

## Capitolo 5

### **Metodo sonoelettrochimico a pulsione: dal laboratorio all'impianto pilota**

#### **5.1 Cosa sono le nanotecnologie e i nanomateriali**

Il pensiero scientifico che ha dato origine all'esplorazione del mondo delle dimensioni nanometriche ha iniziato a svilupparsi attorno agli anni '50. Si ritiene che la nascita delle nanotecnologie sia stata idealmente ispirata dal discorso tenuto da Richard Feynman nel 1959 al California Institute of Technology. In sostanza Feynman, premio Nobel per la Fisica, sosteneva che l'unico motivo per cui non si era in grado di manipolare gli atomi uno alla volta era dovuto al fatto che nessuno ci aveva provato a sufficienza. Le nanotecnologie sono metodi che consentono la manipolazione della struttura della materia ad una scala dimensionale dell'ordine delle distanze interatomiche.

Le nanotecnologie consentono quindi di agire sulla struttura della materia, sia organica che inorganica, ad una scala dimensionale che coinvolge da qualche decina a qualche migliaio di atomi.

La presenza di strutture iperfini modifica profondamente le proprietà chimico-fisiche di un materiale. Questa variazione è dovuta sia alla netta prevalenza delle caratteristiche degli atomi superficiali su quelle degli atomi interni, che alla confrontabilità delle dimensioni dei grani con alcuni parametri chimici di fenomeni fisici.

Le applicazioni delle nanotecnologie, che si stanno sviluppando rapidamente, interessano, potenzialmente, tutti i settori dell'economia. Questa potenziale pervasività è dovuta soprattutto all'impatto di queste tecnologie sui materiali, che vengono utilizzati in ogni attività, compresa la realizzazione di dispositivi e sistemi che, a loro volta, interessano

trasversalmente svariati settori (ad esempio sensori, catalizzatori, micromacchine e microsistemi elettromeccanici).

## 5.2 Proprieta' fisiche dei nanomateriali

Sono poche le proprietà dei materiali che non dipendono, in qualche misura, dalla superficie. Dal punto di vista termodinamico, la superficie differisce dalla massa del materiale per essere caratterizzata da una maggiore energia libera. Per rendersi conto di ciò basta pensare alla diversa condizione di un atomo nella massa, completamente circondato da altri atomi ad esso legati, e a quella di un atomo in superficie, circondato solo parzialmente. L'asimmetria delle forze che agiscono sull' atomo in superficie ne determina un' attrazione verso l' interno e gli conferisce una maggiore energia potenziale. Spostare un atomo in superficie comporta perciò una spesa di energia. Il lavoro  $dW_s$  fatto per incrementare la superficie di un valore  $dA$  può essere espresso come

$$dW_s = - \gamma_s dA$$

in cui compare il termine  $\gamma_s$ , detto tensione superficiale, che rappresenta l'energia per unità di area che una superficie o una interfaccia possiede.

Normalmente per un metallo la struttura solida è il risultato della solidificazione, avvenuta per nucleazione ed accrescimento. Ogni nucleo originario dà luogo ad un suo proprio cristallo, detto grano, separato dai grani contigui da un "bordo di grano" che è una zona ristretta di transizione in cui gli atomi si sistemano in modo da passare dalla disposizione che si ha dentro ad un grano a quella propria del grano contiguo, diversamente orientato. In un solido massivo anche millimetrico o submillimetrico, i grani possono contenere milioni o miliardi di atomi, di cui la maggior parte si trova all'interno dei grani stessi, e sono quindi poco influenzati dall'interfaccia tra grani. Questa interfaccia (bordo grano) ha proprietà diverse da quelle della massa del materiale, ma rappresenta solo l'1% circa del volume di un pezzo di materiale policristallino usuale e ha quindi un'influenza limitata sulle proprietà del pezzo nel suo insieme.

Quando la dimensione del corpo scende sotto al limite dei 100 nanometri la percentuale di atomi di superficie rispetto al numero totale di atomi diviene via via più significa-

tiva fino a predominare su quella degli atomi interni quando la dimensione è assai prossima al nanometro. Quando le dimensioni del solido divengono veramente piccole le proprietà del materiale cambiano in quanto mutano in quelle proprie di una collettività di atomi di superficie.

### 5.2.1 Effetto della natura della superficie

Al diminuire della dimensione dei grani, non solo il comportamento degli atomi superficiali prevale rispetto a quelle all' interno dei grani, ma anche cambiano le proprietà della superficie stessa. Le proprietà degli atomi di superficie sono profondamente diverse da quelle degli atomi interni per ragioni principalmente legate all'insaturazione del loro numero di coordinazione. Essi, a seconda che si trovino su un piano basale, su uno spigolo o in un vertice del cristallo risulteranno circondati da un numero di atomi che risulta rispettivamente di poco o di molto inferiore al numero di coordinazione degli atomi interni. Essere coordinativamente insaturo comporta il fatto di possedere una maggiore energia e quindi una maggiore reattività chimica, e anche di avere proprietà chimico-fisiche totalmente diverse. Infatti gli atomi "affacciati" all'esterno dell'edificio cristallino possiedono una maggiore libertà vibrazionale, la quale comporta nuovi valori per le funzioni termodinamiche quali energia interna, entropia, energia libera, e un diverso comportamento fisico, in quanto variano per esempio la polarizzabilità elettrica, la capacità termica, la conducibilità termica, il comportamento magnetico. In un materiale tradizionale il numero di atomi all' interno prevale in maniera notevole rispetto a quello degli atomi interni, perciò macroscopicamente la loro maggiore reattività non viene sentita. Fanno eccezione solo alcune proprietà strettamente superficiali quali la catalisi eterogenea e la riflessione di un' onda elettromagnetica, essendo in questi fenomeni coinvolta esclusivamente la superficie del corpo.

E' noto che la natura della superficie di una polvere grossolana è profondamente diversa da quella di una polvere di finissima granulometria. Questo fatto è alla base del principio di funzionamento dei catalizzatori eterogenei. Polveri iperfini di metalli utilizzabili come catalizzatori eterogenei (es. Pd, Pt, Rh) possiedono una attività, una selettività ed

una specificità totalmente diversa da quella degli stessi metalli quando impiegati allo stato micrometrico. In altre parole, lo stesso tipo di metallo è in grado di favorire meccanismi cinetici differenti a seconda della sua dimensione. L'attività catalitica non aumenta linearmente al diminuire della dimensione dei cristalli, ma segue un andamento non-lineare noto come "effetto supercatalitico". Ciò è dovuto alla diversa attività dei siti catalitici costituiti dagli atomi ai vertici ed agli spigoli rispetto a quella degli atomi appartenenti alle superficie basali del cristallo. Al diminuire delle dimensioni della polvere, predomina il comportamento degli atomi ai vertici e agli spigoli, quindi la differenza in termini di selettività e specificità è legata alla maggiore accessibilità di questi siti a molecole ingombranti stericamente.

### **5.2.2 Effetto della dimensione quantica.**

Le nuove proprietà dei materiali nanostrutturati hanno origine non soltanto da effetti di superficie, ma anche da comportamenti anomali dovuti alla confrontabilità delle dimensioni delle particelle con valori di lunghezza critici di fenomeni fisici (es. cammino libero medio degli elettroni, lunghezza d'onda della luce, lunghezza di coerenza di un superconduttore, lunghezza d'onda dell'elettrone al livello di Fermi, profondità di penetrazione di London, ecc.). Questo secondo tipo di effetto viene denominato effetto della dimensione quantica. In una nanoparticella metallica, ad esempio, gli elettroni risultano confinati dalle pareti del solido in una regione dello spazio la cui dimensione è confrontabile con la lunghezza d'onda a loro associata. Tale situazione è analoga a quella che si realizza negli atomi, in cui è il campo potenziale del nucleo a costringere gli elettroni a muoversi in uno spazio estremamente ridotto. Come negli atomi, nelle nanoparticelle metalliche il confinamento determina una quantizzazione degli stati degli elettroni e delle loro energie. La quantizzazione degli stati dell'elettrone è verificabile spettroscopicamente, infatti in questi sistemi si presentano spettri di assorbimento e di emissione del tutto analoghi a quelli atomici. Tali sistemi vengono pertanto definiti "atomi artificiali" in quanto formalmente analoghi ad atomi ad altissimo peso atomico.

Scendendo al di sotto di certe dimensioni il comportamento dei materiali assume risvolti tipici della fisica quantistica, così ad esempio un "filo" conduttore del diametro di un nanometro non seguirà più le comuni leggi di elettrodinamica, bensì quelle di un elettrone all'interno di un orbitale. Le conseguenze sono da un lato la necessità di studi teorici e sperimentali estremamente complessi per capire quello che succede e prevedere il comportamento dei nuovi prodotti, dall'altro lo schiudersi di nuove e spesso inattese potenzialità, come la prospettiva di realizzare computer quantistici dalle prestazioni irraggiungibili con le tecnologie attuali.

### **5.3 Proprietà dei metalli nanostrutturati [1]**

Le proprietà dei materiali sono determinate dal tipo di legame che si instaura tra gli atomi e dalla loro microstruttura. I metalli hanno trovato enorme applicazione grazie alle loro proprietà. I metalli sono buoni conduttori termici ed elettrici in quanto il legame metallico è caratterizzato dalla presenza di una banda di conduzione non completamente riempita. Gli elettroni vicino alla banda di conduzione sono facilmente eccitabili, per ciò fino ad un certo valore di temperatura, il calore specifico dei metalli cresce con la temperatura. Il loro numero di primi vicini è elevato, quindi le strutture metalliche sono compatte, con alta resistenza, elasticità, tenacità, e deformabilità anche a temperature medio-alte.

Ancora maggior impiego hanno trovato le leghe metalliche, il cui comportamento è legato soprattutto alla loro microstruttura e ai difetti presenti.

Si comprende quindi come poter controllare la struttura dei metalli a livello quasi atomico offra la possibilità di ottenere proprietà meccaniche più elevate, e inoltre di incrementare le proprietà magnetiche.

#### **5.3.1 Proprietà meccaniche dei metalli nanostrutturati**

La possibilità di aumentare le proprietà meccaniche dei metalli diminuendone la dimensione del grano cristallino è stata studiata a partire dal 1900 e verificata dal comportamento delle leghe alluminio-rame trattate termicamente da Guiner e Preston nel 1938. Le loro particolari proprietà sono legate alla presenza di cluster di atomi di rame che evolvono

verso precipitati coerenti  $\theta^I$  (di spessore di 10 nm e diametro di 100 nm) e semicoerenti  $\theta^{II}$  di dimensioni sempre maggiori. Anche la resistenza a trazione può essere aumentata se si usano materiali sottoforma di fili, fibre o monocristalli. Partendo da polveri nanometriche compattate si è ottenuto col ferro puro una resistenza a trazione confrontabile con quella dei migliori acciai legati.

### ***Durezza e resistenza***

Per grani di dimensione maggiore di 100 nm vale l'equazione empirica di Hall Petch, sia per lo snervamento ( $\sigma_{sn}$ ) che per la durezza ( $H$ )

$$\sigma_{sn} = \sigma_i + kd^{1/2} \qquad H = H_i + kd^{1/2}$$

dove  $\sigma_i$  è lo sforzo di attrito che si oppone al moto delle dislocazioni e  $d$  è il diametro del grano. Questa formula rende conto dell'accumulo di dislocazioni al bordo di grano e del fatto che lo snervamento aumenta al diminuire di  $d$  in quanto è più difficile che un grano piccolo diventi sorgente di dislocazioni. Si è osservato però che con  $d < 20$  nm l'andamento si inverte. Questo è stato osservato anche in strati elettrodeposti nanocristallini e nei film nanostrutturati, nei quali si verifica un aumento dello sforzo di snervamento al diminuire dello spessore del film. Questo comportamento è dovuto al fatto che a questi livelli le dislocazioni non possono più regolare le deformazioni.

### ***Duttilità e tenacità***

Negli acciai si è trovato che quando i grani hanno dimensioni  $d < 30$  nm, si verifica un comportamento fragile a trazione ed un abbassamento della temperatura di transizione duttile-fragile. Questo però può essere dovuto alla porosità presente in metalli da polveri, dato che invece a compressione si è trovata una maggiore duttilità, dovuta probabilmente alla formazione di bande di taglio. Il comportamento plastico diventa perfetto, cioè non si verifica alcun incrudimento. Se si utilizzano compositi si può anche migliorare il comportamento ad usura diminuendo la grana, ciò è stato fatto con compositi WC/Co, senza riscontrare cadute di tenacità.

