dalla frammentazione dei gas fluorurati a vantaggio della formazione di composti volatili, fa sì che l'efficacia della polimerizzazione sia ridotta.

12. Trattamenti con parilene

Con il termine parilene si identificano una serie di composti chiamati poli p-xileni la cui unità strutturale si chiama pariciclofano.

Con il termine parilene si identificano una serie di composti chiamati poli p-xileni la cui unità strutturale si chiama pariciclofano.

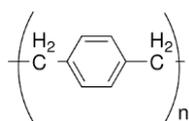
Le caratteristiche di questa classe di composti, una volta depositati, può cambiare di molto a seconda del monomero utilizzato passando da un prodotto con basso coefficiente di attrito a prodotti con elevata elasticità, resistenza alla temperatura e differenti permeabilità ai gas e costanti dielettriche.

Questo tipo di processo è denominato “verde” in quanto non necessita di solventi e catalizzatori siano essi iniziatori o terminatori di catalisi.

Anche in questo caso, come vedremo, la tecnologia utilizzata richiede, analogamente a quella del plasma, elevati costi iniziali relativi al macchinario impiegato e l’impiego di personale specializzato.

Principi di deposizione

Con il termine parilene si identificano una serie di composti chiamati poli p-xileni la cui unità strutturale base è:



Il precursore maggiormente impiegato è il pariciclofano, appartenente alla categoria dei ciclofani, composti aromatici legati tra loro con un ponte metilenico. Quest’ultimo può essere sullo stesso anello o, come nel caso del pariciclofano, legare due anelli aromatici distinti. Il pariciclofano, se portato a 550°C sottovuoto è in grado di produrre il 100% di monomero senza formazione di sottoprodotti di reazione.

Visto l’interesse per questi composti si sono sviluppate e commercializzate altre tipologie di molecole che a seconda della presenza o meno di alcuni sostituenti e della loro posizione, possono creare film polimerici con caratteristiche anche molto differenti tra loro.

I parileni hanno una temperatura critica definita come temperatura di soglia che non è altro che la temperatura sopra la quale non si osserva nessuna deposizione. Tanto più la temperatura di deposizione è vicina a quella di soglia, tanto più debole sarà adsorbimento e, di conseguenza, il processo.

La deposizione di un film polimerico di parilene avviene in tre step: nel primo il pariciclofano (o un altro precursore) viene portato alla fase gassosa a opera della temperatura (più bassa rispetto alla camera di pirolisi, circa 150°C); nel secondo - che procede all’interno dalla camera di pirolisi (temperature maggiori di 500°C) - avviene la scissione del legame metilenico con formazione di due strutture in equilibrio; nel terzo, si verifica la condensazione dove le molecole di monomero vengono adsorbite dalla superficie e, simultaneamente, polimerizzano tra loro. Eventuali monomeri non reagiti possono essere

recuperati tramite aspirazione del sistema a vuoto che convoglia i gas in una camera di raffreddamento posta a -70°C (Figura 60).

