POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Comportamento a corrosione di rivestimenti epossidici con nanoparticelle di montmorillonite organofilica

Relatori

prof. Sabrina Grassini
prof. Emma Angelini
prof. Marco Sangermano

Candidato

Anna Barale

Marzo 2020

Sommario

Prefazione **1**
1. Introduzione **3**
1.1 La corrosione 3
1.2 I rivestimenti protettivi organici 3
1.2.1 Introduzione ai rivestimenti protettivi 3
1.2.2 Perché i rivestimenti organici falliscono 4
1.2.3 I rivestimenti protettivi ibridi 5
1.3 I *polymer-layered silicate nanocomposites* (PLSN) 6
1.3.1 Meccanismo di azione dei silicati lamellari 6
1.3.2 Struttura e composizione della montmorillonite 7
1.3.3 L'importanza delle dimensioni nanometriche del filler 8
1.3.4 La modificazione organica del filler 9
1.3.5 Classificazione delle strutture filler-polimero 9
2. Materiali e metodi **11**
2.1 I materiali 11
2.1.1 L'acciaio al carbonio 11
2.1.2 La resina epossidica 11
2.1.3 Il fotoiniziatore 12
2.1.4 L'argilla 13
2.1.5 La preparazione dei campioni 13
2.2 I metodi 16
2.2.1 La spettrofotometria infrarossa a trasformata di Fourier in riflettanza totale attenuata (ATR/FT-IR) 16
2.2.2 La diffrattometria ai raggi X (XRD) 18
2.2.2.1 Aspetti teorici 18
2.2.2.2 Applicazione sperimentale 21
2.2.3 La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) 22
2.2.3.1 Principio di funzionamento 22
2.2.3.2 La cella di misura 25
2.2.3.3 Applicazione sperimentale 25
2.2.3.4 Il circuito elettrico equivalente 26
2.2.3.5 Gli elementi circuitali equivalenti 26
2.2.3.6 Esempi di circuiti elettrici equivalenti 28
2.2.4 L'equazione di Brasher-Kingsbury 33
2.2.5 Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM) 35
2.2.6 La *copper cementation technique* 38
3. Risultati e discussione **39**
3.1 Caratterizzazione dei rivestimenti 39
3.1.1 L'analisi ATR/FT-IR 39
3.1.2 L'analisi Real Time FT-IR 44
3.1.3 La qualità della dispersione dall'analisi XRD 45
3.2 Valutazione del comportamento a corrosione 48

3.2.1 Valutazione della capacità protettiva dei rivestimenti 48
3.2.2 I circuiti elettrici equivalenti..... 55
3.2.3 Il *water uptake* 59
3.2.4 Analisi morfologica dei rivestimenti..... 61
3.2.5 Analisi visiva dei difetti con la *copper cementation technique* 68
4. Conclusioni..... 73
Elenco delle abbreviazioni..... 76
Elenco delle figure 77
Elenco delle tabelle 80
Bibliografia 81
Ringraziamenti 84

Prefazione

Il presente lavoro di tesi sperimentale è nato con l'obiettivo di studiare il comportamento a corrosione e la capacità barriera di rivestimenti ibridi organici-inorganici di resina epossidica arricchita con nanoparticelle di montmorillonite organofilica, depositati su campioni in acciaio al carbonio.

Nel primo capitolo vengono delineati gli aspetti teorici riguardanti i rivestimenti protettivi organici, l'arricchimento degli stessi con nanoparticelle di silicati lamellari, la montmorillonite e il suo meccanismo di azione nei nanocompositi per ostacolare la diffusione delle specie corrosive come acqua e ossigeno. Il secondo capitolo è dedicato ai materiali e ai metodi utilizzati. Le tecniche di analisi che hanno permesso la caratterizzazione dei rivestimenti sono la spettrofotometria in riflettanza totale attenuata (ATR/FT-IR), la Real Time FT-IR e la diffrattometria ai raggi X (XRD). La capacità protettiva dei rivestimenti è stata valutata mediante la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e i risultati sono stati presentati mediante diagrammi di Bode. L'interpretazione delle misure di impedenza elettrochimica è stata possibile grazie all'interpolazione degli spettri medianti circuiti elettrici equivalenti. In questo modo sono stati ricavati l'andamento della resistenza al trasferimento di carica e l'andamento della capacità del rivestimento in funzione del tempo di immersione nella soluzione aggressiva. Dalle misure di capacità, con l'equazione di Brasher-Kingsbury, è stata valutata la frazione d'acqua permeata nel rivestimento (*water uptake*). L'analisi morfologica dei rivestimenti è stata effettuata con il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM). Infine, per individuare la presenza di difetti nei rivestimenti è stata applicata la *copper cementation technique*. Il terzo capitolo riguarda la presentazione e la discussione dei risultati delle prove di laboratorio. Infine, nel quarto capitolo sono esposte le conclusioni di questo lavoro di tesi, sulla base dei risultati ottenuti.

