

Dott. Giuseppe Pagliara

***PRODOTTI VERNICIANTI  
E  
RIVESTIMENTI CERAMICI***

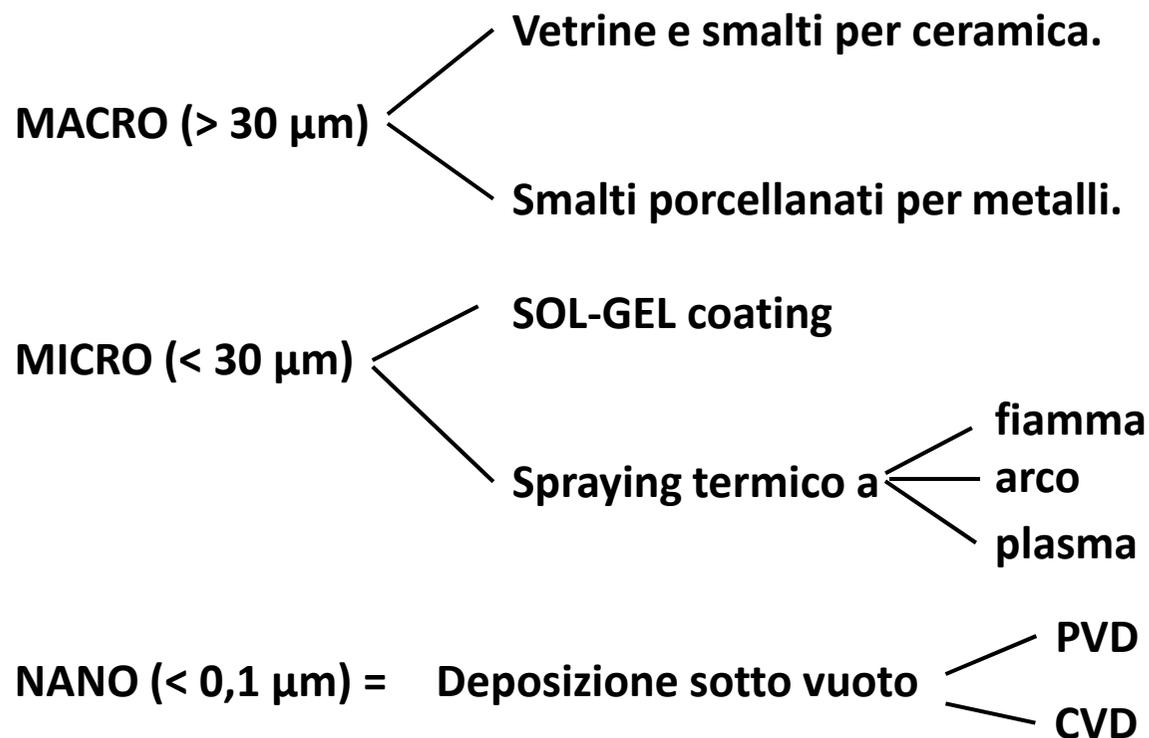
CONVEGNO

ITS NATTA – Bergamo – Colorare, Proteggere e Ridisegnare il mondo

08.04.2017

# PRODOTTI VERNICIANTI E RIVESTIMENTI CERAMICI

I costituenti principali dei prodotti vernicianti (P.V.) sono i leganti organici resinosi. Quelli inorganici tipo calce, silicati alcalini e cemento trovano infatti un impiego limitato al settore murale. Sono invece fortemente in crescita i rivestimenti inorganici macro- micro- e nano-ceramici:



**La tecnica produttiva e applicativa di tali rivestimenti è tipicamente ceramica e ciò ha impedito il loro riconoscimento come prodotti vernicianti, a parte il SOL-GEL coating che viene formulato ed utilizzato come P.V.**

**Vediamo brevemente la loro descrizione:**

**RIVESTIMENTI MACRO (> 30  $\mu$ m)**

**È una tecnologia molto antica che consiste nell'applicazione di una barbottina silicatica che, dopo essiccazione, viene portata a fusione. Il rivestimento durante il raffreddamento conserva la sua struttura vetrosa e si presenta come un monolita, continuo, impermeabile ma fragile. Si applica su ceramica e porcellana sia per motivi estetici che per impermeabilizzare.**

**Con piccole variazioni formulative si applica anche su metalli con il nome di smalto porcellanato.**

## RIVESTIMENTI MICRO (< 30 μm)

### **SOL-GEL**

Utilizza precursori metallici-idrolizzabili tipo cloruri o alcolati di Si, Ti, Zr, Al in solvente organico che con acqua acidificata o alcalinizzata subiscono una condensazione con aumento di peso molecolare e passaggio da soluzione a dispersione colloidale SOL (particelle tra 1 nm e 1 μm). Dopo l'applicazione (spraying, dripping, dip coating, spin coating) si completa l'idrolisi fino a GEL costituito dall'idrossido che a 200-250°C essicca e si trasforma in uno strato monolitico continuo di ossido (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con un processo di ceramizzazione chimica senza la tipica cottura ad alta temperatura dei prodotti ceramici. La possibilità di formulare il SOL e la bassa temperatura di processo rende i rivestimenti SOL-GEL appartenenti alla categoria dei prodotti vernicianti.

### **SPRAYING TERMICO**

Le particelle ceramiche micronizzate, veicolate da un gas compresso vengono proiettate ad alta velocità (70-700 m/s) verso il supporto passando attraverso una fiamma (< 3000°C), un arco (> 10000°C) o un plasma (> 20000°C) che le porta a fusione. La scelta del tipo descritto dipende dalla temperatura di fusione del materiale delle particelle.

## RIVESTIMENTI NANO (< 100 nm)

È la deposizione catodica sotto vuoto del vapore prodotto fisicamente (PVD) per riscaldamento termoelettrico, laser o bombardamento ionico di un target che funziona da anodo. Il vapore può derivare anche per reazione chimica (CVD) tra due gas per esempio  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{HCl}$  e successiva deposizione dell'ossido sul supporto che funziona da catodo.

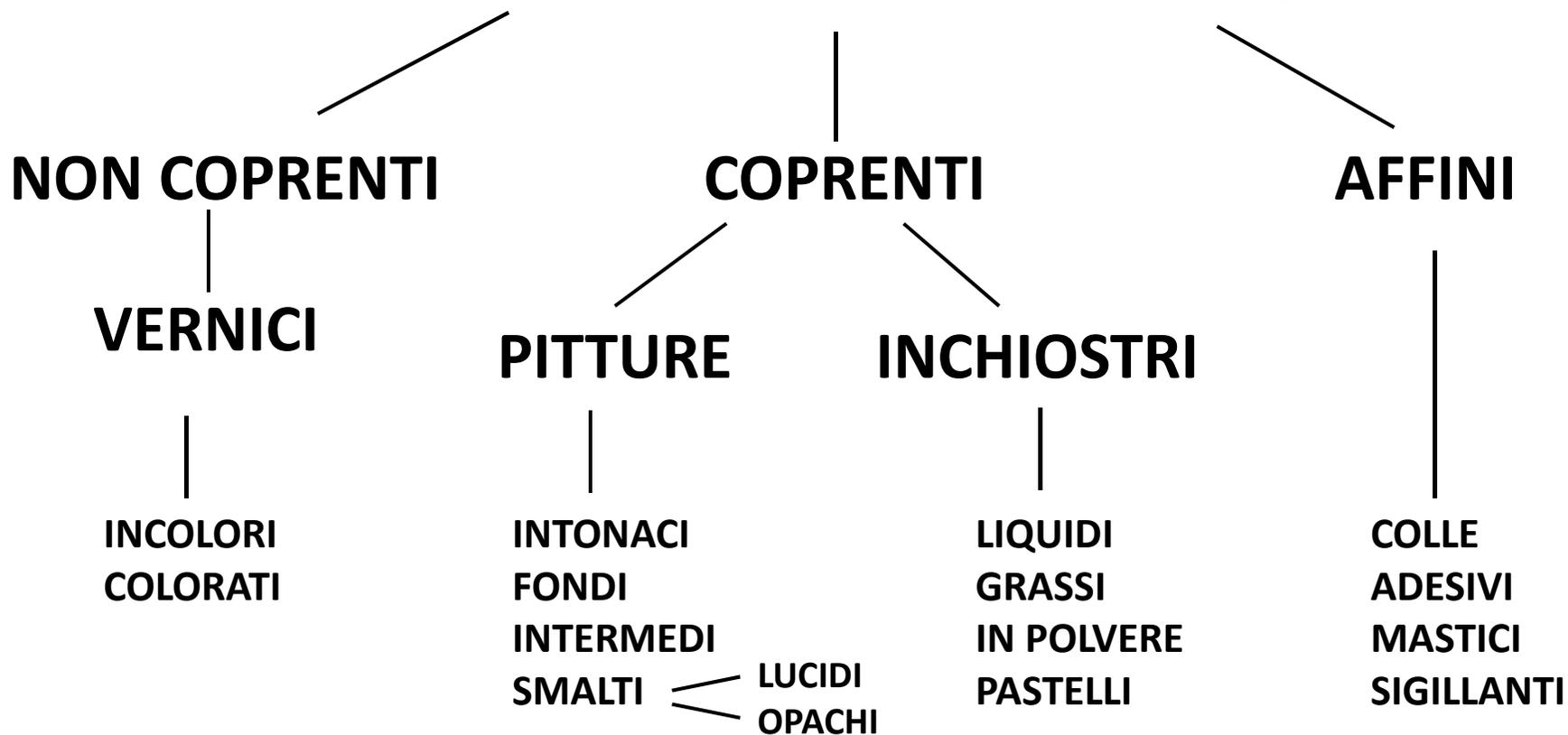
I rivestimenti ceramici trovano sempre maggiori impieghi che ne rilanciano la diffusione.