Si sono ottenute leghe di Al, Mg, Ni ad elevata resistenza e mantenendo un minimo di duttilità con una matrice amorfa contenente nanocristalliti.

### *Superplasticità*

La superplasticità è la possibilità di ottenere allungamenti dal 100% al 1000%. In leghe Zn-Al e con l' eutettico Pb-Sn si è ottenuto un aumento di velocità di scorrimento viscoso nel creep secondario e una diminuzione della temperatura alla quale si presenta la superplasticità (comunque a  $T > 0,5 T_f$ ).

### **5.3.2 Metalli ferromagnetici nanostrutturati**

Al diminuire di  $d$ , dimensione di grani, la forza coercitiva aumenta fino ad un massimo, quando  $d$  eguaglia lo spessore della parete di dominio  $\delta$ , per poi scendere.  $\delta$  equivale alla spaziatura delle dislocazioni parziali in meccanica.

### *Magneti dolci*

Le prime leghe magnetiche dolci nanostrutturate prodotte sono state leghe FeSiBNbCu amorfe. Esse presentano basse perdite energetiche, buone prestazioni alle alte frequenze e induzione a saturazione abbastanza elevata (1.2 T). Prestazioni ancora migliori presentano le leghe FeZrB con particelle monodominio di ferro cristallino in matrice amorfa. Entrambe sono però fragili.

### *Magneti permanenti*

Per ottenere un aumento apprezzabile di magnetizzazione le particelle devono avere dimensioni paragonabili allo spessore della parete di dominio  $\delta$ , che equivale a circa 200 nm per Ni e 3 nm per magneti ad alta forza coercitiva come  $Nd_2Fe_{14}B$ .

### *Magnetoresistenza gigante*

Multistrati nanometrici di materiale ferromagnetico (Fe o Co) e materiale conduttivo (Cu o Ag) diminuiscono la loro resistenza quando sono sottoposti ad un campo magnetico, perché viene rimosso il vincolo del campo magnetico locale, che si chiudeva fra gli strati causando un ostacolo al moto degli elettroni. Un effetto analogo si è osservato per materiali con granuli ferromagnetici monodominio, di tipo nanocristallino ed

equiassico. Si ottengono così sensori di campo magnetico migliori dei sensori magnetoresistivi normali o di quelli ad effetto Hall.

#### 5.4 Le nanopolveri

I materiali nanostrutturati possono venir prodotti sotto forma di film o di polveri nanometriche. Queste ultime a loro volta possono essere disperse in altri materiali o assemblate, compattandole per ottenere manufatti, come si vede dalla figura 1.2

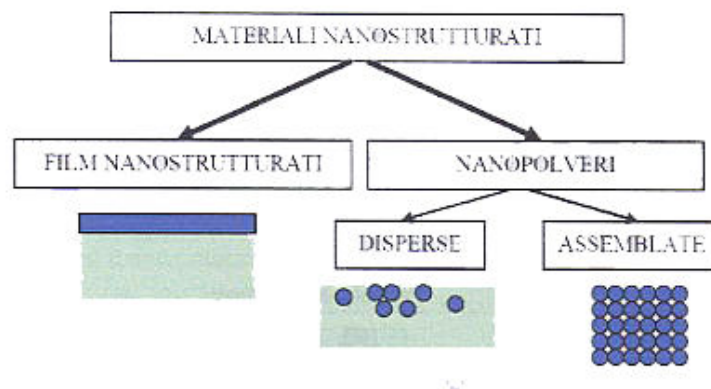


Fig 5.1 materiali nanostrutturati

Le particelle nanometriche di metalli nobili hanno attirato considerevole interesse in molti campi della scienza dei materiali a causa delle loro inusuali proprietà catalitiche fisico-chimiche e delle loro potenziali applicazioni nella microelettronica e nelle apparecchiature ottiche, elettroniche e magnetiche.

I metodi attualmente impiegati per la creazione di nanoparticelle sono: crescita epitassiale con fascio molecolare, deposizione chimica di vapore, riduzione con radiazione ionizzante, decomposizione termica in solventi organici, riduzione chimica con o senza polimeri stabilizzanti.

In alcuni settori sono già utilizzate, in altri si prospetta il loro impiego tra breve. Alcuni esempi:

- Additivi per polimeri. Disperdendo nanoparticelle all' interno di matrici polimeriche è possibile variarne le proprietà meccaniche, termiche, elettriche e di permeabilità ai gas. Le applicazioni vanno dal packaging alle pavimentazioni in vinile, (si producono già pavi-



mentazioni con un rivestimento a base di nanoparticelle che le rende particolarmente resistenti ai graffi e dà un aspetto lucente), dal settore automobilistico al settore sportivo (su sci e snowboard si fanno rivestimenti di pochi atomi di spessore che aderiscono meglio delle normali cere e sono idrorepellenti, in modo da impedire la formazione di ghiaccio e permettere un maggior controllo dello sci).

- Stampanti e copiatrici. Nel 2003 è uscita una stampante che disperde grandi quantità di nanoparticelle nell' inchiostro per ottenere colori più brillanti e più numerosi, maggiore velocità e risoluzione di stampa.
- Tinte per l' industria dell' abbigliamento.
- Cosmetici. Si usano nanoparticelle per creme da viso e per balsami. La loro dimensione consente di controllare la loro profondità di assorbimento. I pigmenti a base di nanopolveri presentano un'alta capacità di assorbimento di raggi ultravioletti che li rende vantaggiosi nelle creme protettive solari. Tenendo conto delle dimensioni del mercato della cosmetica, gli impieghi di nanopolveri in questo settore appare particolarmente interessante.
- Farmaceutici. Si è prodotta una lozione di estrogeni assorbibile per via cutanea per ridurre i sintomi della menopausa. Un' altra crema nanocristallina è disponibile per proteggere dall' antrace e da agenti chimici. Sono in studio nanocristalli con particolari proprietà fisiche, magnetiche e fluorescenti per "pedinare" le molecole e le cellule, e capire come interagiscono le cellule, le proteine e altri agenti biologici. Inoltre si pensa a come incorporare le medicine in nanocristalli facilmente solubili nel corpo umano, per accelerarne gli effetti.
- Paste abrasive. Le paste basate su nanoparticelle risultano vantaggiose per levigare superfici che richiedono una rigorosa planarità ed una finitura di altissima qualità (esempio: le fette di silicio utilizzate dall'industria elettronica, i dischi rigidi per computer, le testine magnetiche). La domanda, sempre in aumento, di finiture di qualità e l'abbassamento prevedibile dei costi delle nanopolveri fanno prevedere una forte crescita dei loro impiego negli abrasivi.
- Utensili in "metalli duri". Compositi cobalto metallico-carburo di tungsteno sono utilizzati da molto tempo nella fabbricazione di utensili per le lavorazioni meccaniche. Se i

pezzi in “metalli duri” sono prodotti da nanopolveri, si inibisce la formazione di microdifetti, precursori di fenomeni di frattura. Così a parità di altre condizioni il materiale nanostrutturato presenta, rispetto al materiale convenzionale, una resistenza all'abrasione pari a circa il doppio ed una durezza superiore di 25%.

- Manufatti ceramici nanostrutturati. Pur mantenendo la durezza, la resistenza alle temperature elevate, l'ottimo comportamento all'attrito e all'usura, questi manufatti sono meno fragili e presentano anche una certa duttilità. Queste caratteristiche facilitano la fabbricazione migliorando sostanzialmente i rendimenti, con riduzione degli scarti ed eliminando i lavori di finitura, con la conseguente riduzione dei costi e dei tempi di lavorazione. Ad esempio, i tempi di lavorazione di manufatti di allumina si riducono da circa 10 ore con le polveri normali a 20 minuti con le nanopolveri.
- Nanocompositi polimerici: sono costituiti da una dispersione omogenea di particelle nanometriche, principalmente metalli e silicati, all'interno di una matrice polimerica. Rispetto ai compositi di tipo convenzionale, i nanocompositi richiedono solo una piccola aggiunta di materiale inorganico (inferiore al 5%), presentano caratteristiche meccaniche, termiche e di lavorabilità nettamente migliori nonché un'inflammabilità dal 60/80% più bassa di quella di un polimero puro. I nanocompositi flessibili, di grande interesse per il packaging alimentare, hanno proprietà di barriera fino a 5/15 volte maggiore di quella dei polimeri convenzionali.
- Materiali nanostrutturati biocompatibili possono essere utilizzati come manufatti o sotto forma di film sottili che ricoprendo la superficie di un certo manufatto, lo rendono compatibile con le condizioni del corpo umano in cui deve operare. La possibilità offerta dalle nanotecnologie di modificare le proprietà dei materiali apre dunque nuove frontiere consentendo di realizzare impianti in vivo altrimenti impraticabili.

## 5.6 Produzione elettrochimica di polveri fini

Per più di 70 anni l'elettrochimica è stata utilizzata per produrre industrialmente polveri metalliche.

Le polveri metalliche ottenute per via elettrochimica sono normalmente di dimensione superiore al  $\mu\text{m}$ . Negli ultimi vent'anni si sono cercate vie per ridurre la dimensione delle polveri elettrodeposte. Nel presente capitolo verranno chiariti gli accorgimenti necessari per affinare la grana delle polveri ottenute per via elettrochimica, e verranno riportati esempi di lavori in questo ambito.

### 5.6.1 Teoria sulla elettrocristallizzazione

Anche se la produzione di polveri per elettrodeposizione è un processo industriale realizzato da più di cento anni, le conoscenze di base sugli stadi iniziali della cristallizzazione durante l'elettrodeposizione sono molto più recenti. Il fenomeno è infatti alquanto complicato: nella elettrocristallizzazione il passaggio che condiziona tutto il processo è il trasferimento di carica a ioni che sono sempre solvatati e che avviene in un campo elettrico molto elevato, esistente all'interfaccia elettrodo-soluzione, e in presenza di ioni o molecole adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo.

Il parametro più adatto a correlare le condizioni di elettrodeposizione con la morfologia del materiale depositato è la sovratensione. Anche questo è un parametro complesso, perché il suo valore globale è in realtà la somma di vari termini: la sovratensione relativa al trasferimento di carica, alla diffusione, alla reazione e alla cristallizzazione. Questo ultimo termine, che evidentemente è quello più importante, è difficilmente misurabile, ed è spesso ricavato per differenza tra la sovratensione totale (determinabile sperimentalmente) e la somma degli altri tre componenti. Bisogna inoltre tenere conto del fatto che queste tre sovratensioni possono influenzare sia la densità di corrente locale, che la velocità con cui gli atomi diffondono alla superficie del cristallo prima di essere incorporati nel reticolo. Come nella cristallizzazione classica, anche nella elettrodeposizione il nuovo solido si può sviluppare solo se i nuclei raggiungono una dimensione minima critica, e proprio questa può essere correlata alla sovratensione. Il diametro critico dei cluster per una crescita bidimensionale, 2D, (ovvero per la formazione di un nuovo piano sulla superficie di un cristallo perfetto) è proporzionale a  $1/\eta^2$ , mentre quello dei cluster tridimensionali, 3D, (ovvero per la formazione di un nuovo cristallo) è

proporzionale a  $1/\eta^3$ , dove  $\eta$  è la sovratensione in valore assoluto. Le velocità di nucleazione, ovvero la probabilità che si formi un nucleo stabile, per 2D e 3D è proporzionale rispettivamente a  $\exp(-A/\eta kT)$  e a  $\exp(-B/\eta^2 kT)$  dove "A" e "B" sono costanti, "k" la costante di Boltzmann e "T" la temperatura assoluta. Si arriva così alla conclusione che con l'aumentare della sovratensione diminuisce la dimensione media delle polveri e aumenta la velocità di nucleazione.