1. Introduzione

1.1 La corrosione

La corrosione è il fenomeno di degradazione o di distruzione di un materiale (o delle sue proprietà) risultante dall'interazione con l'ambiente in cui si trova. Il filosofo romano Plinio il Vecchio, nella sua opera *Naturalis Historia*, pubblicata nell'anno 77 d.C., descrivendo la *ferrum corrumpitur* ci ricorda che la corrosione costituisce una problematica nota già da molto tempo e di notevole importanza a livello mondiale. Il fenomeno corrosivo comporta, infatti, oneri economici (cedimenti di infrastrutture, manutenzioni e riparazioni costose), contaminazione ambientale (rilascio nell'ambiente dei prodotti di corrosione), perdita di risorse di valore e può costituire un rischio per la salute e l'incolumità delle persone. Programmi di manutenzione e periodici controlli dello stato di un materiale possono richiedere fermate di macchine e impianti e ciò comporta perdita di produttività e costi notevoli. (Roberge, 2008)

Una definizione più precisa del fenomeno della corrosione viene riportata dalla normativa EN ISO 8044 del 2015: "*physicochemical interaction between a metal and its environment that results in changes in the properties of the metal, and which may lead to significant impairment of the function of the metal, the environment, or the technical system, of which this form a part*". (International Organization for Standardization, 2015)

1.2 I rivestimenti protettivi organici

1.2.1 Introduzione ai rivestimenti protettivi

La modifica superficiale di substrati metallici, quale l'applicazione di rivestimenti protettivi, è una delle strategie più ricorrenti nell'ambito della protezione di metalli in ambienti aggressivi. Tra i principali vantaggi, troviamo la possibilità di realizzare un rivestimento con proprietà fisiche e meccaniche specifiche per ogni situazione (Amirudin e Thierry, 1995).

Possiamo suddividere i rivestimenti protettivi in tre classi generali:

- Rivestimenti inorganici.
- Rivestimenti metallici.
- Rivestimenti organici.

I rivestimenti inorganici includono gli smalti porcellanati, i rivestimenti in vetro e i rivestimenti di conversione. Questi ultimi sono il risultato di un processo di corrosione controllata, tramite il quale si viene a formare uno strato di corrosione perfettamente aderente alla superficie. Un esempio di questi processi è l'anodizzazione. Si tratta di un processo elettrochimico non spontaneo che permette la formazione di uno strato protettivo di ossido sulla superficie del metallo che risulta così protetto dalla corrosione. Il processo di anodizzazione si utilizza solitamente per l'alluminio che viene così ricoperto da uno strato di allumina. (Roberge, 2008)

I rivestimenti metallici, oltre a creare una barriera protettiva che separa il substrato dall'ambiente aggressivo, forniscono anche un meccanismo di protezione catodica nel

caso di usura del rivestimento. La tecnica più utilizzata nell'ambito dei rivestimenti metallici è la galvanizzazione o zincatura. Tramite questo processo, viene applicato uno strato di zinco sul substrato metallico. Essendo meno nobile dell'acciaio (meno elettronegativo), lo zinco funge da anodo sacrificale e continua quindi a proteggere il metallo anche in caso di usura o rottura del rivestimento stesso. (Roberge, 2008)

I rivestimenti organici, tra queste tre classi generali, occupano una posizione di rilievo. Questi rivestimenti svolgono la loro funzione di protezione grazie a tre meccanismi: il meccanismo chimico-fisico (quindi agendo da barriera che separa fisicamente il metallo dall'ambiente circostante), il meccanismo elettrochimico (quando il rivestimento viene additivato di specifici inibitori di corrosione) e il meccanismo di adesione. (Amirudin e Thierry, 1995)

1.2.2 Perché i rivestimenti organici falliscono

I rivestimenti organici possono fallire nel loro ruolo di sistemi di protezione dalla corrosione per molti e diversi motivi, spesso collegati fra di loro. Tra i principali possiamo ricordare:

- Usura e danni al rivestimento a causa di fenomeni di abrasione o impatto meccanico. (Roberge, 2008)
- Diffusione di molecole d'acqua attraverso il rivestimento. Questo fenomeno avviene principalmente per osmosi (il rivestimento è la membrana semipermeabile mentre la forza motrice è la differenza di concentrazione). (Roberge, 2008)
- Difetti superficiali del substrato metallico. (Roberge, 2008)
- *Blistering* (rigonfiamento). Questo fenomeno può essere dovuto a bollicine d'aria o componenti volatili o altri contaminanti di processo che rimangono intrappolati nel film durante la deposizione del rivestimento stesso. (Roberge, 2008)