Il processo SOL-GEL viene normalmente utilizzato per il rivestimento ceramizzato delle padelle, per la ceramizzazione dei tessuti e come rivestimento (di  $\text{TiO}_2$ ) antinquinamento per superfici inorganiche.

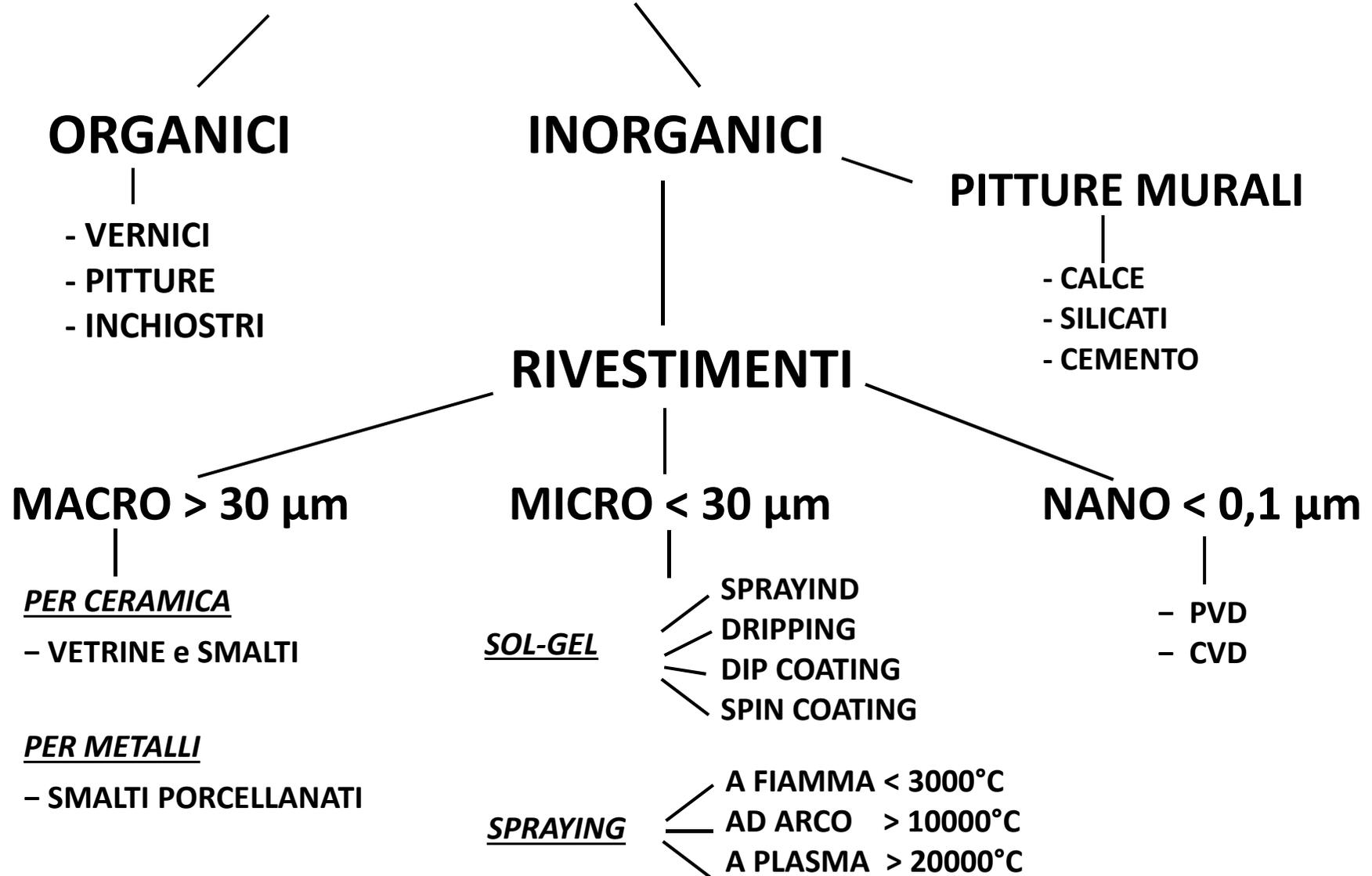
Lo SPRAYING TERMICO per utensili da taglio e particolari metallici sottoposti a forte usura, quali pale di turbina, valvole e testa di pistoni per motori a combustione interna.

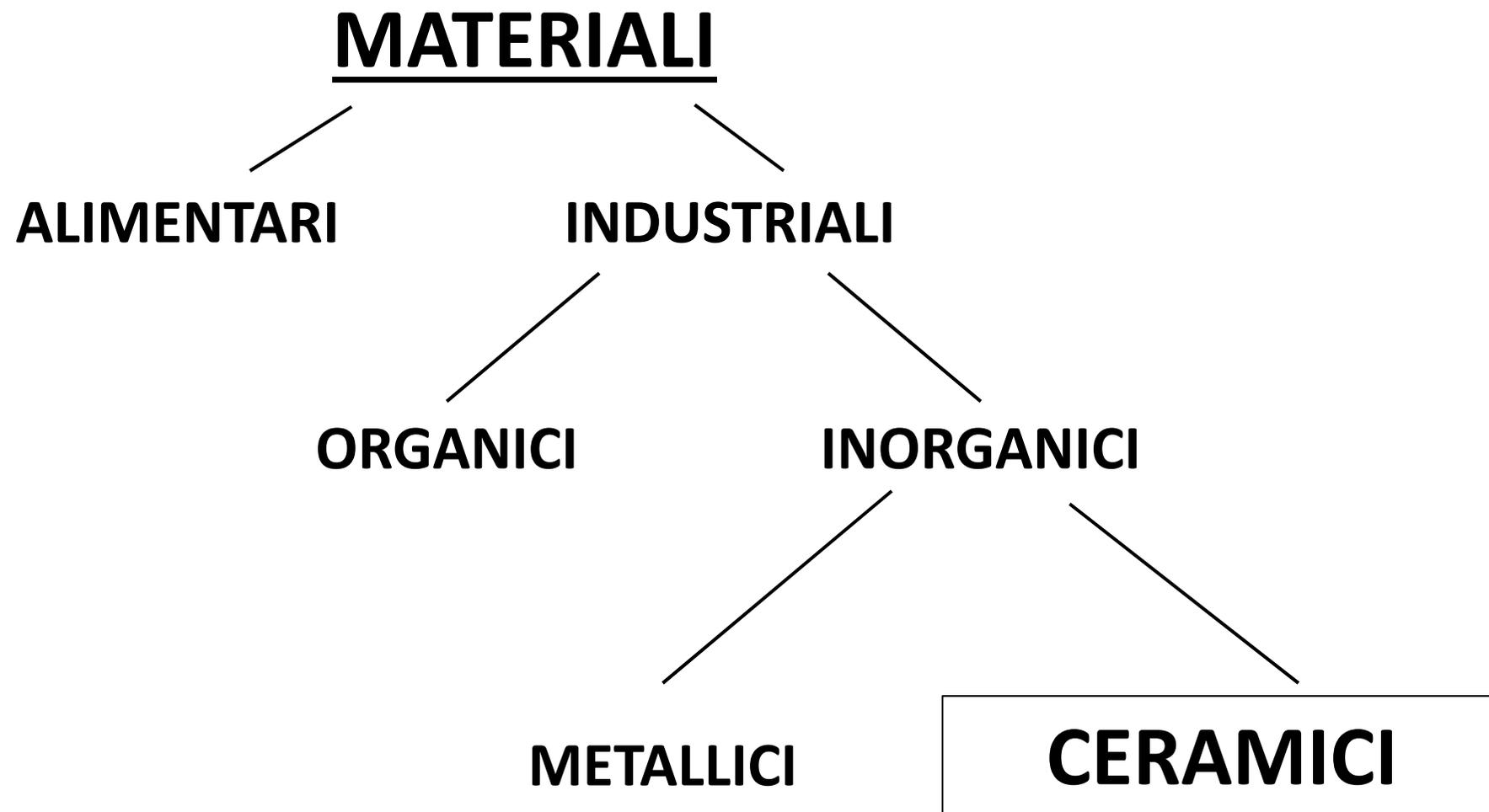
I RIVESTIMENTI NANO come alternativa estetica ai trattamenti galvanici (per es. con  $\text{TiN}$ ) e per conferire particolari funzionalità nanometriche, come il trattamento PVD antiriflesso delle lenti con fluoruri metallici, la produzione CVD del diamante sintetico, il rivestimento  $\text{DLC} = \textit{Diamond like Carbon}$  utilizzato in gioielleria e orologeria ecc.