In base a queste considerazioni, per aumentare la sovratensione e quindi favorire la elettrodeposizione di polveri fini, si possono seguire le seguenti strategie:

- l'impiego di inibitori, cioè di sostanze che, presenti alla superficie dell' elettrodo, adsorbite chimicamente o fisicamente, rendono difficile la deposizione, senza impedirla completamente;
- ottenere la deposizione ad elevata densità di corrente, quindi con elevate velocità di deposizione; ciò porta ad un aumento della sovratensione di diffusione;
- operare con bassa concentrazione dell'elettrolita; anche questo porta ad un aumento della sovratensione di diffusione;
- usare elettrodi costituiti da materiali che comportano un aumento della sovratensione di deposizione;
- ottenere la deposizione con correnti pulsate, che possono quindi raggiungere densità di corrente molto elevate, essendo gli impulsi di durata brevissima (dell'ordine dei millisecondi). Anche questo porta alla formazione di un gran numero di nanocluster.

Queste tecniche sono state usate in questi ultimi venti anni per promuovere l'elettrodeposizione di polveri di diversi metalli e leghe, con diametri che difficilmente sono inferiori al micrometro. Per diminuire tali diametri vengono a volte introdotti nella soluzione inibitori organici ed inorganici. E' stato ampiamente studiato come variano la composizione, la dimensione dei grani, la morfologia e la struttura cristallina delle polveri depositate al variare della densità di corrente, della differenza di potenziale,

della temperatura, del materiale usato come catodo e del tempo di deposizione. Tra le polveri che sono state studiate ci sono anche polveri a base di rame, argento, nickel, ferro, cobalto e leghe di questi elementi.

### 5.6.2 Elettrodeposizione di polveri fini

Di seguito viene fatto cenno ai maggiori lavori realizzati in questi anni nella produzione di polveri fini di rame, argento, nickel, cobalto per via elettrochimica.

#### *Polveri fini di rame*

Pavlovic et al [1] hanno dimostrato che la dimensione delle polveri di rame ottenute per elettrodeposizione a partire da bagni acidi al solfato diminuisce all'aumentare della densità di corrente, al diminuire della concentrazione di ioni metallici nell'elettrolita, al diminuire della temperatura del bagno, e al diminuire degli intervalli di scuotimento dell'elettrodo. Risultati, questi, confermati da altri studi [2-3] che raccomandano inoltre l'utilizzo di catodo rotante per la produzione di polveri di rame. Ad alte densità di corrente si innescano però più facilmente reazioni secondarie, in particolare si può avere l'evoluzione di idrogeno. Tale reazione porta ad un consistente aumento del consumo energetico per la produzione di polveri di rame, e quindi una diminuzione della resa del processo. Per questo motivo è opportuno utilizzare materiali con alta sovratensione di idrogeno, come ad esempio l'acciaio AISI 304 [4-7]. Numerosi studi hanno infine testato l'influenza di elettrodeposizioni pulsate sulla dimensione delle polveri di rame [8-10].

#### *Polveri fini di argento*

Per la produzione di polveri d'argento per via elettrochimica si può partire da bagni alcalini contenenti sali del metallo quali nitrati solfati cloruri, bromuri o ioduri. Le polveri ottenute hanno generalmente struttura dendritica. Si raccomanda l'utilizzo di deposizione pulsata per evitare l'agglomerazione delle dendriti.

#### *Polveri fini di nickel*

Per la produzione di polveri di nickel si può partire da elettroliti a base di solfato di nickel, nickel cloruro, nickel ioduro, nitrato di nickel, o nickel acetato. Il tipo di anione influenza molto poco le dimensioni e le proprietà della polvere ottenuta [11]. E'

stato dimostrato [12] che utilizzando correnti pulsate la dimensione delle particelle diminuisce all'aumentare della frequenza di pulsazione. Per quanto riguarda la deposizione di leghe Ni-Co si è notato che ad alte densità di corrente Ni e Co vengono depositate ad una densità di corrente sotto limite diffusivo così che la composizione della polvere in lega corrisponde esattamente alla proporzione della concentrazione di sali nell'elettrolita.

#### *Polveri fini di cobalto*

Per l'elettrodeposizione di polveri di cobalto si utilizzano bagni al cloruro o al solfato. Da soluzioni diluite si sono ottenute polveri fini (0.5  $\mu\text{m}$ ) a struttura hcp. Ricordiamo che è stato verificato che la struttura stabile del cobalto a T ambiente passa da hcp a cfc se il grano è molto piccolo.

#### *Polveri fini di ferro*

Per depositare polveri di ferro si deve usare un bagno tamponato di solfato o di cloruro, a pH 2-3. Se la densità di corrente e la concentrazione di ioni ferro sono basse e il pH è alto (pH = 3), si ottengono strutture dendritiche; all'aumentare della densità di corrente e della concentrazione si passa ad accrescimento sfaccettato e poi ellittico (questo ultimo è favorito da un pH basso e da una bassa temperatura del bagno). Per diminuire la dimensione delle polveri e stabilizzarle si possono aggiungere inibitori organici.

In tutti i lavori appena riportati non si è mai giunti ad un tale affinamento della grana tale da ottenere polveri nanostrutturate.

L'unico caso riportato in letteratura [13-15] di produzione di nanopolveri metalliche per via elettrochimica riguarda un metodo nel quale viene utilizzato un substrato di alluminio che viene anodizzato in modo che si formi sulla sua superficie uno strato di ossido poroso, con porosità nanometrica. Successivamente i pori vengono riempiti dal metallo per elettrodeposizione. La polvere metallica viene infine recuperata attraverso la dissoluzione dello strato di ossido con idrossido di sodio. Questa tecnica permette l'ottenimento di polveri iperfini ma presenta due gravi inconvenienti: ha una produttività molto bassa (circa 10 mg di polvere per  $\text{dm}^2$  di alluminio) e inoltre è realizzabile solo se si riesce a dissolvere selettivamente il film di ossido di alluminio e

non la polvere metallica. Inoltre il processo di dissoluzione è molto dispendioso e produce grandi sprechi.

### **5.6.3 Osservazioni**

L'orientamento generale per ridurre la grana cristallina delle polveri elettrodeposte è quello di utilizzare l'elettrodeposizione pulsata, per poter quindi sfruttare gli effetti benefici dell'alta densità di corrente.

Tuttavia non si giunge, attraverso la semplice elettrodeposizione pulsata, a polveri nanometrica. L'unico metodo attualmente noto per la produzione di nanopolveri per via elettrochimica risulta piuttosto complicato e costoso e quindi di difficile applicazione industriale. Nasce quindi l'esigenza di modificare i processi in modo da poter ottenere, con una tecnica semplice quale è quella elettrochimica, polveri nanostrutturate.

## **5.7 Applicazione degli ultrasuoni all'elettrodeposizione di metalli**

La deposizione di metalli sotto l'influenza degli ultrasuoni ha suscitato notevole interesse dal punto di vista applicativo, in quanto gli ultrasuoni sembrano apportare numerosi benefici all'elettrodeposizione convenzionale. La maggior parte degli studi in tal senso è stata svolta da un punto di vista industriale, in particolare per i metalli più utilizzati nell'elettrodeposizione, come zinco, cromo, rame e nickel.

Il beneficio principale dell'elettrodeposizione di metalli coadiuvata dagli ultrasuoni deriva dal fatto che il trasporto di massa alla superficie dell'elettrodo, facilitato dal flusso acustico e da fenomeni di cavitazione all'interno della soluzione, riesce ad attenuare gli effetti dannosi della polarizzazione per concentrazione. Ciò è dovuto essenzialmente alla riduzione dello spessore dello strato di diffusione in prossimità della superficie dell'elettrodo. Ulteriori benefici dell'elettrodeposizione sono correlati al miglioramento delle proprietà fisiche e meccaniche del metallo depositato.

Si è verificato un maggior spessore del ricoprimento, una sua maggior durezza, un'aumentata velocità ed efficienza di reazione, e una maggior adesione del deposito al supporto.

Gli ultrasuoni inoltre facilitano la continua pulizia e attivazione dell'elettrodo, rendendosi dunque particolarmente utili nel caso in cui si lavori con mezzi particolarmente sporcanti. Essi inoltre favoriscono il degasamento della soluzione, con conseguente aumento della velocità di deposizione, e diminuzione, in alcuni casi, di vapori tossici.

### 5.7.1 Generalità sugli ultrasuoni

Il suono è costituito da onde longitudinali che passando attraverso un mezzo generano cicli di compressione e rarefazione. Frequenze d'onda comprese tra 16Hz e 16KHZ caratterizzano le onde sonore udibili. A frequenze superiori si entra nel campo degli ultrasuoni. In particolare l'intervallo di frequenze immediatamente superiore all'udibile caratterizza i cosiddetti "ultrasuoni di potenza".

L'ultrasuono, come ogni onda sonora, si trasmette attraverso qualsiasi sostanza, solida, liquida o gassosa, che possieda proprietà elastiche. La vibrazione dell'emettitore di ultrasuoni viene comunicata alle molecole del mezzo, ognuna delle quali trasmette il movimento alla molecola adiacente prima di tornare alla propria posizione originaria. Le molecole del mezzo dunque vibrano attorno alla propria posizione d'equilibrio; inoltre si verifica una variazione di pressione: il valore della pressione si innalza nel punto in cui le molecole sono compresse, e raggiunge invece il valore minimo nel punto di maggior rarefazione.

Durante il ciclo di rarefazione la distanza media tra le molecole aumenta, mentre diminuisce durante la compressione. Se la pressione (negativa) supera un certo valore, durante la rarefazione la distanza tra le molecole può superare la distanza critica molecolare necessaria a mantenere il liquido intatto, e dunque si formeranno dei vuoti, ossia le bolle di cavitazione. Queste poi continueranno a crescere fintanto che la pressione negativa raggiunge il suo massimo. Nel successivo ciclo di compressione tuttavia le bolle dovranno contrarsi e alcune di esse collasseranno

L'implosione di una bolla è così veloce che è praticamente adiabatica e quindi, alla fine del collasso, il gas contenuto nella bolla è a temperature di circa 5000 K e si raggiungono pressioni fino a 2000 atm dentro la bolla stessa. Tale pressione è rilasciata



come onde d'urto. Le condizioni che si vengono a creare possono indurre reazioni chimiche nella fase gassosa calda, e ciò è stato utilizzato nella sonificazione di soluzioni organiche di composti metallo-carbonile. Il complesso organico si dissocia per termolisi e si formano nanoparticelle del metallo.

Oltre agli effetti chimici, ci sono anche effetti meccanici associati alle bolle di cavitazione. In seguito all'implosione, si propagano nel liquido le onde d'urto, che generano sforzi di taglio di elevata intensità. Questo causa un gradiente di energia e una forza perpendicolare alla superficie dell'emettitore di ultrasuoni. Si crea una corrente acustica che vicino all'emettitore raggiunge velocità di 40 cm/s e quindi si verifica un'efficiente agitazione della soluzione. Inoltre il collasso di una bolla vicino ad un solido è asimmetrico e ciò causa la nascita di un getto di liquido. Esso penetra nella bolla e colpisce la superficie del solido con una velocità maggiore di 100 m/s.

La pressione acustica teorica necessaria per provocare la cavitazione in acqua vale circa 1500 atm.

In pratica, la cavitazione avviene a valori molto inferiori (< 20 atm) e ciò è dovuto ai fattori che verranno ora analizzati.

### **5.7.2 Frequenza degli ultrasuoni**

La formazione di una bolla di cavitazione richiede un tempo finito. All'aumentare della frequenza degli ultrasuoni la quantità e l'intensità della cavitazione nel liquido diminuisce. Infatti maggiore è la frequenza e minore è il tempo nel quale avvengono la fase di compressione e quella di rarefazione. Per onde sonore ad alta frequenza il tempo richiesto per creare una bolla può essere più lungo di quello disponibile durante il ciclo di rarefazione. A 20 Hz ad esempio il ciclo di rarefazione dura 25  $\mu$ s, e il massimo di pressione si raggiunge dopo 12.5  $\mu$ s, mentre a 20 MHz il ciclo di rarefazione dura solo 0.025  $\mu$ s. Perciò all'aumentare della frequenza diventa sempre più difficile che si formino le bolle di cavitazione nel tempo a disposizione, e sarà necessaria un'intensità maggiore per raggiungere la decoesione del liquido in questi brevi intervalli di tempo. E' questo il motivo per cui in sonoelettrochimica si usano frequenze di 20-50 KHz. I 20 KHz sono

necessari per restare al di sopra della frequenza udibile ( 16 KHz ) in modo da non dover lavorare in presenza di rumore.