Tra le varie cause di diminuzione dell'efficacia protettiva dei rivestimenti organici, la diffusione di vapore acqueo e ossigeno è tra le più importanti. I rivestimenti organici non sono, infatti, impermeabili a queste due specie chimiche. Quando vapore acqueo e ossigeno raggiungono l'interfaccia metallo-rivestimento, si verificano due reazioni, che costituiscono l'innesco del processo di corrosione: la reazione anodica di ossidazione del ferro (equazione 1.1) e la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno (equazione 1.2).

$$\mathrm{Fe_{(s)}} \rightarrow \mathrm{Fe^{2+}} + 2\mathrm{e^-} \tag{1.1}$$

$$\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H_2O} + 4\mathrm{e^-} \rightarrow 4\mathrm{OH^-} \tag{1.2}$$

Questo processo è velocizzato in presenza di un elettrolita a causa della sua maggiore conducibilità. Gli ioni ferrosi prodotti nella reazione dell'equazione 1.1 reagiscono poi con l'acqua e formano la ruggine $\mathrm{Fe(OH)_3}$ (equazione 1.3).

$$\mathrm{Fe^{2+}} + 3\mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{Fe(OH)_3} + 3\mathrm{H^+} + 1\mathrm{e^-} \tag{1.3}$$

Anche gli elettroni prodotti da questa reazione vengono utilizzati dall'ossigeno per ridursi. Questo sistema di reazioni non si potrebbe verificare in presenza di una perfetta adesione del rivestimento al substrato metallico. (Roberge, 2008)

La diffusione di vapore acqueo e ossigeno nel rivestimento organico può essere attribuita a due fattori principali: la presenza di difetti e il grado di adesione. La presenza di pori o difetti o vuoti o zone a bassa densità di reticolazione nel rivestimento organico comporta, infatti, la formazione di cammini diffusivi per ossigeno e vapore acqueo, che riescono così a raggiungere il substrato metallico. Inoltre, all'interfaccia metallo-rivestimento, il fenomeno corrosivo porta alla formazione di ioni OH^- che degradano il legame tra il rivestimento e la superficie metallica. Tutto ciò comporta quindi una graduale perdita di adesione del film, ulteriore accumulo di acqua all'interfaccia e infine delaminazione. La velocità e l'entità del processo diffusivo dipendono dal tipo di polimero, dalla quantità di difetti presenti, dalla forza spingente (differenza di concentrazione) e dal tipo di specie diffusiva. (Al-Shahrani *et al.*, 2018)

Blistering e delaminazione sono due fenomeni differenti, ma che agiscono in congiunzione. Nell'intorno di una scalfittura o di un difetto comincia il processo corrosivo fino alla formazione di un blister, ovvero di un rigonfiamento. Col procedere delle reazioni di corrosione, i vari blister che si sono formati crescono sempre più di dimensione fino a coalescere. A questo punto comincia la delaminazione. (Roberge, 2008)

1.2.3 I rivestimenti protettivi ibridi

Per migliorare l'efficacia protettiva dei rivestimenti organici polimerici si possono adottare diversi accorgimenti. Uno di questi prevede di scegliere un rivestimento con una temperatura di transizione vetrosa maggiore della temperatura operativa. La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è la temperatura al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta come un solido vetroso. Al di sopra di T_g aumenta l'energia delle molecole e quindi aumenta il cosiddetto *free volume*, ovvero aumentano pori e zone a bassa densità di reticolazione. Un altro accorgimento riguarda lo spessore del film polimerico depositato sul metallo. Maggiore è lo spessore e minore è la velocità di diffusione delle specie corrosive. Esiste, però, un valore di spessore critico al di sopra del quale è facilitata la formazione di crepe nel rivestimento. (Al-Shahrani *et al.*, 2018)

Un altro metodo utile a migliorare la protezione corrosiva dei rivestimenti organici consiste nell'utilizzare dei pigmenti. I pigmenti sono sostanzialmente polveri insolubili nella matrice organica, per cui si deve far ricorso a una tecnica di dispersione per la miscelazione. Le dimensioni nanometriche possono favorire la dispersione nella matrice polimerica. Quando questi pigmenti sono di natura inorganica, si parla dei cosiddetti rivestimenti ibridi organici-inorganici. Poiché vapore acqueo e ossigeno non possono diffondere attraverso le particelle inorganiche, la permeabilità del rivestimento è ridotta. Esiste, tuttavia, un valore critico di concentrazione di pigmenti al di sopra del quale la diffusione è addirittura favorita poiché la presenza di queste nanoparticelle facilita la formazione di punti vuoti nel film polimerico. Tra tutti i nanocompositi, una classe di pigmenti inorganici molto utilizzata a questo scopo è quella delle nanoargille. (Al-Shahrani *et al.*, 2018)

L'impiego delle nanoargille come filler inorganici riflette anche la necessità di sostituire l'utilizzo di metalli pesanti, quali piombo, cromo, cadmio e bario, come elementi anticorrosivi (Knudsen e Forsgren, 2017). Questi elementi sono, infatti, noti per la loro tossicità e per il loro impatto ambientale.