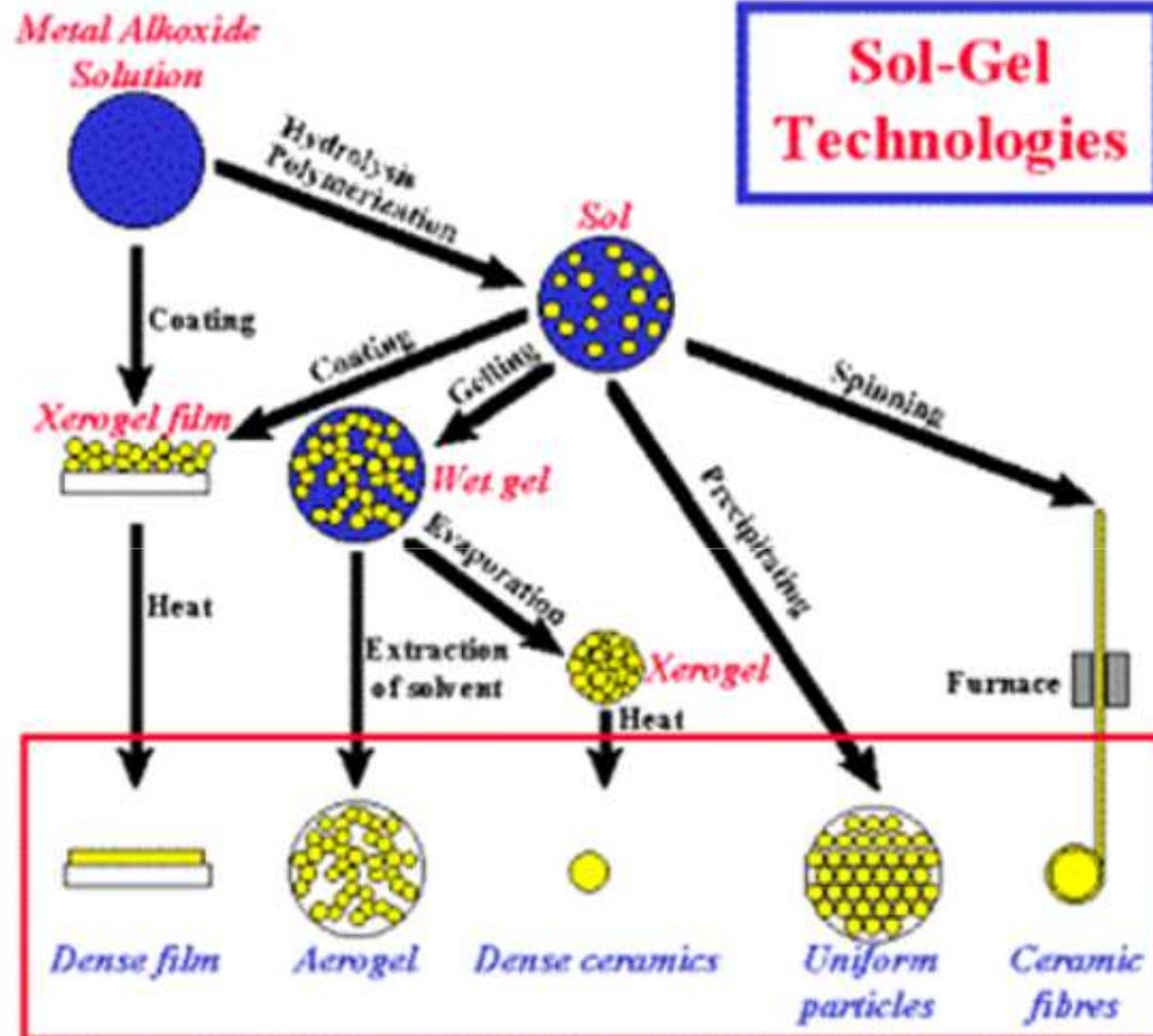
# PRODOTTI VERNICIANTI (P.V.)



# LEGANTI PER P.V.





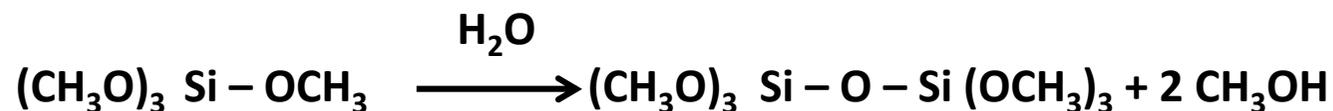


# ESEMPIO DI PRECURSORI METALLO-ORGANICI

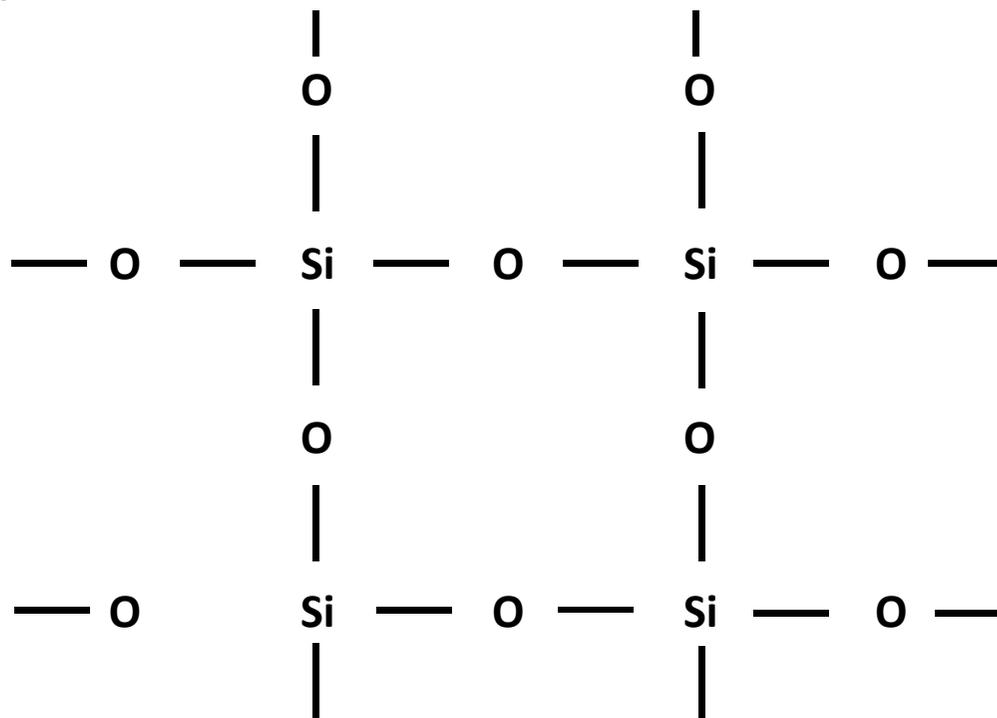
$\text{Si (OCH}_3)_4$	=	Tetrametil - ortosilicato
$\text{Si (OCH}_2\text{CH}_3)_4$	=	Tetraetil – ortosilicato
$\text{Ti (OC}_4\text{H}_9)_4$	=	Titanio – tetrabutossido
$\text{Zr (OC}_3\text{H}_7)_4$	=	Zirconio-tetraisopropossido