Per compensare questo effetto bisognerà quindi aumentare l' intensità sonora utilizzata. Per esempio, per produrre cavitazione in acqua a 400 KHz invece che a 10 KHz è necessaria una potenza 10 volte superiore. Si è scelto di operare con una frequenza di 20 KHz per poter utilizzare intensità basse, pur rimanendo al di sopra della soglia dell'udibile.

### 5.7.3 Temperatura

Aumentare la temperatura di reazione permette di ottenere la cavitazione a valori inferiori di intensità dell'onda sonora. Questo è dovuto alla diminuzione della tensione superficiale e della viscosità del liquido, e all'aumento della tensione di vapore che si ha scaldando il liquido, che comporta una degasificazione della superficie, come si vede dalla figura 3.3

Sfortunatamente però anche gli effetti dovuti al collasso delle bolle diventano più deboli. L'aumento della temperatura della soluzione ha inoltre come effetto negativo l'aumento delle dimensioni delle particelle dovuto ad una stabilità termodinamica che causa un accrescimento della grana.

### 5.7.4 Pressione esterna applicata

Alzare la pressione esterna  $P_h$  aumenta sia la soglia di cavitazione che gli effetti del collasso. Ciò avviene in quanto, se  $P_h - P_a > 0$ , le bolle di cavitazione non si possono formare. Ovviamente, un sufficiente aumento dell' intensità  $I$  del campo ultrasonoro applicato può produrre la cavitazione, anche ad alte sovrappressioni, data che produrrà valori maggiori di  $P_a$ , rendendo  $P_h - P_a < 0$ . Dato che la pressione all'interno della bolla al momento del collasso,  $P_m$ , è circa pari a  $P_h + P_a$ , aumentare il valore di  $P_h$  porterà ad un collasso più rapido e violento.

### 5.7.5 Intensità degli ultrasuoni

In generale un aumento dell'intensità provoca un aumento degli effetti sonochimici. Anche con alte frequenze, se l'intensità è sufficientemente elevata, si possono creare le bolle, e dato che sia il tempo di collasso che la temperatura che la pressione al collasso dipendono da  $P_m$ , il collasso della bolla sarà più violento. Comunque c'è un limite superiore all'intensità utilizzabile, dovuto al fatto che il raggio massimo della bolla dipende dall'ampiezza della pressione. Al crescere della  $P_A$  la bolla può essere così grossa che il tempo a disposizione per il suo collasso è insufficiente.

### 57.5 Metodi di generazione di ultrasuoni di potenza

La sorgente dell'energia vibrazionale è un trasduttore, progettato per convertire l'energia meccanica o elettrica in energia sonora ad alta frequenza. Esistono 4 tipi di trasduttori: a gas, a liquido, elettromeccanici e a magneti. Il trasduttore utilizzato nel metodo sonoelettrochimico studiato è di tipo elettromeccanico.

#### *Trasduttori elettromeccanici - piezoelettrici*

Uno dei metodi più diffusi per generare ultrasuoni deriva dallo sfruttamento delle proprietà piezoelettriche di alcuni cristalli, ad esempio quarzo.

Consideriamo una sezione sottile di uno di questi cristalli. Si possono verificare i due effetti seguenti:

- Effetto diretto: se viene applicata una pressione attraverso la superficie maggiore della sezione in ognuna delle due facce si genera una carica uguale in modulo ma opposta in segno. La polarità si inverte se viene applicata una tensione anziché una pressione
- Effetto indiretto: se ad una faccia viene applicata una carica, e all'altra ne viene applicata una uguale ed opposta, l'intera sezione del cristallo subirà una contrazione o un'espansione a seconda della polarità delle cariche applicate.

Così applicando rapidamente cariche di segno opposto a un materiale piezoelettrico vi si possono produrre fluttuazioni dimensionali. L'effetto può essere utilizzato per trasmettere vibrazioni ultrasoniche dalla sezione del cristallo attraverso qualsiasi mezzo.

Tuttavia non è possibile portare un dato cristallo piezoelettrico ad ogni frequenza. Il comportamento ottimale si ottiene alla naturale frequenza di risonanza del cristallo considerato, e questa dipende dalle dimensioni dello stesso.

Ci sono molti materiali piezoelettrici oltre al quarzo. I più usati nei trasduttori sono: titanato di bario, metaniobato di piombo, e il cristallo misto, zirconato titanato di piombo (PZT). Si tratta di composti ferroelettrici che cioè polarizzano spontaneamente e per i quali una deformazione meccanica provoca un cambiamento nella polarizzazione. Per la produzione dei ceramici piezoelettrici si parte sempre dalle polveri. Queste vengono miscelate con un legante, e sinterizzate a pressioni elevate e temperature attorno ai 1000°C, in modo da ottenere la forma desiderata. Normalmente gli elementi piezoelettrici vengono racchiusi tra dei blocchi metallici per proteggere il delicato materiale cristallino, e per preservarlo da un surriscaldamento. Solitamente si accoppiano due elementi in modo che il movimento meccanico totale si sommi anche se gli elementi hanno carica elettrica opposta così i blocchi metallici sono al potenziale di terra. Il trasduttore così costruito ha in genere dimensione lineare pari a metà della lunghezza d'onda (o multipli), e lavora in compressione.

#### *Sonda emittitrice di ultrasuoni*

Si tratta di una sonda che viene immersa direttamente nel bagno di reazione, al quale trasmette gli ultrasuoni attraverso la punta. L'intensità di sonificazione, e cioè la ampiezza della vibrazione della punta, può essere controllata variando la potenza in entrata al trasduttore, e anche variando la geometria della sonda stessa.

La geometria è determinante, in quanto l'ampiezza della vibrazione del piezoelettrico è in genere molto bassa e da sola non riuscirebbe a provocare la cavitazione. La sonda agisce quindi da amplificatore della vibrazione e la sua forma determina l'entità di tale amplificazione.

La sonda utilizzata in questo lavoro di tesi è del tipo a cono lineare. In una sonda a cono lineare, il fattore d'amplificazione è dato dal rapporto tra i diametri alle estremità, e il valore massimo di densità di potenza si ottiene alla punta della sonda.

La lunghezza della sonda è usualmente pari a metà della lunghezza d'onda degli ultrasuoni che essa genera, e questa dipende sia dalla frequenza degli ultrasuoni che dal materiale utilizzato. (Fig.5.1)

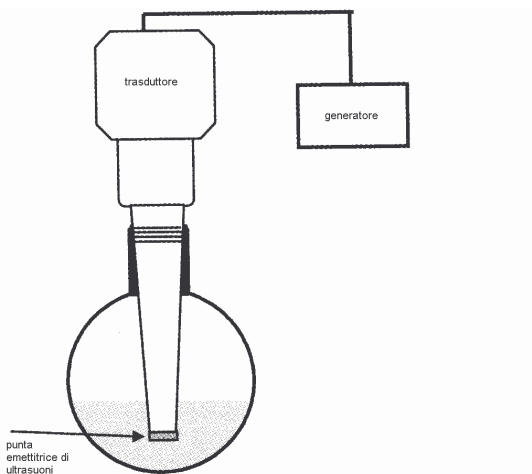


Fig.5.1 Sonda a cono lineare

### 5.7.6 Ultrasuoni e elettrodeposizione: la sonoelettrochimica

La sonoelettrochimica è l'applicazione degli ultrasuoni all'elettrochimica, che è a sua volta l'interconversione tra energia elettrica e chimica.

Gli ultrasuoni agiscono modificando alcuni parametri elettrochimici della cella di deposizione. Affinché in una cella elettrolitica si possa avere un flusso di corrente in grado di elettrodeporre un metallo, è necessario applicare un potenziale almeno uguale al suo potenziale reversibile. Il potenziale a cui inizia la deposizione del metallo può superare il suo potenziale reversibile di una quantità detta "sovrapotenziale", a causa di diversi fattori che ostacolano la scarica degli ioni metallici alla superficie.

Il problema principale deriva dal fatto che gli ioni devono essere trasportati dalla soluzione fino alla superficie dell'elettrodo prima di essere scaricati. Via via che si avvicina all'elettrodo ogni ione deve attraversare il cosiddetto strato diffusivo, spesso all'incirca 0.1 mm. Una volta entrato nello strato diffusivo lo ione perde le sue molecole solvatanti e viene assorbito nudo alla superficie metallica. Ovviamente più spesso è lo strato diffusivo, più tempo impiegherà lo ione ad attraversarlo, e dunque più lento sarà il

processo. E' chiaro quindi che l'assottigliamento di tale strato porterà ad un innalzamento della velocità di deposizione.

Il metodo più efficace per ridurre lo spessore dello strato diffusivo è agitare la soluzione. In particolare l'agitazione con ultrasuoni risulta essere la più efficace. L'applicazione di ultrasuoni fa diminuire lo spessore dello strato di diffusione e agevola la reazione all'elettrodo.

Dal punto di vista industriale è importante depositare in modo omogeneo più metallo possibile nel più breve tempo possibile. Per questo usualmente si usano elevate correnti. Tuttavia lavorando con alte velocità di scarica si ha una diminuzione di concentrazione di ioni al catodo, in quanto la velocità di diffusione degli ioni dalla soluzione alla superficie è più bassa della velocità di scarica all'elettrodo e quindi si potrebbero avere fenomeni di polarizzazione per concentrazione. Gli ultrasuoni aumentano il movimento degli ioni, minimizzando gli effetti di concentrazione, riducono la differenza di concentrazione vicino all'elettrodo, e quindi viene anche ridotta la resistenza di polarizzazione che contribuisce alla caduta ohmica di cella. Un altro problema insorge quando lo ione non solvatato, una volta raggiunta la superficie dell'elettrodo e trovato un sito adatto, si combina con un elettrone e si scarica. Nel caso che la molecola che si scarica sia gassosa è necessaria un'energia aggiuntiva per dislocarla dalla superficie dell'elettrodo (attivazione per polarizzazione).

Per tutti questi motivi il potenziale necessario per la deposizione di uno ione è maggiore del suo potenziale reversibile. In definitiva il potenziale da applicare è dato dal potenziale reversibile dello ione più il cosiddetto sovrapotenziale di elettrodo, derivato da diversi contributi: sovrapotenziale di concentrazione, di polarizzazione e caduta ohmica, necessaria per trasportare la corrente attraverso l'elettrolita.

Gli ultrasuoni agiscono riducendo ognuno dei suddetti contributi, con una conseguente diminuzione del potenziale di deposizione effettivo. Gli effetti degli ultrasuoni derivano principalmente dalla formazione e dal conseguente collasso di bolle di cavitazione all'interno della soluzione elettrolitica, e in particolare in prossimità dell'elettrodo. La propagazione di un'onda sonora in un liquido provoca l'oscillazione delle molecole. Durante il ciclo di compressione, la distanza tra le molecole diminuisce,

mentre durante la rarefazione aumenta. Se una pressione negativa sufficientemente elevata,  $P_c$ , viene applicata la distanza media tra le molecole può eccedere la distanza critica molecolare necessaria a mantenere il liquido intatto. In questo caso si formano vuoti o cavità- cioè appunto le bolle di cavitazione. La superficie dell'elettrodo provoca il collasso asimmetrico di tali bolle, provocando la formazione di un getto di liquido ad alta velocità, diretto verso la superficie. Questo getto è in grado di distruggere lo strato diffusivo in corrispondenza dell'elettrodo, favorendo il trasporto di materia, e dunque provocando un aumento della velocità di reazione (Fig.5.2).

L'utilizzo di ultrasuoni sembra inoltre favorire lo sgrassamento della superficie, migliorando quindi l'adesione tra metallo e ricoprimento, e riducendo l'utilizzo di solventi organici impiegati a tale scopo.