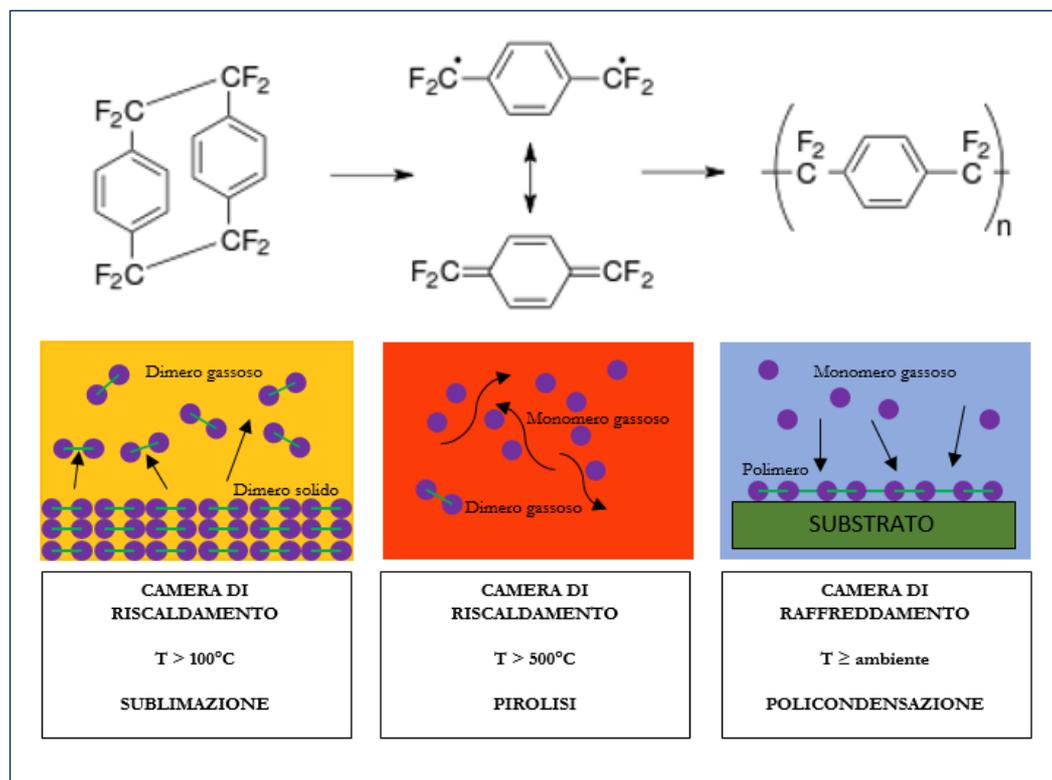


Fig. 60 – Schema di processo di deposizione del parilene

Tipologie di parilene e loro caratteristiche

Come anticipato, in commercio si possono trovare differenti tipologie di composti identificati come Parilene che presentano tutta una serie di caratteristiche interessanti:

- Elevata affidabilità - Adatto per applicazioni militari o commerciali
- Leggero - Rispetto ad altri rivestimenti
- Rivestimenti senza stress - Circuiti sensibili con caratteristiche invariate
- Basso coefficiente di attrito - Uso come lubrificante film secco
- Trasparenza - Film sottili possono essere di qualità ottica
- Barriera eccezionale - Molto bassa permeabilità all'umidità e gas
- Resistenza ai batteri e funghi - Eccellente
- Meccanico - Alta resistenza all'usura e allo snervamento
- Uniformità di spessore - Spessore uniforme su tutte le superfici
- Ampio intervallo di temperatura - Da -200°C a $+200^{\circ}\text{C}$
- Resistenza alle radiazioni - Adatta per applicazioni spaziali
- Bio-compatibile - Inerzia chimica fondamentale per applicazioni mediche
- Ritenzione particellare - Aggiornamenti dispositivi elettronici e meccanici
- Resistenza ai solventi - Insolubile nei comuni solventi
- Resistenza acido base - Resiste all'attacco dall'esposizione
- Guasto elettrico - Alta resistenza dielettrica

Andando più sullo specifico il Parilene N presenta buone caratteristiche dielettriche con un fattore di dissipazione molto basso e con una costante dielettrica che non varia in rapporto alla frequenza utilizzata, inoltre il Parilene N è la molecola con il più alto potere penetrante tra tutti i parilene e presenta un coefficiente di attrito molto basso. Il Parilene C presenta caratteristiche elettriche e fisiche oltre a presentare una bassa permeabilità all'umidità e gas corrosivi inoltre grazie alla sua elasticità lo rendono particolarmente adatto per rivestire

plastiche e gomme. Il Parilene D, estremamente idrofobo presenta proprietà simili a quelle del Parilene C, ma a differenza di quest'ultimo resiste a temperature di utilizzo più elevate.

Il Parilene F (VT4) ha una resistenza termica superiore a quella del Parilene D e risulta più economico rispetto al Parilene F-Af4 o Parilene HT.

Il Parilene F-AF4 è il composto che più di tutti quelli sopra citati risulta più stabile anche ad alte temperature, inoltre possiede ottime resistenze nei confronti dei raggi UV.