# PRECURSORI METALLO-ORGANICI

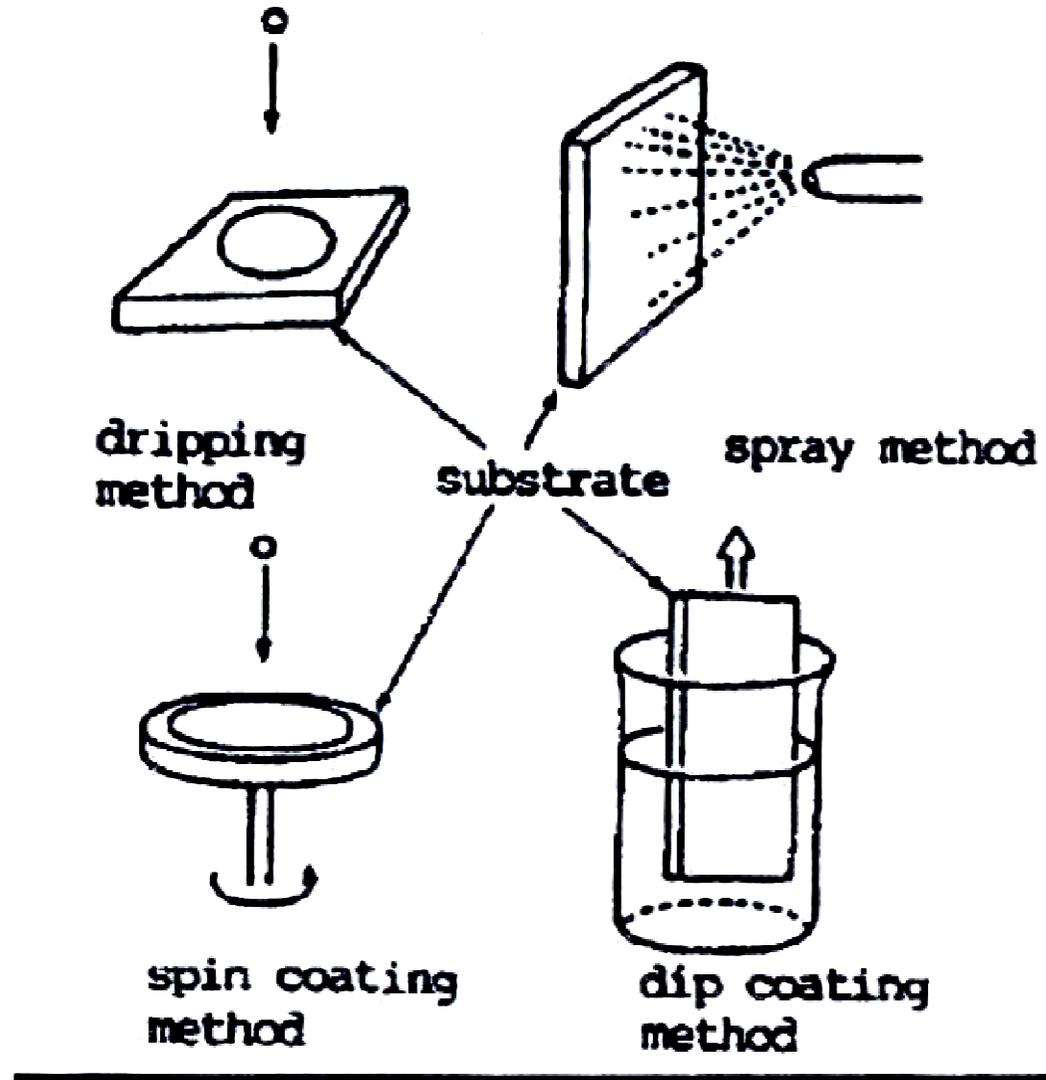
Si tratta principalmente di alcossidi  $M(OR)_n$  che in soluzione di alcol ROH si trasformano in SOL per idrolisi con acqua per es.:

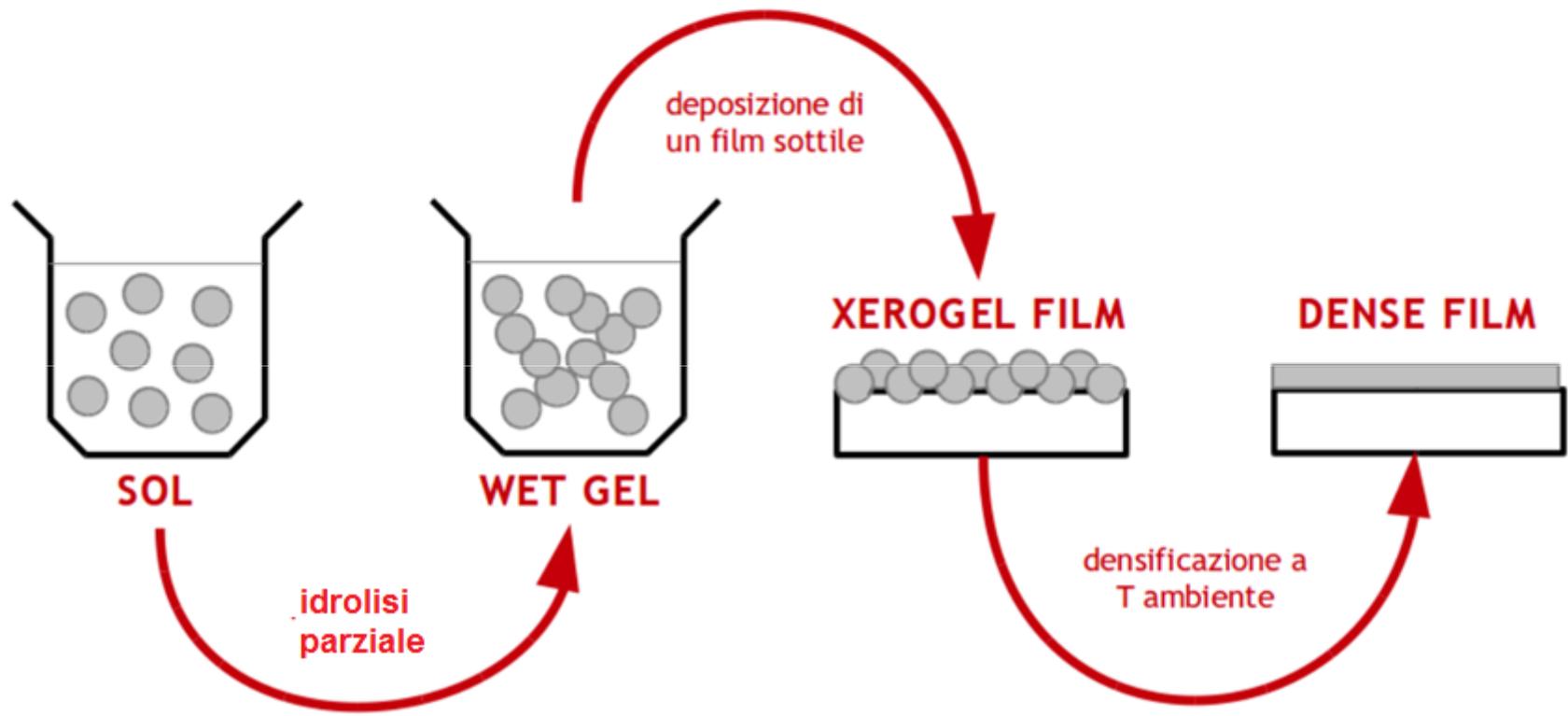


Analogamente l'accrescimento molecolare procede fino alla formazione delle strato di ossido sul supporto:



# METODI DI DEPOSIZIONE DEL FILM SOL-GEL





# RIVESTIMENTI SOL-GEL PER PADELLE

Sostituiscono i rivestimenti antiaderenti in PTFE che:

- sono teneri e danneggiabili con gli utensili di cucina
- oltre 250°C emettono fumi tossici e cancerogeni anche per il feto (presenza di PFOA = Acido perfluorooctanoico)

I rivestimenti ceramici SOL-GEL in funzione della formulazione sono:

- Duri a ca. 9 Mohs per l'aggiunta di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  ed altre cariche ceramiche.
- Antiaderenti per l'aggiunta di polisilossani stabili fino a ca. 350°C.
- Decorativi perché colorati con  $\text{TiO}_2$  (bianco),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (verde),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rosso),  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (blu) ecc.
- Possono essere applicati su Al, Fe, Ghisa, Vetro, Porcellana, Ceramica.

Ciclo applicativo:

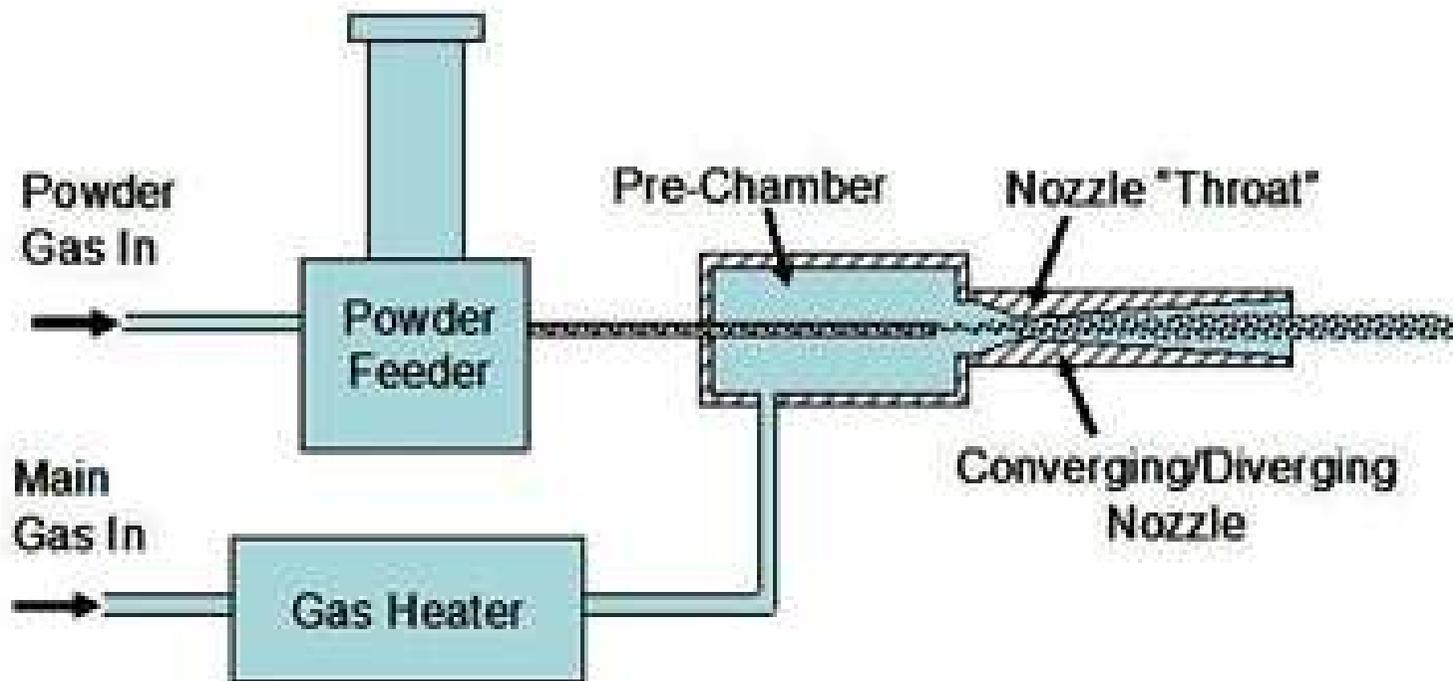
Lavaggio, pretrattamento, preriscaldamento a 60°C, applicazione a spruzzo (una o due mani), cottura a 250°C in forno a tappeto.

# RIVESTIMENTO SOL-GEL DI PADELLE



# RIVESTIMENTI CERAMICI SOTTILI

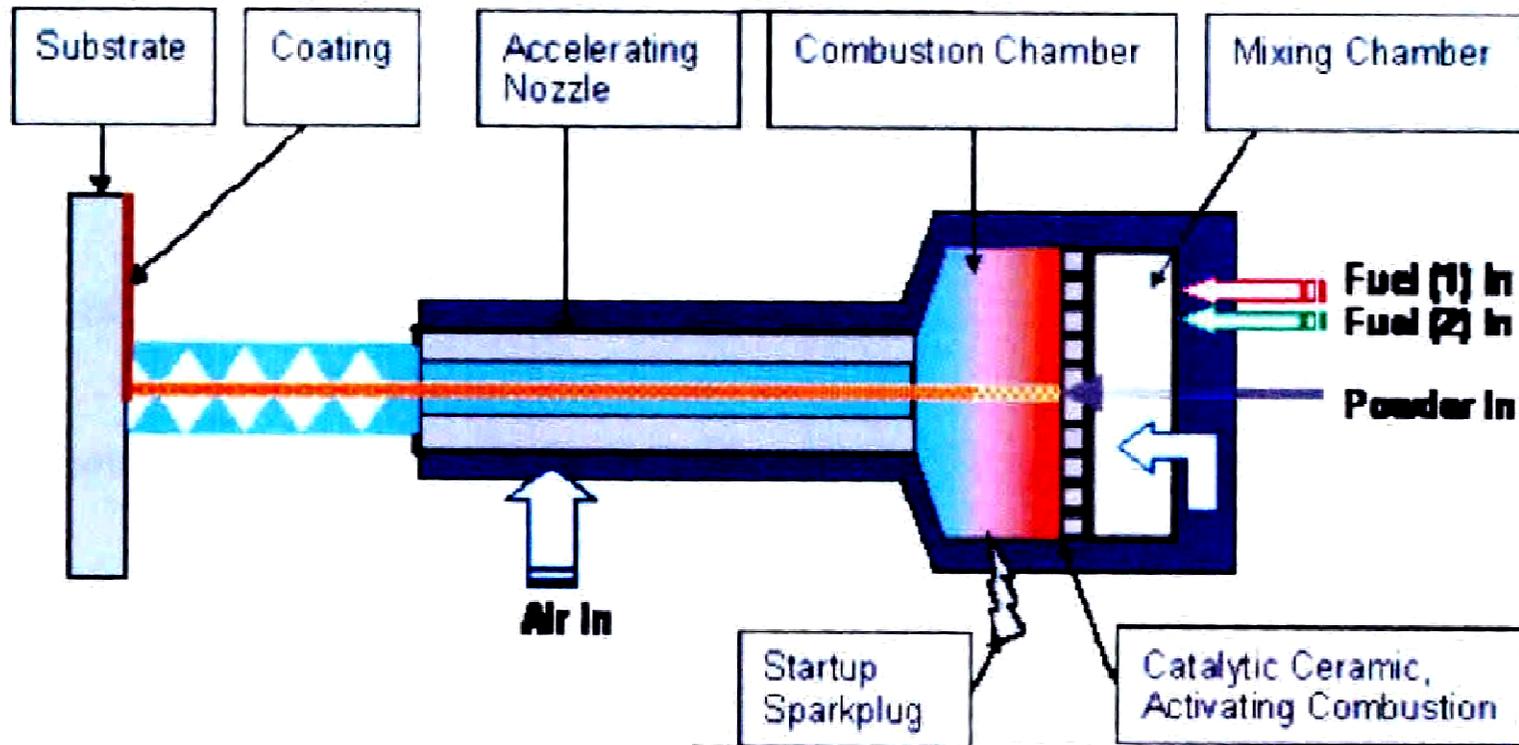
**Sono costituiti da un sottile strato ( $< 30 \mu\text{m}$ ) di materiale inorganico non metallico (ceramico) depositato in modo continuo (monolitico) direttamente sulla superficie di un supporto di qualsiasi tipo; metallo, vetro, ceramica, legno, carta, materie plastiche etc.**