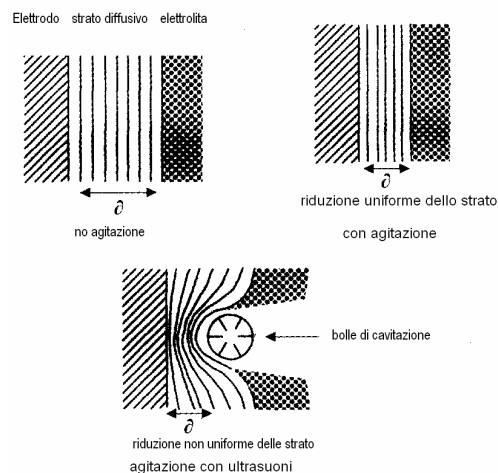


Fig.5.2 *Disturbo dello strato diffusivo.*

In definitiva gli effetti benefici degli ultrasuoni sul processo di elettrodeposizione sono:

- degassamento alla superficie dell'elettrodo
- distruzione dello strato diffusivo che riduce l'impovertimento locale di specie elettrolitiche
- miglior trasporto di massa degli ioni attraverso lo strato diffusivo
- pulizia continua e attivazione delle superfici dell'elettrodo.
- maggiori velocità di reazione
- minor tossicità delle soluzioni elettrochimiche

- minor utilizzo di additivi

Lo strato depositato risulta essere più spesso e più duro, meno poroso e più aderente al substrato. E' di seguito proposto l'esempio dell'elettrodeposizione di nickel, coadiuvata dagli ultrasuoni. L'effetto principale nei depositi di nickel è un consistente aumento di durezza. Sembra che esso sia dovuto sia a una diminuzione di porosità del ricoprimento che a un innalzamento di temperatura della soluzione in prossimità dell'elettrodo, a seguito del collasso delle bolle di cavitazione [12]. Come mostrato in Tab.4.1, l'aumento di durezza dipende dal tipo di soluzione usata [13].

<b>durezza dell'elettrodeposito di nickel (HV)</b>				
tipo di bagno	cloruri	Solfamati	watts	solfati
senza ultrasuoni	193	183	151	151
con ultrasuoni	305	353	317	407
aumento % durezza	58	93	110	170

Tab.5.1 Effetto dell'agitazione ultrasonica sulla durezza (\* composizione del bagno Watts : NiSO<sub>4</sub> (240gdm<sup>-3</sup>); NiCl<sub>2</sub> (45gdm<sup>-3</sup>); acido borico (30gdm<sup>-3</sup>))

Prove a diversa frequenza di ultrasuoni hanno dimostrato che mentre l'aumento di durezza si realizza sempre, l'ispessimento del ricoprimento avviene solo per certi valori di frequenza (Tab.5.2).

condizioni	no ultrasuoni	20KHz	20KHz	38KHz	500KHz	no ultrasuoni
		8 W	10 W	4 W	6 W	
spessore (µm)	73.5	90.0	94.3	166.0	116.9	83.1
durezza (HV)	79.9	167.3	124.1	166.1	151.7	96.3

Tab.4.2 Effetto della potenza e frequenza degli ultrasuoni sulla durezza e lo spessore del ricoprimento

Inoltre è stato provato che l'utilizzo degli ultrasuoni aumenta l'efficienza catodica anche per alti valori di densità di corrente, laddove l'elettrodeposizione in assenza di ultrasuoni presenta un'efficienza catodica molto ridotta.

## 5.8 La sonoelettrochimica a pulsione



### 5.8.1 Stato dell'arte

In questo paragrafo si descrive, inizialmente, il dispositivo brevettato ed utilizzato presso l'Université Libre di Bruxelles.

La sonoelettrochimica a pulsione si basa sull'uso combinato dell'elettodeposizione a corrente pulsata e degli impulsi di ultrasuoni ad alta intensità. Lo studio che è stato condotto si ispira prevalentemente a quanto studiato dal prof. Reisse presso l'Université Libre di Bruxelles e dal prof. Gedanken presso la Barllan University, per ottenere polveri di qualsiasi lega binaria od anche ternaria che possa essere elettrodeposta. Qui di seguito si vanno a descrivere il processo e gli strumenti brevettati nel 1994 dall'università belga (fig.5.3).

Gli ultrasuoni ad alta intensità, nell'apparato originariamente brevettato, sono generati da una sonda in titanio, dotata di due dischi ceramici piezoelettrici, ad una frequenza fondamentale di risonanza di circa 20 kHz. Tale sonda in titanio è immersa in una cella elettrochimica ed è usata come elettrodo di lavoro dell'apparato galvanostatico. La punta cilindrica in titanio è isolata, mediante una guaina in silicone, in modo da lasciare solo la superficie piatta inferiore in contatto con l'elettrolita.

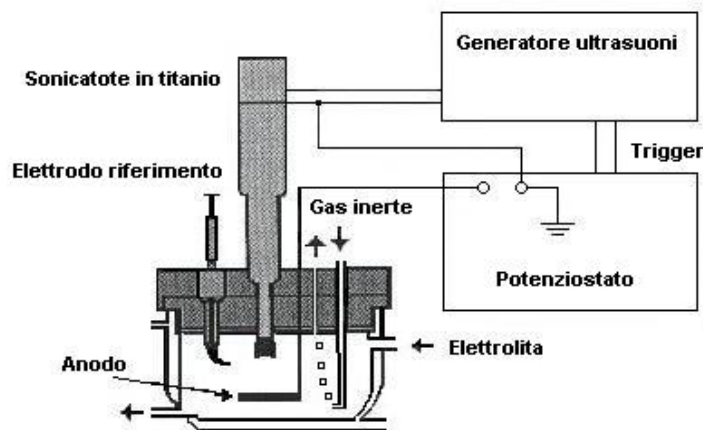


Fig. 5.3 Schema a blocchi dell'apparato brevettato da Reisse.

Un elettrodo di riferimento, il cui materiale è scelto in base alla composizione del deposito che si vuole realizzare, completa l'apparato elettrochimico. La cella è termostata per controllare la temperatura dell'elettrolita e l'elettrolita viene de-aerato facendo gorgogliare al suo interno un gas inerte come azoto ed argon. L'apparato, quando opera da potenziostato, genera degli impulsi di differenza di potenziale tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento, mentre, quando esso opera da galvanostato genera degli impulsi di densità di corrente tra l'elettrodo di lavoro e il contro elettrodo. In entrambi i casi, le ampiezze di corrente e di impulsi di tensione sono controllati mediante un oscilloscopio.

### 5.8.2 L'impianto da laboratorio

L'apparecchiatura utilizzata al dipartimento DIMEG (fig. 5.4) è anch'essa composta da una cella elettrolitica, nella quale viene introdotta una sonda di titanio, che funziona sia da catodo che da emettitore di ultrasuoni, ed un anodo, che invece è costituito da una rete di platino.

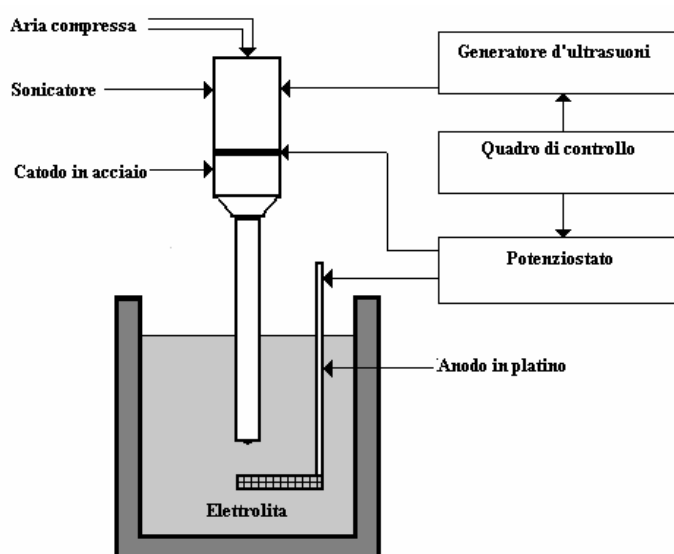


Fig. 5.4 Schema dell'impianto sonoelettrolitico utilizzato al DIMEG.

Questi elettrodi sono collegati mediante un potenziostato che consente di variare le correnti di lavoro fino ad un massimo di 1A. Il potenziostato può essere utilizzato sia in regime potenziostatico che in quello galvanostatico, per generare rispettivamente impulsi di tensione o di corrente, tra l'elettrodo ed il contro elettrodo, di durata compresa tra 1 ms e 1000 ms con un tempo di pausa variabile da 100 ms a 1000 ms. Il generatore di ultrasuoni è collegato al catodo e consente la produzione di ultrasuoni ad una frequenza di 20 kHz e di potenza variabile fino a un massimo di 150 W. La potenza degli ultrasuoni viene scelta in modo da essere al di sopra della soglia di cavitazione dell'elettrolita; la presenza di cavitazione viene verificata visivamente dalla presenza di una nuvola di bolle in prossimità della punta della sonda. La dimensione effettiva del catodo è quella che entra in contatto con la soluzione, e può essere facilmente variata, ricoprendo ed isolando di volta in volta una porzione diversa della superficie della sonda. Il generatore di ultrasuoni ed il potenziostato sono entrambi collegati a un quadro di controllo che temporizza la generazione degli impulsi elettrochimici e degli ultrasuoni, tra loro fuori fase. I tempi di interruzione sono dell'ordine delle centinaia di millisecondi e ciò consente di utilizzare una densità di corrente molto elevata. Dato che la sonda ultrasonica lavora ad intervalli di breve durata, può produrre ultrasuoni di potenza elevata senza un eccessivo riscaldamento. Tuttavia è stato realizzato un sistema di raffreddamento della sonda che sfrutta il flusso continuo di aria compressa sul piezoelettrico. A differenza dell'apparato belga precedentemente descritto, in questa apparecchiatura non si fa uso di un sistema esterno che controlli l'atmosfera della soluzione, né si utilizza un sistema che consenta il ricambio dell'elettrolita, perciò si opera con una soluzione areata, che per tutto il periodo della sonificazione rimane la stessa.

L'impulso elettrochimico ha una durata definita dal parametro  $T_{ON}$ , è presente poi un tempo dove la cella è inattiva, definito come  $T_{OFF}$ , che è a sua volta suddiviso in due periodi: un primo periodo di attività degli ultrasuoni,  $T_{US}$ , seguito da un periodo di pausa dell'intero sistema,  $T_P$  (fig.5.5).

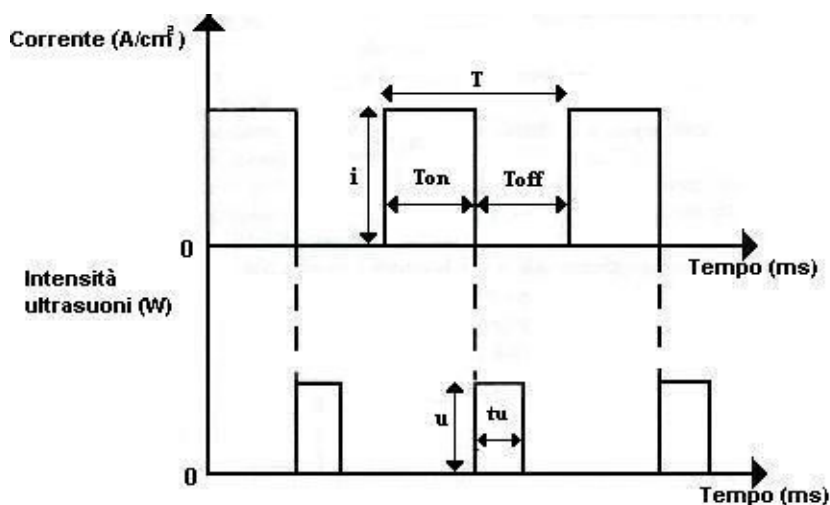


Fig. 5.5 Rappresentazione schematica degli impulsi elettrochimici e di ultrasuoni.