Tra le applicazioni più interessanti, soprattutto per il Parilene N, troviamo quelle in ambito medico: viene impiegato per ricoprire strutture complesse come quelle degli stent grazie alle sue caratteristiche non trombogeniche, nei cateteri, dove facilita il loro inserimento creando anche un effetto barriera con i fluidi biologici, e nei dispositivi cardiaci assistiti (come pacemaker e defibrillatori impiantabili), dove offre protezione dei fluidi biologici e in particolare un effetto anticorrosivo grazie all'isolamento delle parti metalliche; ma anche in sensori di pressione, strumentazione medica, trasduttori a ultrasuoni, fili guida, aghi, sonde epidurali, prodotti elastomerici (guarnizioni e tenute in silicone e lattice) e in tutti i casi in cui siano necessarie lubrificazione e una barriera protettiva.

Viene utilizzato nel rivestimento di circuiti stampati grazie alla sua resistenza all'umidità, nei dispositivi Wire-Wound come magneti, nuclei in ferrite Wire-Wound e nuclei in ferrite sinterizzati dove elimina i danni da abrasione durante il processo di bobinatura creando un rivestimento a spessore uniforme.

Anche nei prodotti in gomma il Parilene trova un vasto impiego grazie alla sua capacità di adattamento alle varie geometrie presenti: crea una zona rivestita uniformemente con uno spessore costante sulla superficie piana e intorno alle dimensioni interne dei fori.

Grazie alle sue caratteristiche adesive ed elastiche il rivestimento può essere sottoposto a un notevole allungamento dell'elastomero con minime rotture o fratture della superficie di adesione della pellicola con il sottostrato.

13. Bibliografia

1. Tribologia – Wikipedia
2. Tecnologie e materiali aerospaziali – ver. 01 – capitolo 19 tribologia
3. Breve storia delle ricerche e delle teorie sull'attrito - Università di Pavia, Gruppo di Ricerca in Didattica della Fisica
4. fisica.uniud.it/~giannozz/Corsi/Fisl/Slides/Forces2.pdf
5. it.wikipedia.org/wiki/Modello_di_Tomlinson
6. Nanotribologia - Andrea Vanossi - International School for Advanced Studies (SISSA) & CNR-IOM DEMOCRITOS Simulation Center Trieste – Italy
7. Tribologia e applicazioni tribologiche parte 1 e 2
8. chimica-online.it/fisica/attrito-radente-statico.htm
9. substech.com/dokuwiki/doku.php?id=mechanisms_of_wear
10. people.unica.it/pau/files/2016/11/5b4_usura.pdf
11. campus.unibo.it/148496/1/Presentazione12a_Lubrificazione-Intro.pdf
12. scienze.uniroma2.it/wp-content/uploads/2011/04/8_interazioni_intermolecolari.pdf
13. it.wikipedia.org/wiki/Forza_di_van_der_Waals
14. Note sui Potenziali Empirici e Meccanica Molecolare Chiara Castiglioni, Alberto Milani 15 maggio 2008 Corso di Chimica Fisica A Appunti delle lezioni Roberto Dovesi Loredana Valenzano (19 febbraio 2007) - Corso di Studi in Chimica - Laurea Triennale Anno Accademico 2006-2007 Università di Torino
15. Meccanismi microscopici di dissipazione in un modello unidimensionale -Relatore: Prof. Nicola Manini Correlatore: Prof. Rosario Capozza Giovanni Giusti
16. it.wikipedia.org/wiki/Fillosilicato
17. himdocet.it/solido/file3d.htm
18. en.wikipedia.org/wiki/Graphite
19. chimitutor.org/grafite-e-carburi/
20. jeck86.altervista.org/nanotubidicarbonio.html.
21. it.wikipedia.org/wiki/Solfuro_di_molibdeno
22. it.wikipedia.org/wiki/Siliconi
23. it.wikipedia.org/wiki/Politetrafluoroetilene
24. Materiali Filmogeni - Docente: Prof. Giuseppe Siracusa, D.M.F.C.I. Allievi: Francesco Genovesi - Sebastiano Quadarella Anno Accademico 2006/2007 Università degli Studi di Catania Facoltà di Ingegneria Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica
25. Appunti del corso “Le vernici” - Chimica Industriale chimicaindustriale.campusnet.unito.it/didattica/att/f8a6.5252.file.pdf
26. aidic.it/impiantichimici/Tesine/Spray%20Drying.doc
27. Forze di interazione tra particelle e superfici Seminario per il corso di Bioingegneria Elettronica – A.A. 2010/2011 Dott.ssa Laura Basiricò
28. Atomizzazione ing. Raffaele Ragucci Napoli 21 maggio 2012
29. Lezione 17. Atomizzazione di Gocce, Getti e Lamine wpage.unina.it/antcaval/lezioni/lez17.pdf
30. Adsorbimento Corso di Chimica delle Superfici ed Interfasi - G. Fioravanti
31. Studio di fenomeni dinamici di rilevanza in catalisi attraverso l'utilizzo del sistema modello Fe/TiOx/Pt (111) - Tesi di Laurea Magistrale in Chimica industriale Università degli Studi di Padova Facoltà di Scienze MM. FF. NN. Dipartimento di Scienze Chimiche Relatore: Ch.mo prof. Gaetano Granozzi Controrelatore: prof. Antonino Polimeno Laureando: Alessio Vascon Anno Accademico 2008/2009
32. Chimica delle Superfici ed Interfasi Dott. Giulia Fioravanti Università Degli Studi Dell'aquila Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica Laurea Magistrale in Scienze Chimiche