Schematic of cold spray process

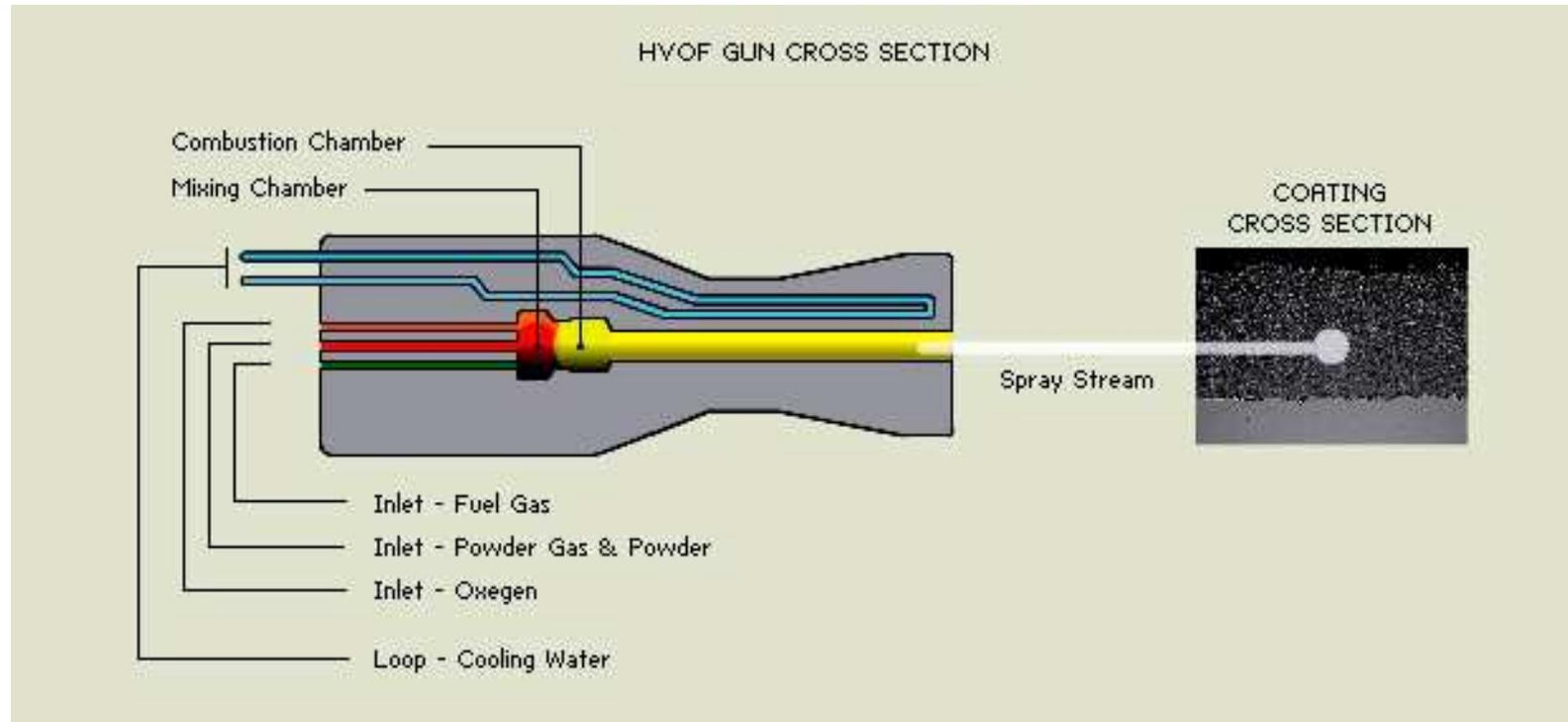
# FLAME SPRAYING

HVAF = High Velocity Air Fuel

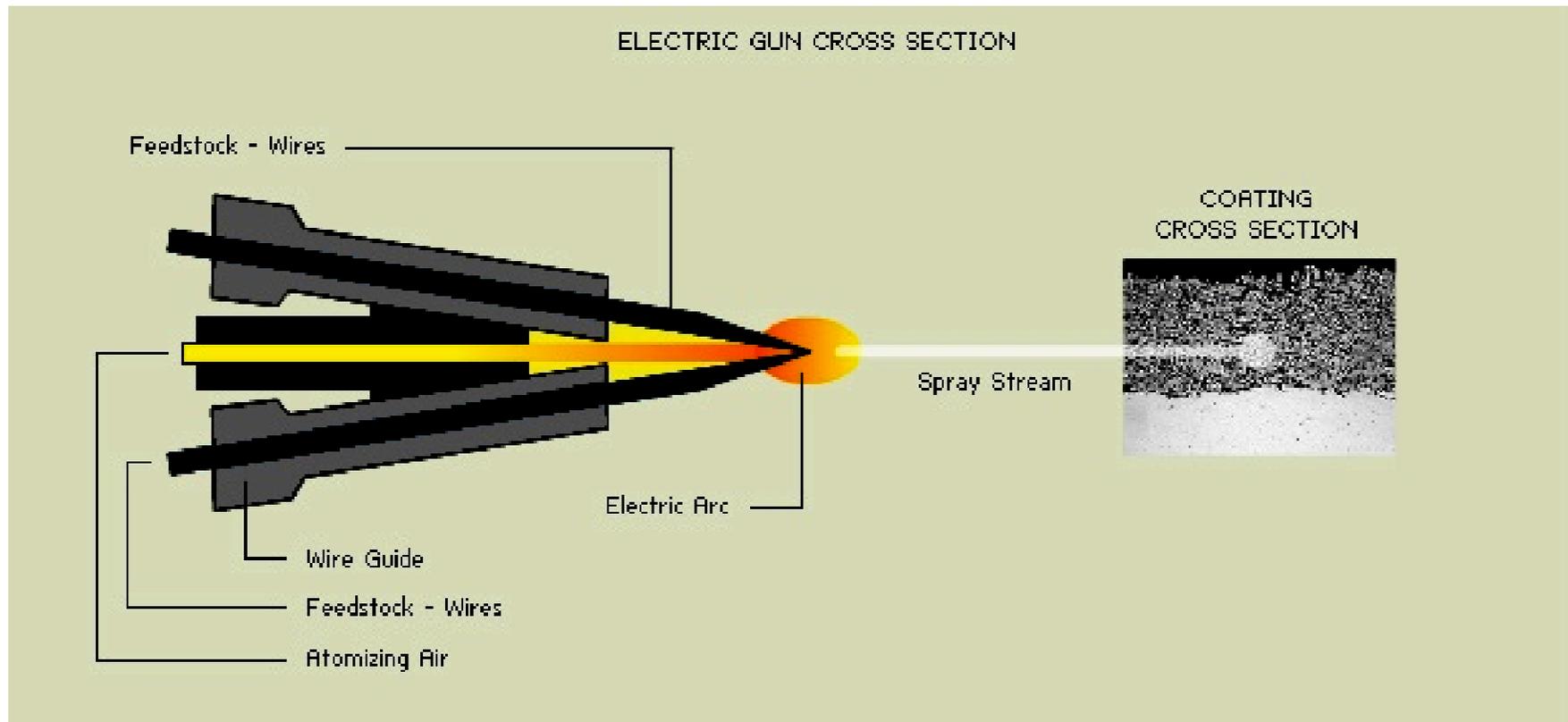


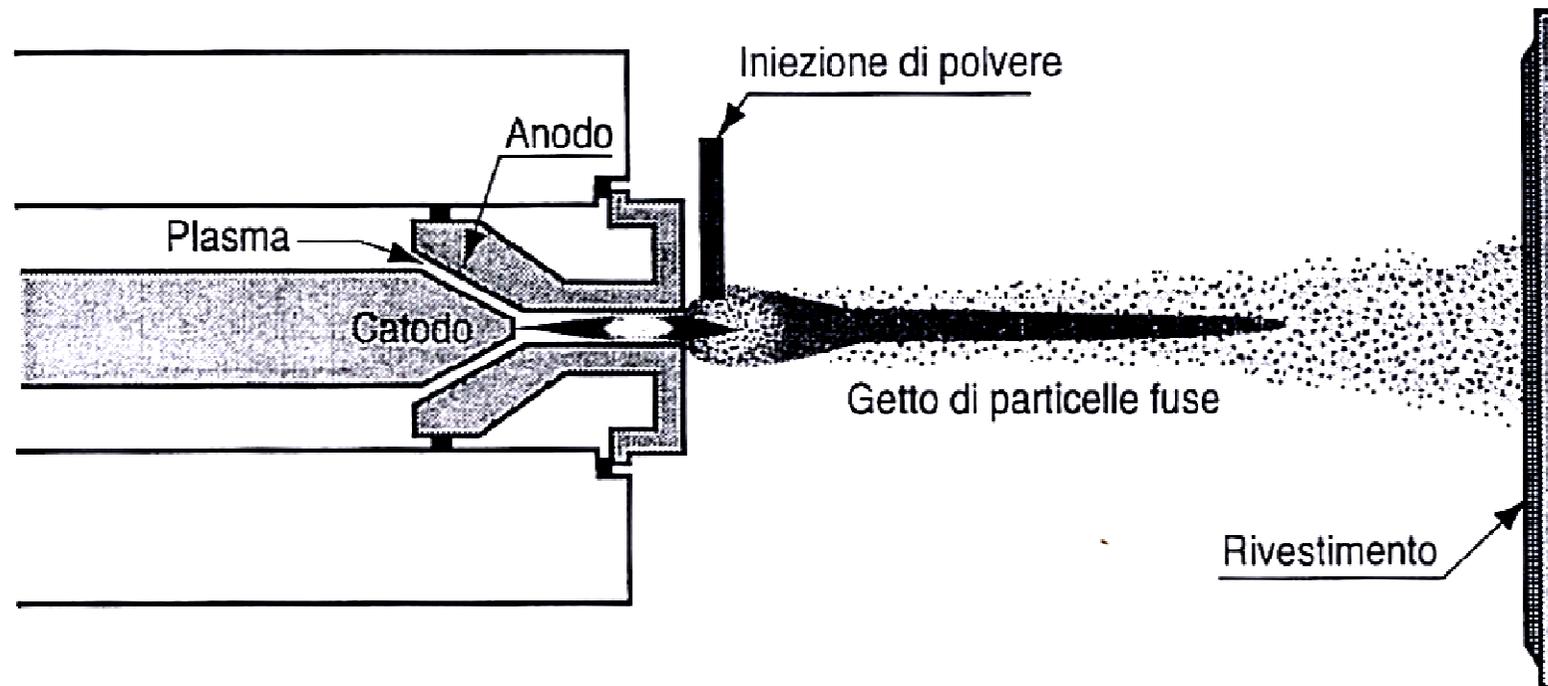
# FLAME SPRAYING

HVOF = High Velocity Oxygen Fuel



# ARC SPRAYING





– Schema di una torcia per plasma spray.



# DEPOSIZIONE DA VAPORE

Per deposizione da fase vapore si ottengono rivestimenti compatti e non porosi con spessori  $< 100$  nm cioè nanometrici.

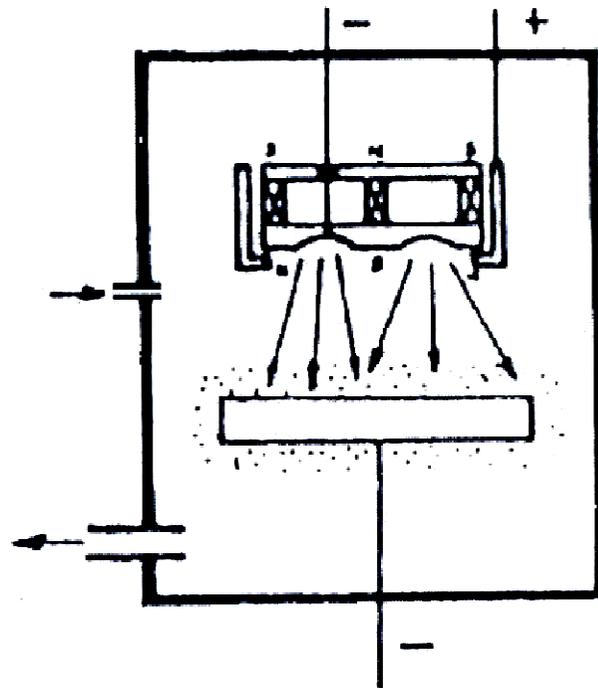
Le tecniche basilari sono due che poi si sviluppano in varie sofisticate modifiche:

**PVD = Physical Vapour Deposition**

**CVD = Chemical Vapour Deposition**

# PVD

È una tecnica assai versatile adatta a metalli, leghe, materiali inorganici, che consiste nella produzione del rispettivo vapore ionizzato in modo che venga attratto dal supporto da rivestire che possiede la carica opposta. Il vapore prima della deposizione può reagire con il gas ( $N_2$ ,  $CH_2CH_2$ ) immesso nella camera e in questo caso il processo è C-PVD.