La durata del periodo  $T_{ON}$ , che può variare da 1 ms a 1000 ms, viene scelta in modo da essere inferiore al tempo di transizione  $\tau$  ottenuto dalla legge di diffusione di Fick, in regime non stazionario, tenendo conto della reazione elettrochimica in corso, della densità di corrente applicata, e dell'assenza di moti di convezione, in quanto, durante gli impulsi elettrochimici, non vengono generati gli ultrasuoni. Durante ciascun impulso elettrochimico, un gran numero di nuclei metallici si formano sulla superficie inferiore della sonda in titanio a contatto con l'elettrolita. Dopo questa fase viene imposto un periodo di riposo, il  $T_{OFF}$ , durante il quale non avvengono reazioni elettrochimiche sulla superficie dell'elettrodo di lavoro. Si può assumere, come parametro caratteristico della suddivisione del ciclo nelle varie fasi, il parametro  $X$ , definito come rapporto  $T_{ON} / (T_{ON} + T_{OFF})$  che viene generalmente scelto di valore compreso tra 0.33 e 0.5. Al termine di ogni impulso elettrochimico, ovvero all'inizio di ogni periodo di riposo  $T_{OFF}$ , dal temporizzatore viene inviato un segnale elettronico al generatore di ultrasuoni che attiva l'emissione della radiazione sonora ad una potenza di circa  $50 \text{ W/cm}^2$ . Il temporizzatore opera come interruttore di due circuiti, esso può chiudere il circuito che regola l'attività elettrochimica della cella, permettendo così alla corrente di passare tra i due elettrodi e realizzare, quindi, l'elettrodeposizione del metallo, oppure può chiudere il circuito che fa

funzionare il generatore di ultrasuoni, consentendo la liberazione della radiazione sonora nella soluzione. La potenza del generatore di ultrasuoni viene regolata in modo da raggiungere valori superiori alla soglia di cavitazione della soluzione elettrolitica, poichè, per intensità superiori a tale soglia, si può osservare chiaramente lo sviluppo di una grande quantità di bolle al di sotto della superficie inferiore della punta in titanio, le quali, implodendo, rilasciano una notevole energia d'urto che colpisce la punta del sonotrodo. Il collasso asimmetrico delle bolle di cavitazione provoca un getto di liquido perpendicolare alla superficie dell'elettrodo che rimuove i piccoli nuclei formati nell'intervallo  $T_{ON}$ , essi scendono nell'elettrolita, dove vengono quindi dispersi dalle elevate tensioni di taglio presenti. Contemporaneamente, a causa della intensa agitazione della soluzione prodotta dall'attività degli ultrasuoni, lo strato diffusivo, presente sulla superficie dell'elettrodo, viene rigenerato con una soluzione fresca di elettrolita e, quindi, ricca di ioni da depositare. La durata dell' impulso di ultrasuoni  $T_{US}$  viene scelta in modo da essere inferiore al periodo di inattività della cella,  $T_{OFF}$ , per permettere all' elettrodeposizione di avvenire in assenza di fenomeni convettivi; parte del  $T_{OFF}$  è impiegato per mantenere in pausa l'intero sistema. Infatti il flusso acustico prodotto dalla propagazione e dispersione degli ultrasuoni nell'elettrolita è responsabile della migrazione della nuvola di particelle nella soluzione elettrolitica. Il periodo di pausa  $T_P = T_{OFF} - T_{US}$ , riduce tale flusso acustico e permette la produzione delle nanopolveri, in quanto il sistema riesce a ripristinare la condizione di partenza prima del nuovo impulso elettrochimico.

Come già detto i nuclei, o meglio le nanopolveri, vengono disperse nell'elettrolita. Per i metalli più reattivi si può verificare una dissoluzione lenta delle polveri, ma l'assenza di ossigeno disciolto e l'elevato potenziale di scarica dell'idrogeno su questi materiali di solito limitano la velocità di dissoluzione a valori molto bassi. Terminato il processo di sonificazione le polveri sono successivamente separate dall'elettrolita attraverso ultrafiltrazione in atmosfera controllata. La tecnica ad impulsi è particolarmente adatta alla produzione di nanopolveri di metalli puri, di leghe, semiconduttori e polimeri. Si possono usare sia soluzioni acquose che inorganiche. Al variare del prodotto, i parametri possono essere adattati alla dimensione delle polveri desiderata. E' stato dimostrato che parametri quali il sovrapotenziale e la presenza di anioni nell'elettrolita influenzano il meccanismo di

accrescimento, la morfologia e le proprietà magnetiche del film depositato. L'ultrasuono, generalmente, aumenta la velocità di deposizione, come si ricava dalla voltammetria anodica, tranne nei casi di piccola distanza punta-elettrodo, dove l'ablazione gioca un ruolo dominante. In presenza di ultrasuoni la velocità di accrescimento aumenta notevolmente e si passa da un meccanismo complesso e irreversibile a uno semplice e reversibile, mentre il sovrapotenziale di nucleazione non viene modificato. Al posto di una nucleazione dipendente dal sovrapotenziale, quale quella che si riscontra in situazioni di silenzio, l'applicazione degli ultrasuoni favorisce una nucleazione più istantanea a tutti i sovrapotenziali. La possibilità di controllare le caratteristiche dello strato depositato mediante utilizzo di ultrasuoni è simile all'effetto, largamente studiato, dell'aggiunta di additivi organici ai bagni per la deposizione.

### **5.8.3 L'impianto pilota**

Il lavoro che è stato svolto presso la sezione ricerca e sviluppo della Pometon Spa si è basato sui risultati della ricerca di laboratorio sviluppati al Dipartimento di Innovazione Meccanica e Gestionale e all'Università di Coventry. Il primo passo per la realizzazione dell'impianto pilota è stato l'ideazione e la realizzazione della cella sonoelettrochimica. L'impianto elettrico presenta un amperaggio di circa 40-60 A. Il controllo del potenziale e dell'intensità di corrente è risultato essere più complesso ed importante rispetto al dispositivo utilizzato in laboratorio ed in particolar modo la difficoltà maggiore è consistita nell'interruzione dell'impulso di corrente in un tempo molto breve. Per l'intensità di corrente si è riusciti ad ottenere un valore minimo di circa 5 A, mentre per quanto riguarda l'impulso di corrente e l'impulso ultrasonico si sono ottenuti dei valori minimi rispettivamente di 200-300 ms (a seconda del tipo di soluzione presente) e di 200 ms; inoltre si è ottenuto un tempo di pausa minimo dell'impulso ultrasonico pari a 100 ms.

La cella elettrolitica (fig.5.6), avente forma cilindrica, è stata realizzata in plexiglas (polimetilmetacrilato), polimero resistente alla soluzione acida utilizzata per la sintesi delle nanopolveri metalliche.

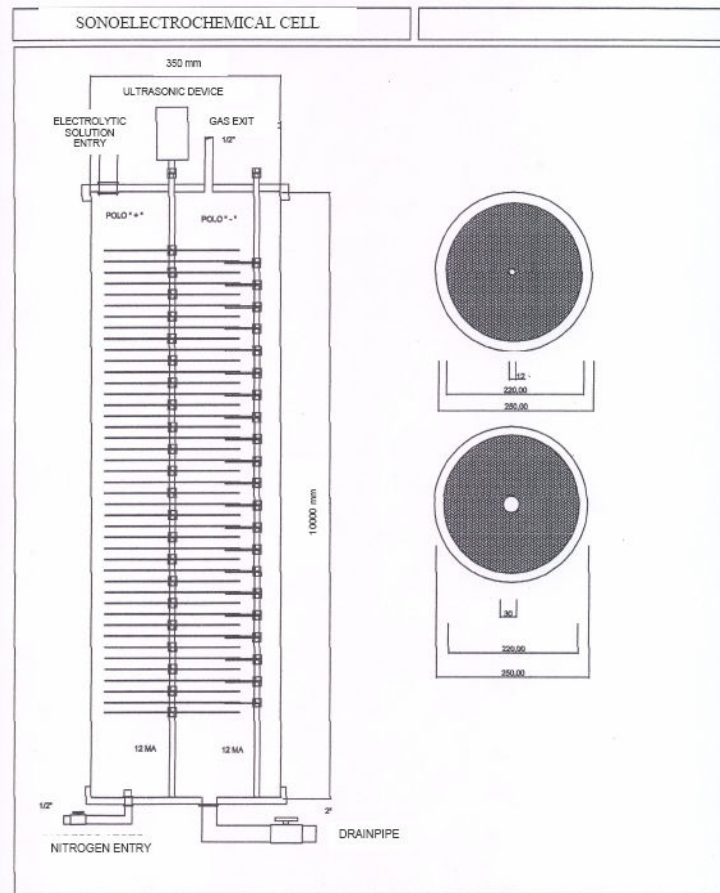


Fig.5.6 Schema della cella elettrolitica.

Tale cella è chiusa da un coperchio in PVC in modo da impedire la contaminazione della soluzione con materiale estraneo e presenta due ingressi e due uscite: un ingresso è stato pensato per un eventuale circuito di alimentazione per il rinnovamento della soluzione esausta, mentre l'altra entrata è stata realizzata per l'eventuale immissione in cella di gas (per esempio l'azoto) per la deossigenazione della soluzione nel caso in cui si abbia una particolare ossidazione della polvere metallica prodotta. L'uscita posta sul coperchio ha lo scopo di far uscire il gas che viene prodotto durante il processo sonoelettrochimico, invece l'uscita posta sul fondo della cella serve per lo scarico della soluzione e per un suo eventuale passaggio ad un sistema di filtrazione necessario per il recupero delle nanopolveri.

All'interno del contenitore è inserita una serie di dischi a rete, collegati elettricamente tra di loro, avente la funzione di catodo, ed a questa viene alternata una serie di dischi lisci,

anch'essi collegati elettricamente, che hanno la funzione di anodo. Questi elettrodi sono a loro volta collegati ad un potenziostato attraverso cui è possibile regolare le correnti di lavoro in un campo che va da circa 5 A a circa 80 A. La scelta della rete come catodo, quindi come luogo di deposizione della polvere metallica, è stata fatta per favorire il distacco della polvere stessa ad opera degli ultrasuoni e per aumentare l'area superficiale con un conseguente incremento della produttività. Le serie di dischi e tutto il materiale immerso in soluzione è in acciaio inossidabile AISI 316 per impedire la contaminazione della soluzione con materiale ferroso. I dischi a rete sono collegati al sonicatore mediante un tubo di sostegno in acciaio, a sua volta il sonicatore è collegato al generatore di ultrasuoni.

Nei primi test, in cui si sono utilizzati solamente due dischi, aventi funzione catodica ed anodica, non si è verificato il distacco del metallo depositato sulla rete, se non nelle zone con potenza ultrasonica maggiore. I due fattori che hanno determinato ciò sono l'eccessiva finezza di maglia della rete ed una potenza del sonotrodo insufficiente. La rete aveva una maglia di circa 60 micron e questa scelta iniziale non si è rivelata molto felice, poichè, essendosi verificata la formazione di bolle d'aria al di sotto delle reti, la mesh stretta bloccava la risalita di tali bolle, andando ad influenzare negativamente la propagazione delle onde ultrasonore in prossimità della rete stessa, per questo motivo nelle successive prove si è scelto di utilizzare una rete con una maglia più larga, circa 150 micron. La potenza del sonotrodo utilizzato è di circa 70 W ed essa si è rivelata insufficiente per il distacco del materiale, anche perchè si verifica una perdita di potenza, a cui si è cercato di ovviare mediante dei supporti di sostegno per la rete in modo da rendere il sistema catodico più rigido. Si sono, quindi, ripetuti i test con questa nuova configurazione, ma non si sono ottenuti evidenti miglioramenti, nonostante la perdita di potenza sia stata quasi annullata.

### **5.8.5 Nuovo sonicatore**

Si è giunti, quindi, alla conclusione che i risultati insoddisfacenti che si sono presentati sono dovuti essenzialmente alla bassa potenza messa a disposizione dal



sonotrodo, perciò si è deciso di modificare il sistema di sonicazione. Il nuovo sistema sonicatore (fig.5.7) è composto da un gruppo di quattro sonotrodi, ciascuno dei quali raggiunge una potenza massima di 200 W, che può essere aumentata, nel modo pulsato e per un breve periodo, a 300 W.