33. cfa.disat.unimib.it/didattica/scienze_tecnologie.../CFAll_Cfa5_adsorbimento.pdf
34. Studio di un processo di anidrifcazione di tetraidrofurano su setacci molecolari - Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica - (Laurea triennale DM 509/99) - università degli Studi di Padova - Facoltà di Ingegneria Dipartimento di Principi e impianti di ingegneria chimica "I. Sorgato" - Relatore: Ing. Monica Giomo Correlatore: Ing. Michele Lora - Laureando: Matteo Lovato - Anno Accademico 2010-2011
35. it.wikipedia.org/wiki/Curve_di_Paschen
36. Ionizzazione nei gas con dimostrazione sperimentale Andrea Fontana Alessia Embriaco - INFN Sezione di Pavia Dipartimento di Fisica Università di Pavia
37. Corso di Chimica Fisica Appunti delle lezioni Roberto Dovesi Loredana Valenzano- Università di Torino Corso di Studi in Chimica - Laurea Triennale Anno Accademico 2006-2007 - (19 febbraio 2007)
38. Introduzione alla fisica del plasma Appunti dal corso di Fisica del plasma Claudio Chiuderi March 4, 2010
39. Lezione 3 Proprietà fisiche elementari di un plasma G. Bosia Università' di Torino Fisica del plasma confinato
40. Il ruolo dell'idrogeno atomico nel Plasma Processing Tesi di laurea in Fisica Relatore: Chiar.mo Prof. Savino Longo Laureando: Domenico Cassano - Università degli Studi di Bari - Facoltà di Scienze MM.FF.NN. Corso di Laurea di I Livello in Fisica - Tesi di laurea in Fisica
41. Review sui Plasmi a pressione atmosferica – relatore Prof. Vincenzo PALMIERI - laureando Giovanni VERGARI - Università degli Studi di Padova Facoltà di Scienze MM.FF.NN. Corso di laurea triennale in Scienza dei Materiali
42. Trattamento superficiale di materiali metallici mediante plasma a pressione atmosferica: ottimizzazione del processo e caratterizzazione dei prodotti – Università degli Studi di Padova - Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova Dipartimento di Ingegneria Industriale - Direttore della Scuola: Ch.mo Prof. Paolo Bariani Coordinatore d'indirizzo: Prof. Maurizio Magrini Supervisore: Prof. Maurizio Magrini Dottoranda: Silvia Gottardello
43. Fasi della produzione di una cella fotovoltaica in silicio monocristallino e policristallino - Università degli Studi di Padova - Facoltà di Ingegneria Corso Di Laurea Triennale in Ingegneria Elettronica - Laureando: Andrea Munaretto Relatore: Prof. Gaudenzio Meneghesso Anno Accademico: 2011/2012
44. researchgate.net/figure/Scheme-of-the-plasma-chemical-process-based-on-HMDSO-verified-products-are-represented_fig8_227189374
45. Plasma chemistry in fluorocarbon film deposition from pentafluoroethane/ argon mixtures - Sairam Agraharam, Dennis W. Hess,a) Paul A. Kohl, and Sue A. Bidstrup Allen School of Chemical Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332 ~Received 2 April 1999; accepted 16 July 1999
46. Diamond Like Carbon Films – Deposition, Characterization and Applications - S.V. Babu - Department of Chemical Engineering Center for Advanced Materials Processing Clarkson University, Potsdam, NY 13699 –
47. Hydrophobic coatings deposited with an atmospheric pressure microplasma jet - Andreas Vogelsang*, Andreas Ohl, Rüdiger Foest, Karsten Schröder and Klaus-Dieter Weltmann Leibniz-Institute for Plasma Science and Technology e.V., Felix-Hausdorff-Str. 2, D-17489 Greifswald, Germany
48. Synthesis and texturization processes of (super)-hydrophobic fluorinated surfaces by atmospheric plasma - J. Hubert, J. Mertens, T. Dufour, N. Vandencastele, F. Reniers, P. Viville, R. Lazzaroni, M. Raes, H. Terryn
49. Fluorine Plasma Treatments of Poly(propylene) Films, 2 – Modeling Reaction Mechanisms and Scaling -Yang Yang, Mark Strobel, Seth Kirk, Mark J. Kushner
50. Rivestimenti Parylene - Metal Improvement Company - Subsidiary of Curtiss-Wright Corporation - MIC cwst.co.uk/wp-content/uploads/2015/08/parylene_italian.pdf
51. en.wikipedia.org/wiki/Parylene