## Alcuni composti depositi con il processo PVD

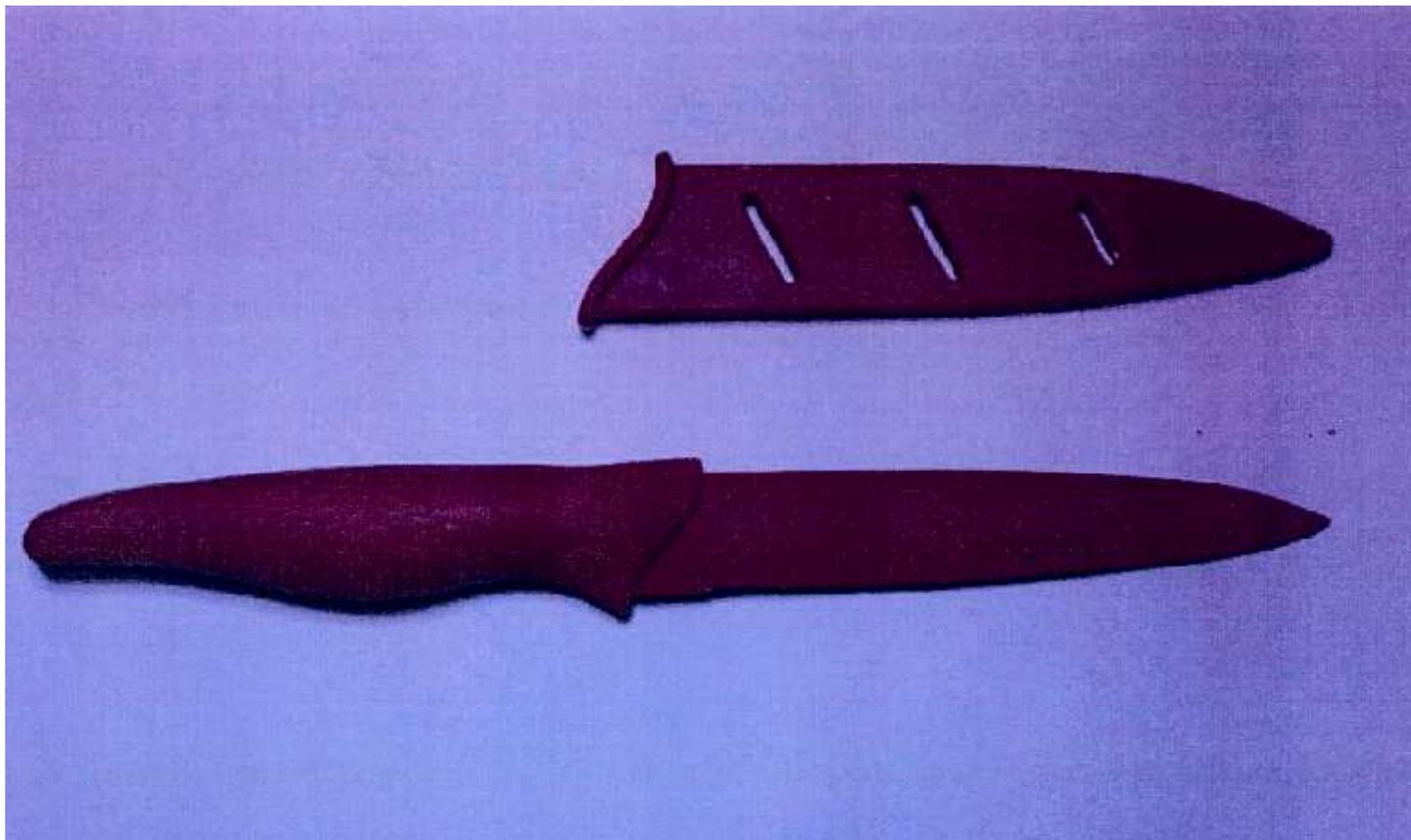
Carburi	Nitruri	Ossidi	Boruri
TiC	TiN	TiO <sub>x</sub>	TiB <sub>2</sub>
HfC	HfN	HfO <sub>2</sub>	HfB <sub>2</sub>
ZrC	ZrN	ZrO <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>
TaC	TaN	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TaB <sub>2</sub>
VC	VN	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VB
NbC	NbN	—	NbB <sub>2</sub>
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ; Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> ; Cr <sub>22</sub> C <sub>4</sub>	CrN	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	—
WC; W <sub>2</sub> C	—	—	WB
Mo <sub>2</sub> C	—	—	MoB
—	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—
TiC – TiN(b)	TiN – TiC(b)	TiC – Ti <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (b)	—
TiC – VC(b)	(Ti, V)N(b)	—	—
Ti – Si – C(b)	—	—	—
(Fe, Mn) <sub>3</sub> C(b)	—	—	—
—	(Si, Al)N(b)	—	—
—	Fe <sub>4</sub> N	—	—