I *polymer-layered silicate nanocomposites* (PLSN) sono rivestimenti ibridi in cui piccole quantità di nanoparticelle inorganiche di argilla (dall'1% al 10% massimo in peso) sono disperse come pigmenti in matrici polimeriche al fine di migliorarne le proprietà meccaniche (durezza, resistenza all'abrasione, etc.), la stabilità termica (resistenza alla fiamma, conduttività termica, etc.) e le proprietà barriera (protezione dalla corrosione). (Keyoonwong *et al.*, 2012)

I minerali argillosi (o fillosilicati) sono composti inorganici che presentano bassa tossicità, basso costo e alta disponibilità rispetto ad altri filler inorganici. Sono anche detti silicati lamellari perché morfologicamente sono caratterizzati da una struttura a lamelle. Come illustrato in figura 1.1 e come vedremo meglio nel paragrafo 1.3.1, la presenza dei silicati lamellari migliora le proprietà barriera del rivestimento poiché aumenta la lunghezza e la tortuosità del cammino diffusivo di acqua, ossigeno e altre specie corrosive verso il substrato metallico. (Al-Shahrani *et al.*, 2018)

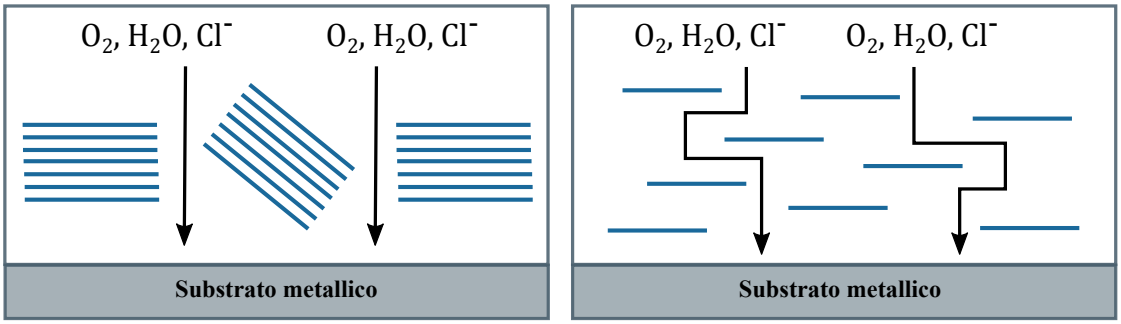


Figura 1.1: Rappresentazione del cammino diffusivo di O_2, H_2O e Cl^- in un microcomposito convenzionale e in un nanocomposito con silicati lamellari.

1.3 I *polymer-layered silicate nanocomposites* (PLSN)

1.3.1 Meccanismo di azione dei silicati lamellari

Bharadwaj (2001) ha introdotto un semplice modello per descrivere la variazione della permeabilità nei polimeri additivati con pigmenti di silicati stratificati. Il vantaggio dell'utilizzo di silicati lamellari invece di nanofiller sferici o cilindrici o di altre forme risiede nella massimizzazione della tortuosità del cammino di diffusione di specie corrosive attraverso il nanocomposito stesso. Vengono allora introdotte le equazioni 1.4 e 1.5:

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W}\phi_s \tag{1.4}$$

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1-\phi_s}{\tau} \tag{1.5}$$

Dove τ è il fattore di tortuosità, d' è la lunghezza effettiva del cammino di diffusione, d è la distanza minima da percorrere in assenza del nanofiller, L è la lunghezza delle lamelle, W lo spessore delle stesse, ϕ_s la frazione volumica delle lamelle, P_s è la permeabilità del nanocomposito e P_p la permeabilità del solo polimero. Da queste formule si deduce

facilmente che maggiore è la lunghezza delle lamelle, maggiore sarà la tortuosità del percorso diffusivo. Se la tortuosità aumenta, diminuisce la permeabilità del rivestimento e aumenta la lunghezza del cammino diffusivo che le specie corrosive (O_2 e H_2O) dovranno percorrere per raggiungere il substrato metallico. Di conseguenza, più si riesce ad aumentare la tortuosità e migliori saranno il livello di barriera, la resistenza chimica e la resistenza alla fiamma. (Bharadwaj, 2001)