52. Parylene Conformal Coating Specifications & Properties -
engineering.tufts.edu/microfab/documents/Parylene.pdf
53. SCS Specialty Coating System -
physics.rutgers.edu/~podzorov/parylene%20properties.pdf
54. Surface Engineering and Patterning Using Parylene for Biological Applications -
Christine P. Tan and Harold G. Craighead. *Materials* 2010, 3, 1803-1832;
doi:10.3390/ma3031803 - ISSN 1996-1944 www.mdpi.com/journal/materials

Note sull'autore

Vladimiro A. Guindani, chimico, si specializza in chimica analitica iniziando a lavorare in un importante laboratorio di ricerche farmacologiche, per proseguire poi il suo percorso lavorativo presso un'azienda farmaceutica in qualità di tecnico di laboratorio nel settore Ricerca e Sviluppo dove diventa anche responsabile del laboratorio di risonanza magnetica nucleare.

Attualmente impiegato in una ditta che trasforma la gomma, si occupa di analisi chimiche e chimico fisiche e relative alla pulizia tecnica dei componenti elastomerici.

Insegna 'Chimica e processi di trattamento delle superfici' nel corso Chimica della gomma e del PTFE presso la Fondazione Istituto Tecnico Superiore per le Nuove Tecnologie della Vita di Bergamo.

Elenco dispense pubblicate:

- “Cartelle e Riscossione” N° 01/2017
- “Fabbrichiamo competenze per il futuro” N° 02/2017
- “I numeri delle risorse umane - Edizione 2017” N° 03/2017
- “Mobilità Sostenibile: soluzioni energetiche, tecnologie e opportunità di business” N° 04/2017
- “Le professioni del futuro” N° 05/2017
- “Assunzioni Agevolate” N° 06/2017
- “I contratti di lavoro subordinato” N° 07/2017
- “Gli ammortizzatori sociali e le politiche attive del lavoro” N° 08/2017
- “Priorità strategiche settore trasporti” N° 01/2018
- “Unioni civili e convivenze di fatto” N° 02/2018
- “Congedi di maternità e paternità Congedi parentali” N° 03/2018
- “Assunzioni Agevolate” N° 04/2018
- “Ammortizzatori Sociali - La gestione della NASpl” N° 05/2018
- “ISO9001@Impresa 4.0 - Due leve al servizio della competitività” N° 06/2018
- “Il distacco dei lavoratori all'estero” N° 07/2018
- “I numeri per le Risorse Umane - Edizione 2018” N° 08/2018

www.assolombarda.it
www.assolombardanews.it