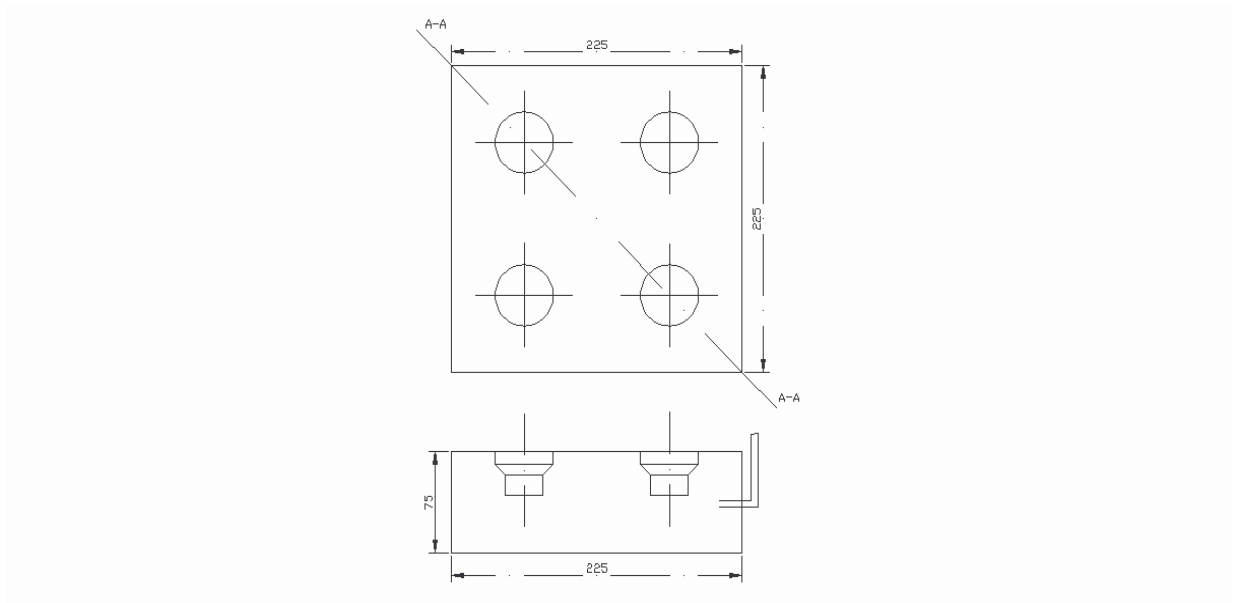


Fig.5.7 Schema del sonicatore a 4 trasduttori.

Tali sonotrodi sono collegati, attraverso la superficie che emette le onde ultrasonore, direttamente ad una scatola d'acciaio inossidabile AISI 316 a forma di parallelepipedo, a cui viene collegato un tubo di alimentazione sufficientemente lungo, in modo da disporre il sistema sonicatore alla base della cella elettrolitica. La nuova disposizione è stata studiata in modo da porre il sistema di reti al di sopra di questo equipaggiamento e, quindi, in modo tale che le onde ultrasoniche raggiungano perpendicolarmente le reti. Le prove effettuate hanno dimostrato che l'aumento della potenza del sonicatore ed il nuovo disegno del sistema favoriscono il distacco del metallo dalle reti, anche se esso non avviene in modo omogeneo e completo su tutta la superficie catodica, ma allo stesso tempo hanno presentato delle problematiche non indifferenti come l'eccessivo disturbo della propagazione delle onde ultrasonore, ad opera del flusso della soluzione all'interno della cella elettrochimica, che riduce l'efficacia degli ultrasuoni stessi, e, soprattutto, la rottura delle reti nel lungo periodo, a causa dell'elevata potenza degli ultrasuoni.

Dopo queste prime prove sperimentali di carattere valutativo, si è deciso di cambiare direzione ed intraprendere una nuova strada, mantenendo la stessa cella elettrolitica ed il medesimo sistema di sonicazione per limitare i costi e per sfruttare i risultati ottenuti precedentemente. Le differenze principali consistono nel posizionamento verticale del sistema di sonicazione all'interno della cella, mediante l'installazione di un supporto su cui va a poggiare il sonotrodo, e nella sostituzione delle reti metalliche con delle lastre piane in acciaio inox AISI 316. Tali lastre, che hanno forma quadrata delle medesime dimensioni del sonotrodo, sono lisce, per favorire l'azione degli ultrasuoni nel distacco del metallo, e presentano i bordi ripiegati per creare una struttura più rigida, in modo da ridurre la perdita di potenza degli ultrasuoni. La serie di lastre viene fissata sul tubo di alimentazione, che collega il generatore di ultrasuoni con il sonotrodo, in modo tale che esse risultino in parallelo, tra di loro e rispetto alla superficie del sonotrodo, per far sì che gli ultrasuoni giungano perpendicolarmente alla superficie su cui avviene la deposizione e ne migliorino, di conseguenza, l'efficacia. Anche in questo caso la scelta di far depositare il materiale su di una serie di lastre è fatta per avere una maggiore area superficiale ed aumentare la produttività.

#### **5.8.6 Il foil test**

Il passo successivo è stata l'effettuazione di una serie di test per valutare l'efficacia della sonicazione, perciò non è stata realizzata alcuna reazione elettrochimica, ma era presente esclusivamente l'azione del flusso ultrasonico. Tale test (fig.5.8) è stato realizzato con l'utilizzo di una sola lastra piana, ricoperta da un foglio di alluminio, immersa nella cella elettrolitica riempita d'acqua.

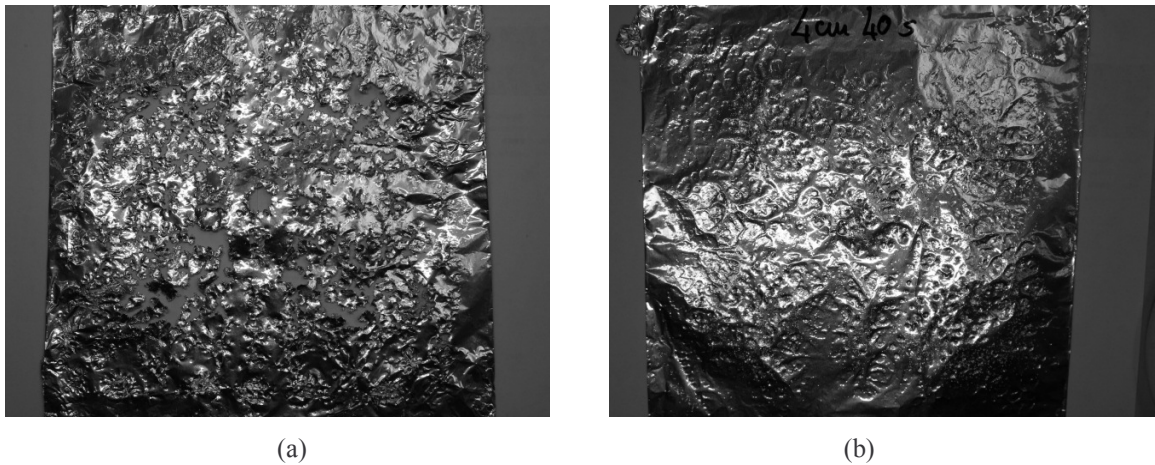


Fig.5.8 Immagine del “foil test” ad una distanza dalla superficie del sonificatore di 0.2 mm (a) e di 4 cm (b).

Il test è stato eseguito con la lastra in due diverse posizioni rispetto alla superficie del sonificatore: in posizione verticale, per determinare la miglior distanza dell' elettrodo dal sonificatore e la miglior distanza tra anodi e catodi, ed in posizione longitudinale, per determinare le migliori aree di rimozione delle nanoparticelle dalla superficie dell'elettrodo. In posizione verticale sono state effettuate delle prove a distanze dal sonificatore che vanno dai 2 mm ai 5 cm, mentre quelle in posizione longitudinale sono state eseguite ad una distanza fissa rispetto alla superficie del sonificatore, ciò che varia è la distanza dal bordo del sonificatore che va da 3 ad 8 cm. Durante tutte le prove si sono mantenuti costanti il tempo di esecuzione, pari a 30 s, e la potenza degli ultrasuoni, pari a circa la metà del valore massimo raggiungibile; questi parametri sono stati impostati a valori bassi per evitare la completa distruzione del foglio di alluminio ad opera degli ultrasuoni. I risultati ottenuti mediante il “foil test” hanno evidenziato come il maggior effetto degli ultrasuoni sia presente ad una distanza di 0.2 mm e di 4 cm dalla superficie del sonificatore, ovvero in corrispondenza dei picchi d'onda. Basandosi su quanto ottenuto si è quindi passati alla realizzazione delle prove sperimentali vere e proprie, aggiungendo all'effetto ultrasonico anche il processo elettrochimico, per valutare sul campo l'effettiva azione degli ultrasuoni. Tutte le prove sono state eseguite ponendo l'anodo ed il catodo in posizione verticale ed in parallelo tra loro. La lastra d'acciaio inossidabile, avente funzione di catodo, è stata isolata elettricamente sulla faccia posteriore, attraverso la stesura di una

resina epossidica termoindurente resistente agli acidi, in modo da concentrare la migrazione degli anioni esclusivamente verso la faccia opposta all'anodo. Inizialmente la deposizione del metallo è avvenuta sulla faccia del catodo opposta a quella su cui agiscono direttamente gli ultrasuoni con risultati non soddisfacenti, sia alla distanza di 0.2 mm che alla distanza di 4 cm. Si è notato, infatti, un distacco solo parziale del materiale metallico che causa, nel prosieguo della prova, un incremento dello spessore di tutto lo strato depositato ed un ulteriore aumento della difficoltà, da parte dell'onda ultrasonora, a rompere lo strato diffusivo.

### 5.8.7 Le modifiche

Per tali motivi si è deciso di modificare la disposizione dei componenti all'interno della cella elettrochimica, in modo tale che l'azione degli ultrasuoni fosse indirizzata direttamente sulla faccia dove avviene l'elettrodeposizione. Il sonificatore assume, così, la funzione di anodo e ad esso, sono applicati dei piccoli supporti forati a cui si vincola la lastra in acciaio mediante delle viti in teflon (PTFE) resistenti all'acido, per mantenere il parallelismo fra anodo e catodo. Tali viti, inoltre, permettono di registrare con buona approssimazione la distanza tra la lastra ed il sonificatore. I test eseguiti attraverso questa nuova configurazione hanno evidenziato dei netti miglioramenti rispetto alle prove precedenti, anche se, dalla valutazione visiva della superficie catodica, si nota che la rimozione delle polveri metalliche non è omogenea. L'azione ultrasonica si concentra nelle quattro zone corrispondenti ai trasduttori, mentre, nei bordi e nelle zone intermedie tra i trasduttori, vi è un incremento dello spessore dello strato diffusivo; questo comporta il distacco di scaglie metalliche che vanno ad inquinare la produzione di nanopolveri. Tali problematiche si presentano in modo più accentuato se si pone la lastra in acciaio inossidabile alla distanza corrispondente al secondo picco dell'onda ultrasonora, andando a vanificare l'idea iniziale di porre più lastre in parallelo per aumentare la produttività. Poiché è venuta a mancare questa opportunità, si è scelto di operare alle medesime condizioni con cui si sono svolte le prove sperimentali presso il laboratorio del Dimeg.

La lastra in acciaio inox assume ora la funzione di anodo, mentre la deposizione delle polveri avviene direttamente sulla superficie del sonificatore. Per evitare che il materiale metallico si depositasse anche sulle superfici laterali e posteriori, il sonificatore è stato inserito in una scatola in PVC che lascia scoperta solo la superficie a cui sono direttamente collegati i trasduttori. Inoltre si è provveduto ad inserire nel quadro elettrico un sistema “switch” che permette di variare la funzione del sonificatore, passando, a seconda delle esigenze, da catodo ad anodo. Questo risulta utile al termine di ciascun test sperimentale per effettuare la pulizia della superficie del sonotrodo. Infatti invertendo il processo elettrochimico vi è un discioglimento in soluzione dell'eventuale metallo rimasto depositato sul sonotrodo. Si sono effettuati test, operando a diversi valori della potenza ultrasonica, della densità di corrente e dei tempi operativi, e in tutte le diverse situazioni si sono avuti dei risultati migliori rispetto alle prove precedenti. Già in fase operativa si nota una maggiore efficacia degli ultrasuoni, sottolineata dalla presenza costante, in prossimità della superficie del sonotrodo, di una nube di polvere metallica non inquinata dalla presenza di scaglie. Questa maggiore efficacia è stata confermata dall'osservazione della superficie operativa al termine dei test sperimentali; infatti tale superficie risulta essere quasi completamente priva di materiale metallico depositato, le uniche zone in cui è ancora presente sono, come nei test precedenti, i bordi e le zone intermedie tra i trasduttori, anche se in quantità minore. Per eliminare la presenza di queste zone, si sta studiando di modificare nuovamente il sistema di sonicazione, che sarà costituito da un gruppo di trasduttori, ciascuno dei quali collegato ad una lastra piana in acciaio inossidabile AISI 316 di forma circolare. Le lastre sono tra loro indipendenti, in modo da evitare che le onde ultrasonore, generate da ogni trasduttore, interferiscano con le altre. Da una valutazione complessiva delle prove eseguite si è giunti alla conclusione che quest'ultima soluzione è quella su cui si deve porre l'attenzione nel prosieguo dei test, anche se presenta dei costi superiori ed una produttività inferiore rispetto all'idea originaria di lavorare con più elettrodi in parallelo.