1.3.2 Struttura e composizione della montmorillonite

I fillosilicati o silicati lamellari sono costituiti da strati di silice e di allumina, uniti insieme in varie proporzioni. In base al rapporto tra strati di silice e strati di allumina possiamo distinguere tre diverse categorie: 1:1, 2:1, 2:2. I fillosilicati 2:1, in cui due strati di silice racchiudono uno strato di allumina, appartengono al gruppo della smectite e sono la classe di silicati lamellari più utilizzata come filler di rivestimenti ibridi. È in questa classe che troviamo l'hectorite, la saponite, ma anche la montmorillonite. La montmorillonite è il minerale argilloso più utilizzato nella preparazione di *polymer clay nanocomposites*. (Azeez *et al.*, 2013) Questo fillosilicato presenta alta area superficiale (tra 700 e 800 m^2/g) e la sua formula generale è

$$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$$

Dove con M si indica un catione monovalente e con x il grado di sostituzione isomorfa (Al-Shahrani *et al.*, 2018).

Il reticolo cristallino della montmorillonite (figura 1.2) comprende due strati bidimensionali di diversa natura. In particolare, uno strato centrale ottaedrico di allumina o magnesia è compreso tra due strati tetraedrici di silice (SiO_4, un atomo di silicio con ai vertici quattro atomi di ossigeno). Il singolo cristallo di montmorillonite è quindi caratterizzato da una struttura a *sandwich*, in cui due strati tetraedrici racchiudono uno strato centrale ottaedrico e ne condividono gli atomi di ossigeno posti ai vertici. Questi cristalli (ciascuno di spessore di circa 1 nm) si organizzano in strutture dette tattoidi e sono uniti gli uni agli altri tramite legami deboli di Van der Waals. Questo fa sì che tra un cristallo e l'altro si abbia una distanza regolare, il cosiddetto interstrato o galleria (*interlayer*). (Al-Shahrani *et al.*, 2018) Considerando quindi la disposizione spaziale su di un piano cartesiano, gli strati si estendono sul piano xy e sono disposti parallelamente gli uni agli altri lungo l'asse z. Il *d-spacing* o *basal spacing* è la somma degli spessori degli strati e dell'interstrato. (Azeez *et al.*, 2013)

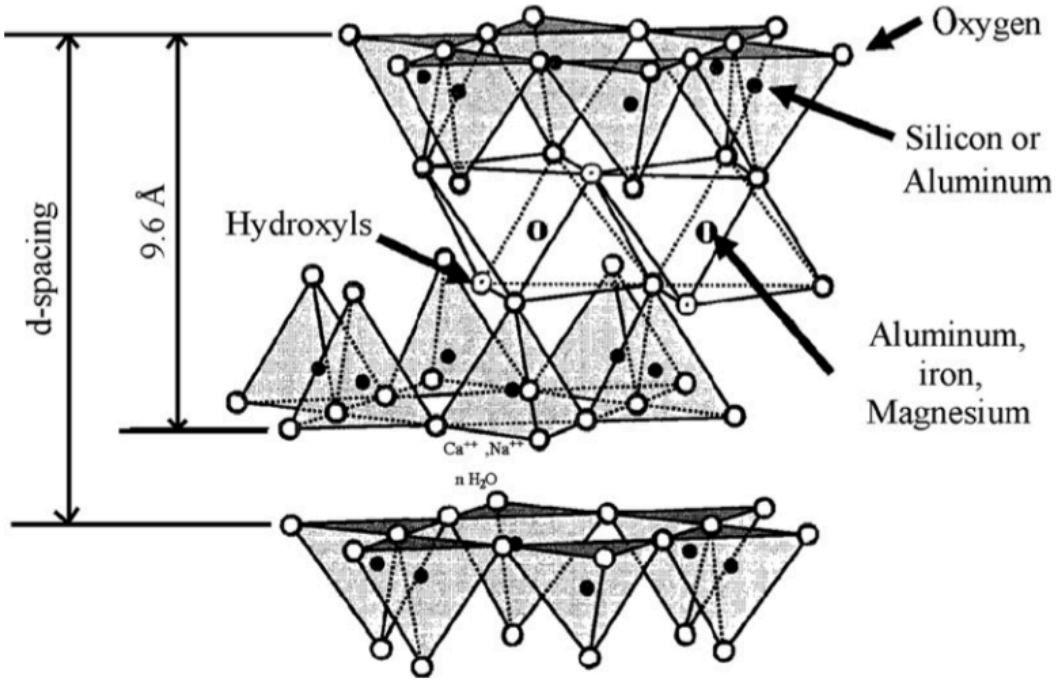


Figura 1.2: Struttura della montmorillonite (Azeez *et al.*, 2013).