(b) = base;

# **RIVESTIMENTI DECORATIVI PVD**

## **COLORI OTTENIBILI:**

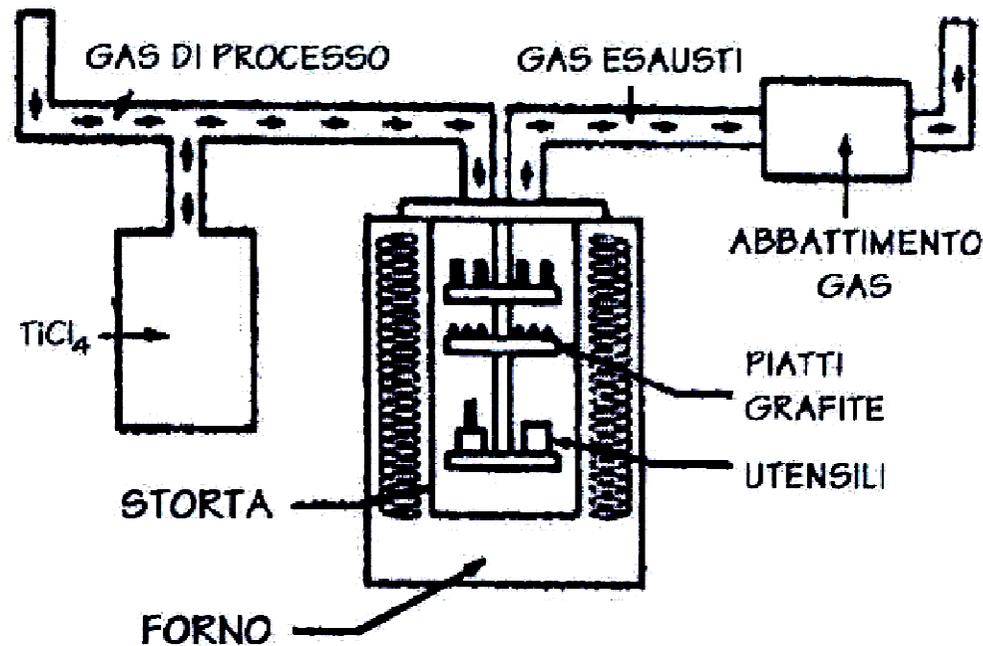
- **Similoro (ZrN, ZrCN e TiN);**
- **Ottone (TiN, TiZrN);**
- **Giallo chiaro (ZrN);**
- **Grigio metallico (CrN);**
- **Ramato, antracite (TiCN, TiC e TiCrN);**
- **Canna di fucile (TiCN e TiAlN)**
- **Nero (C).**



**COLTELLO E GUAINA CON RIVESTIMENTO PVD**

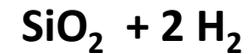
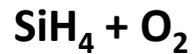
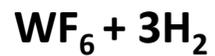
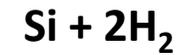
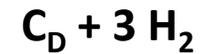
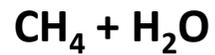
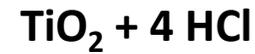
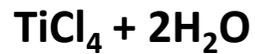
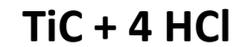
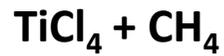
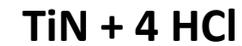
# CVD

I vapori di un composto volatile vengono messi a contatto con un gas con il quale possono reagire per produrre un prodotto condensato che si deposita sul supporto in un idoneo forno. In figura si propone la produzione di  $\text{TiO}_2$  da  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .



Schema di impianto CVD.

# REAZIONI DEL CVD



Composti depositati con il processo CVD.

Type	Comp.	Crystalline structure	Hardness [Hv]	Melting point [°C]	Thermal conductivity [cal/cm sec °C]	Thermal expansion coefficient [10 <sup>-6</sup> /°C]
	B <sub>4</sub> C	rhombohedron	4900÷5000	2350	0.07	4.5
	TiC	Face centered cubic	2980+3800	3180	0.041÷0.08	7.61
	VC	"	2800	2830	0.010	6.5
	HfC	"	2700	3890	0.015	6.73
	ZrC	"	2600	3530	0.049	6.93
	NbC	"	2400	3480	0.034	6.84
	WC	Hexagonal	2000+2400	2730	0.070	6.2
	TaC	Face centered cubic	1800	3780	0.053	6.61
	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Rhombic	1300	1890	0.045	10.3
	TiN	Face centered cubic	2400	2930	0.069	9.35
	VN	"	1500	2050	0.027	8.1
	HfN	"	2000	2700	0.027	6.9
	ZrN	"	1900	2980	0.026	7.9
	NbN	"	1400	2300	0.009	10.1
	TaN	Hexagonal	1300	2090	0.023	5.0
Oxides	BN	Cubic	4700	1200+1500 transformation to hexagonal	0.43÷0.48 (single crystal 3.1)	4.8 (at 430°C)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal	2100	2030	0.072	8.6

# CARATTERISTICHE DI SUPERFICIE PER RIVESTIMENTI PVD e CVD

## DECORATIVE

COLORE  
ESTETICA  
ASPETTO  
TATTO  
SCIVOLOSITÀ  
BAGNABILITÀ  
PULIBILITÀ

## FUNZIONALI

DUREZZA  
USURA  
ABRASIONE  
CORROSIONE  
BIO-COMPATIBILITÀ  
ALLERGICITÀ  
ADERENZA

# IMPIEGO DEI RIV. CER. SOTTILI

La tecnologia di oggi impiega diffusamente i rivestimenti per svariate applicazioni; esse riguardano i seguenti settori:

- ottico (ottica per laser, rivestimenti anti-riflesso, filtri solari, ecc.);
- elettrico (conduttori elettrici, isolatori elettrici, celle solari, ecc.);
- elettronico (rivestimenti super-o-semiconduttori ed isolanti per circuiti stampati);
- biologico (protesi ortopediche e dentali);
- meccanico (rivestimenti anti-attrito, erosione ed usura, ecc.);
- chimico (rivestimenti resistenti alla corrosione, rivestimenti catalitici e fotocatalitici, ecc.);
- termico (rivestimenti barriera o resistenti ad alte temperature);
- decorativo (montature per occhiali, gioielleria, ecc.).