#### **5.8..8 La filtrazione**

Dopo aver valutato quale sia il sistema produttivo più conveniente, si presenta la necessità di recuperare il prodotto disperso nell'elettrolita, affinché possa essere misurata la resa del processo sonoelettrochimico ed eseguita la caratterizzazione delle nanopolveri metalliche. Si descrive ora la progettazione e la realizzazione dell'impianto pilota con il sistema di filtrazione (fig.5.9)

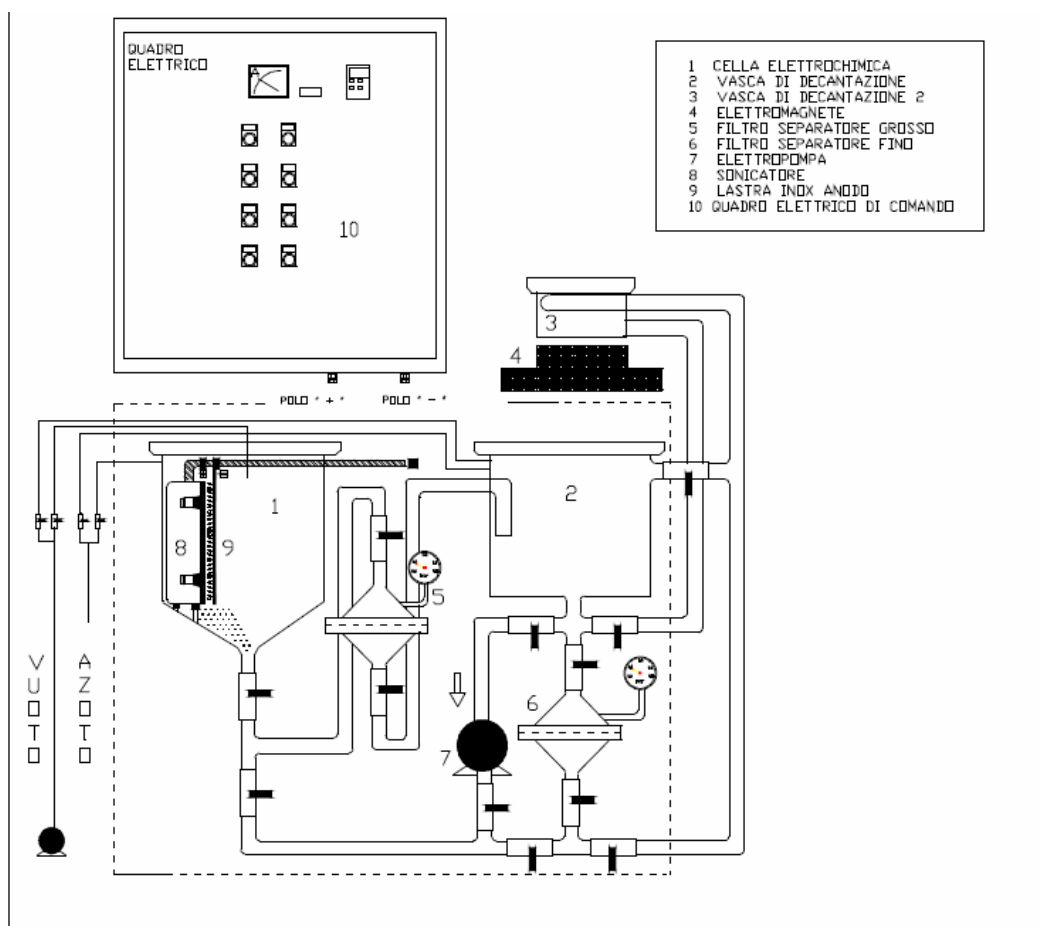


Fig.5.9 Schema dell'impianto pilota.

La filtrazione delle nanopolveri, che avviene per pressione, si compie in due diverse fasi: una prima fase, in cui si separano dalla soluzione le possibili scaglie metalliche presenti e le polveri aventi dimensioni maggiori ed una seconda fase, dove si ha una filtrazione più spinta, per la separazione delle nanopolveri metalliche. I filtri utilizzati sono in acetato di cellulosa, di marca Millipore, con un diametro di 90 mm ed un grado di

filtrazione di  $0.22 \mu\text{m}$  e di  $0.025 \mu\text{m}$ , rispettivamente per la prima e la seconda fase di filtrazione. Questi filtri devono essere inseriti all'interno di appositi portafiltro (fig.5.10) per fare in modo che essi siano attraversati da tutta la soluzione elettrolitica, evitando perdite di polvere metallica.

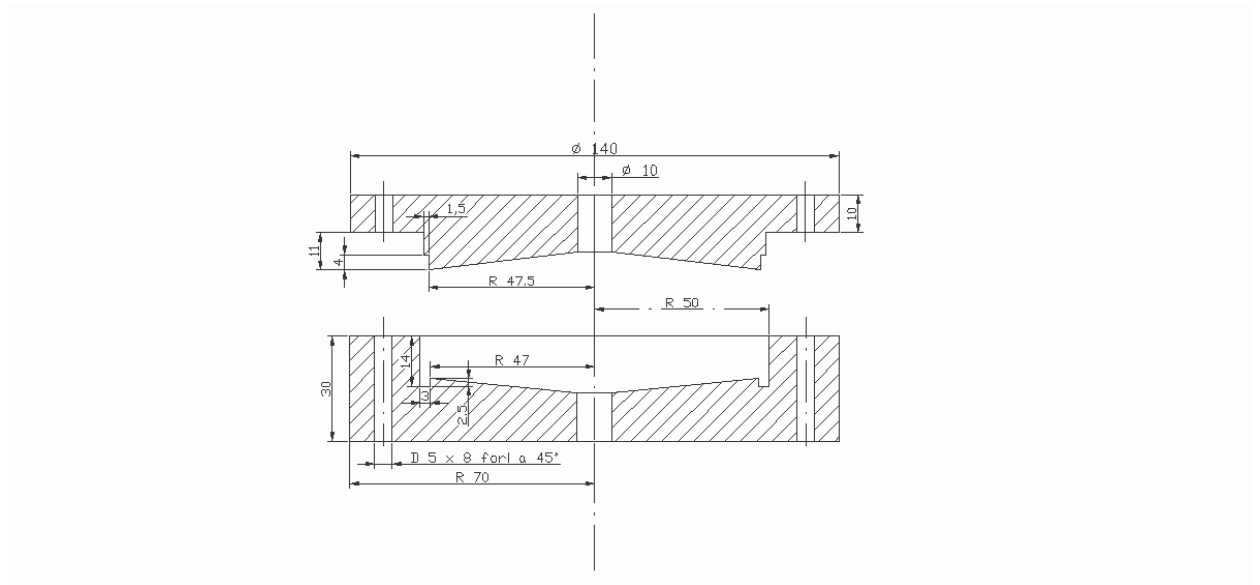


Fig.5.10 Disegno del portafiltro.

Il portafiltro è stato realizzato in PVC, materiale facilmente lavorabile e resistente all'acido ed alle pressioni che si generano all'interno del portafiltro. Esso è costituito da due piastre forate centralmente, per l'ingresso e l'uscita del fluido, e forate sul bordo per l'inserimento dei bulloni necessari per la chiusura e l'apertura del portafiltro. All'interno del portafiltro è stata ricavata una camera, dove è posta una griglia di drenaggio, al di sopra della quale sono sistemati, nell'ordine, uno schermo di supporto ed il filtro. Per evitare che la soluzione passi lateralmente al filtro è stata scavata una sede, dove porre un o-ring in teflon che permette l'isolamento della camera ed obbliga la soluzione ad attraversare il filtro.

L'impianto pilota (fig.5.11) è stato realizzato partendo dalla modifica della cella elettrochimica, a cui è stato aggiunto nella parte inferiore un cono in acciaio per evitare la deposizione, sul fondo della cella, della polvere metallica presente nell'elettrolita e favorirne lo scarico e l'immissione nel circuito di filtrazione.



Fig. 5.11 Foto dell'impianto pilota.

Inoltre il coperchio in PVC è stato dotato di due ingressi supplementari: un ingresso, per l'inserimento nella cella di una termocoppia per monitorare la temperatura della soluzione durante il processo sonoelettrochimico ed, un secondo ingresso, per collegare la cella con una pompa a vuoto a membrane per la deossigenazione. La scelta della pompa a vuoto con membrane in Teflon e valvole in Kalrez (perfluoroelastomero, che combina le proprietà elastiche del fluorocarbonio (FPM) con la resistenza chimica e termica del Teflon) è stata fatta per evitare la corrosione delle parti interne della pompa ad opera dei gas acidi e per ridurre la manutenzione, poiché questo tipo di pompe non presentano olio al loro interno. Si è poi aggiunta al circuito un'ulteriore cella, avente le stesse dimensioni di quella elettrochimica e costruita nello stesso materiale, necessaria per la decantazione della soluzione elettrolitica tra la prima e la seconda operazione di filtrazione. Per il passaggio della soluzione attraverso il secondo filtro e per ricondurre la soluzione nella cella elettrochimica si utilizza una pompa centrifuga, la cui mandata è collegata con un contenitore metallico posto al di sopra di un elettromagnete che è stato pensato per separare dalla soluzione le nanopolveri di metalli magnetici. Tutte le condotte, i raccordi e



le valvole a sfera ad apertura/chiusura manuale sono in PVC rigido per ridurre i costi e rendere più pratiche eventuali modifiche dell' impianto.

## 5.9 Conclusioni

Dopo una fase di apprendimento dell'impiantistica E' stato realizzato Lo scale-up dell'impianto sonoelettrochimico da laboratorio verso un prototipo industriale. Si sono studiati e realizzati alcune diverse strutture con concetti alla base differenti. Il caposaldo da cui si è partiti è il desiderato aumento di produttività e di resa che si vuole avere utilizzando un impianto pilota di tipo industriale. La prima struttura utilizzata è stata un impianto basato su reti posizionate nel medesimo asse e su cui si propagavano le onde ultrasonore generate da un sonificatore posto all'estremità dell'asse. Tutta la struttura era immersa nella soluzione per permettere lo scambio ionico. Per esigenze di rigidità del sistema, necessaria alla corretta propagazione delle onde è stato modificato completamente l'aspetto del sistema, utilizzando delle lastre di acciaio come elettrodi, necessariamente immerse nella soluzione, investite dalla onde ultrasonore del trasduttore, anch'esso immerso. Si è perciò cambiato il sistema di sonolisi, per incrementare la potenza e poter agire direttamente all'interno della soluzione, ossia nello stesso mezzo di propagazione. Un ulteriore passo è stato adottare lo stesso trasduttore come catodo della fase elettrolitica del processo, in maniera tale da avere la massima potenza (quella iniziale) direttamente dove occorre, sul catodo, al momento di staccare tramite sonolisi lo strato di metallo elettrodeposto.

Oltre a ciò, si è analizzato il problema della separazione delle particelle realmente nanometriche dalle impurezze quali sono in questo caso gli agglomerati, realizzando uno stadio del processo apposito. Questo si basa sulla filtrazione a più stadi, separando tramite condotta forzata la polvere non desiderata.

## Bibliografia

- [1] B. Jandeleit, D.J. Schaefer, T.S. Powers, H.W. Turner, W.H. Weinberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2494.
- [2] X.D. Xiang, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 149.
- [3] E.J. Amis, X.D. Xiang, J.C. Zhao (Eds.), *Combinatorial Materials Science, MRS Bull.* 27 (2002).
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit, I. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483.
- [5] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
- [6] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. deVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* 363 (1993) 605.
- [7] C.E. Snyder, W.H. Mandeville, H.G. Tennent, L.K. Truesdale, *International Patent WO* 89/07163 (1989).
- [8] A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* 103(1999)6484.
- [9] A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Science* 275 (1997) 187.
- [10] A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, T. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 1118.
- [11] P.L. Cavallotti, L. Nobili *Nanotecnologie e nuove prospettive applicative per I materiali metallici*, giornata di studio AIM, 10 giugno 2002.