Gli strati lamellari possono essere elettricamente neutri (Pirofillite), oppure portare un eccesso di carica positiva o negativa. In particolare, la montmorillonite è caratterizzata da strati con carica superficiale negativa. Ciò è dovuto alla parziale sostituzione isomorfa degli atomi del cristallo: negli strati ottaedrici l'alluminio trivalente Al^{3+} viene sostituito con ferro bivalente Fe^{2+} oppure con magnesio bivalente Mg^{2+} (oppure il magnesio bivalente Mg^{2+} viene sostituito con litio monovalente Li^{+}), mentre negli strati tetraedrici Si^{4+} viene sostituito con Al^{3+}. Per bilanciare l'eccesso di carica negativa e garantire così l'elettroneutralità del sistema, nell'interstrato si vanno ad accumulare cationi alcalini o alcalino-terrosi idratati (ad esempio, Na^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Li^{+}, K^{+}). Questi cationi possono essere scambiati con altri cationi presenti nella soluzione. La montmorillonite possiede infatti una certa capacità di scambio cationico (Cation Exchange Capacity, CEC), che viene misurata in millimoli per 100 g di montmorillonite, quando siamo a pH neutro ($pH = 7$). Dato che la carica può variare da uno strato all'altro, per la CEC globale viene preso un valore medio. Maggiore è il valore della carica negativa della montmorillonite e maggiore è la capacità di dispersione e di *swelling*. Lo swelling è una delle proprietà più interessanti della montmorillonite e lo possiamo definire come la capacità di attuare un significativo rigonfiamento, grazie all'espansione della distanza interstrato. (Azeez *et al.*, 2013)

1.3.3 L'importanza delle dimensioni nanometriche del filler

I nanocompositi polimero-silicati stratificati mostrano proprietà meccaniche, termiche e di barriera migliori rispetto al polimero non additivato. Il miglioramento di queste proprietà risiede in gran parte nella dispersione del filler in forma nanometrica. Nei compositi (micro e macro) convenzionali, infatti, la concentrazione di nanoargilla nella matrice polimerica deve essere solitamente superiore al 10% per poter ottenere le proprietà desiderate. Tuttavia, maggiore è il contenuto di filler, maggiore è la densità e minore la

lavorabilità del prodotto finale. La dispersione del filler in forma nanometrica comporta l'ottenimento di un'area superficiale di interazione tra le due fasi molto elevata. Grazie a questa proprietà, solo piccole quantità di nanoparticelle (meno del 5% in peso) sono necessarie per ottenere le proprietà desiderate (tra queste, aumento del modulo elastico, aumento del livello di barriera e maggiore capacità di resistenza alla fiamma). I nanofiller possono avere una sola dimensione dell'ordine dei nanometri (ad esempio, i minerali lamellari come la montmorillonite), due dimensioni (nanotubi di carbonio) oppure tre dimensioni (nanoparticelle di silice). In tutti e tre i casi si può parlare di nanocompositi polimerici. (Azeez *et al.*, 2013)

1.3.4 La modificazione organica del filler

Il miglioramento delle proprietà meccaniche, termiche e di barriera dei nanocompositi polimero-silicati stratificati dipende fortemente dal grado di interazione tra le due fasi. A questo scopo, essendo i minerali argillosi di natura idrofilica, la loro superficie deve subire dei trattamenti di modifica al fine di renderla organofilica. In questo modo è possibile aumentare la compatibilità del nanofiller inorganico con la matrice polimerica e permetterne quindi una migliore dispersione. I modificanti organici più utilizzati a questo scopo sono i surfattanti cationici, ad esempio l'alchilammonio o l'alchilsolfonio. Mediante reazioni di scambio ionico, i cationi idratati presenti negli spazi interstrato vengono sostituiti con i surfattanti cationici ben più voluminosi. Le teste polari dei surfattanti vanno a neutralizzare la carica superficiale, riducendo quindi le forze di adesione tra i vari strati, mentre le code idrofobe aumentano il gap, facilitando così l'ingresso delle catene polimeriche (o dei loro precursori). Si verifica quindi lo swelling del silicato lamellare. Se aumenta lo spazio interlayer, aumenta anche il d-spacing, che arriva infatti a superare i 2 nm (maggiore è la lunghezza della catena del surfattante e maggiore sarà il d-spacing) e quindi le catene polimeriche penetrano nelle gallerie con minor difficoltà. Le argille così trattate prendono il nome di argille organo-modificate. (Azeez *et al.*, 2013)

1.3.5 Classificazione delle strutture filler-polimero

Nella preparazione sia dei nanocompositi sia dei compositi convenzionali polimero-silicati stratificati è fondamentale sia la scelta della migliore combinazione tra tipo di silicato, tipo di modificante organico e tipo di polimero, sia la scelta delle condizioni di processo, poiché da questi due parametri dipende la forza di interazione interfacciale tra nanofiller argilloso e matrice polimerica. I PLSN sono classificati in tre strutture in base all'entità di questa forza di interazione:

- Struttura a fasi separate. Le catene polimeriche non sono in grado di diffondere tra gli spazi interstrato, per cui le nanoparticelle di argilla rimangono sotto forma di aggregato, separate dalla fase organica. Dall'analisi di queste strutture risulta che le proprietà sono molto simili a quelle dei microcompositi tradizionali. Pertanto, questo caso non rientra nella categoria dei nanocompositi. (Azeez *et al.*, 2013)
- Struttura intercalata. Le catene polimeriche riescono a penetrare negli spazi interstrato, ma le nanoparticelle di argilla mantengono inalterata la loro struttura (o almeno la struttura di ogni singolo tattoide). Il d-spacing è intorno ai 20-30 Å. Questo caso rientra nella categoria dei nanocompositi. (Azeez *et al.*, 2013)
- Struttura esfoliata o delaminata. Si ottiene un nanocomposito in cui le lamelle di silicato sono bene separate le une dalle altre e uniformemente distribuite nella matrice

polimerica. Il d-spacing supera i 50 Å e gli strati lamellari non interagiscono più tra di loro. (Azeez *et al.*, 2013)

In figura 1.3 è riportata una semplice rappresentazione grafica delle tre strutture appena elencate.

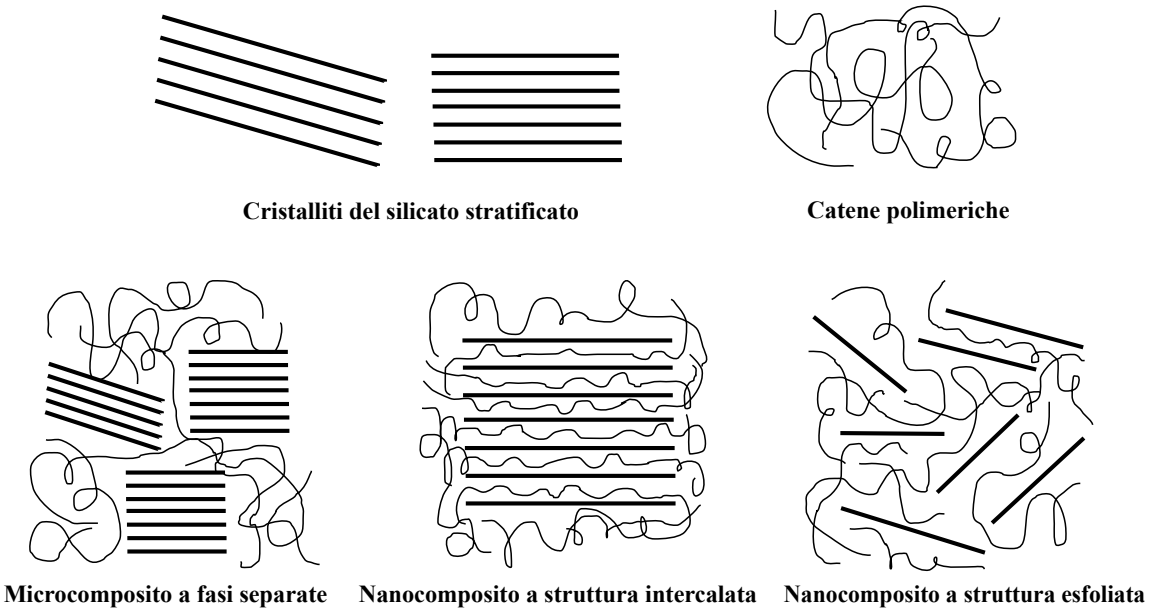


Figura 1.3: Rappresentazione delle diverse strutture che si possono ottenere in seguito alla dispersione di silicati lamellari in una matrice polimerica: microcompositi a fasi separate, nanocompositi a struttura intercalata e nanocompositi a struttura esfoliata.

La struttura esfoliata è quella che permette di ottenere la maggiore forza di interazione tra le due fasi e quindi le migliori proprietà del nanocomposito (Al-Shahrani *et al.*, 2018; Malucelli *et al.*, 2009). Al fine di ottenere il maggior grado di esfoliazione possibile, si rende necessario scegliere adeguate tecniche di dispersione, come ad esempio la miscelazione meccanica e l'ultrasonicazione.

2. Materiali e metodi

In questo capitolo verranno presentati i materiali e le modalità di preparazione dei campioni, nonché la strumentazione utilizzata per la caratterizzazione e la valutazione del comportamento a corrosione. Oggetto di questo lavoro di tesi sono quattro rivestimenti costituiti da una matrice polimerica e diverse percentuali di pigmenti inorganici, depositati su campioni in acciaio al carbonio. In particolare, i rivestimenti sono nanocompositi polimero-silicati stratificati, nei quali nanoparticelle di montmorillonite organo-modificata sono state disperse in una matrice di resina epossidica. Le tecniche di analisi che hanno permesso la caratterizzazione dei rivestimenti sono la spettrofotometria in riflettanza totale attenuata (ATR/FT-IR), la Real Time FT-IR e la diffrattometria ai raggi X (XRD). La capacità protettiva dei rivestimenti è stata valutata mediante la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). L'interpretazione delle misure di impedenza elettrochimica è stata possibile grazie all'interpolazione degli spettri medianti circuiti elettrici equivalenti. In questo modo sono stati ricavati l'andamento della resistenza al trasferimento di carica e l'andamento della capacità del rivestimento in funzione del tempo di immersione nella soluzione aggressiva. Dalle misure di capacità, con l'equazione di Brasher-Kingsbury, è stata valutato il *water uptake*. L'analisi morfologica dei rivestimenti è stata effettuata con il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM). Infine, per individuare la presenza di difetti nei rivestimenti è stata applicata la *copper cementation technique*.

2.1 I materiali

2.1.1 L'acciaio al carbonio

I rivestimenti analizzati sono stati depositati su substrati in acciaio al carbonio standard (Q-Panel). In tabella 2.1 è riportata la composizione dell'acciaio.

Tabella 2.1. Composizione dell'acciaio al carbonio utilizzato.

Campioni standard (Q-Panel)	
Componenti	**% in peso**
C	$0.37 - 0.44$
Cr	$\max 0.4$
Ni	$\max 0.4$
Mn	$0.5 - 0.8$

2.1.2 La resina epossidica

Il termine "resina epossidica" si riferisce sia al prepolimero sia al polimero termoindurente che ne risulta dalla reazione di reticolazione. Il prepolimero è un monomero o un oligomero a basso peso molecolare che contiene uno o più gruppi epossidici. Il gruppo epossidico, rappresentato in figura 2.1, è anche detto glicidil o ossirano ed è particolarmente reattivo. La struttura ad anello, infatti, reagisce facilmente con donatori di protoni (ammine, poliammidi) per dare inizio alla reazione di reticolazione. (Azeez *et al.*, 2013)

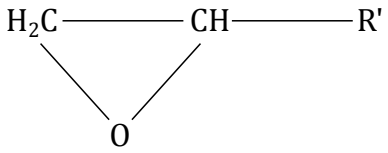


Figura 2.1: Il gruppo epossidico.

Le resine epossidiche reticolate sono polimeri termoindurenti amorfi molto utilizzati nella realizzazione di rivestimenti protettivi poiché presentano proprietà chimico-fisiche rilevanti a questo scopo. Sono, infatti, caratterizzate da elevata forza di adesione ai substrati metallici, ottime proprietà meccaniche (tra le quali, come ricordato da Malucelli *et al.* (2009), elevato modulo elastico, scarsa tendenza al creep e rigidezza) ed elevata resistenza chimica e all'acqua (Knudsen e Forsgren, 2017). Azeez *et al.* (2013) hanno, inoltre, sottolineato che in seguito alle reazioni di curing, con le resine epossidiche non si creano sottoprodotti o composti volatili, si può operare con un ampio range di temperature ed è possibile controllare il grado di reticolazione.

La resina epossidica scelta è la resina epossidica cicloalifatica bis (3,4-epoxy cyclohexyl methyl) adipate, con formula $C_{20}H_{30}O_6$ (figura 2.2), fornita da The Dow Chemical Company.

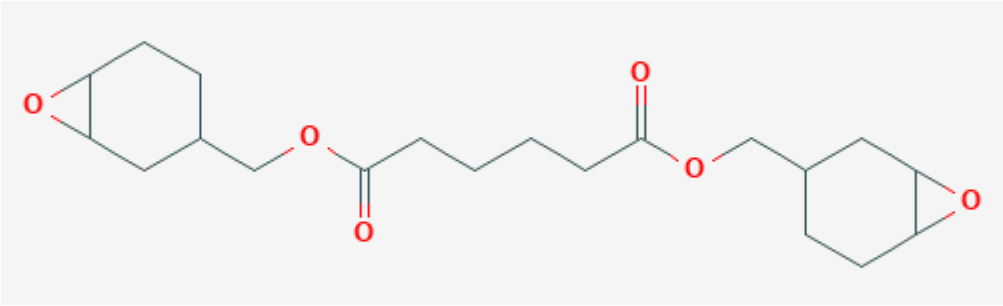


Figura 2.2: La resina epossidica bis (3,4-epoxy cyclohexyl methyl) adipate (PubChem Database).

2.1.3 Il fotoiniziatore

Il fotoiniziatore scelto è Irgacure 250 ((4-Methylphenyl) [4-(2-methylpropyl)phenyl] iodonium hexafluorophosphate), con formula $C_{17}H_{20}F_6IP$ (figura 2.3).

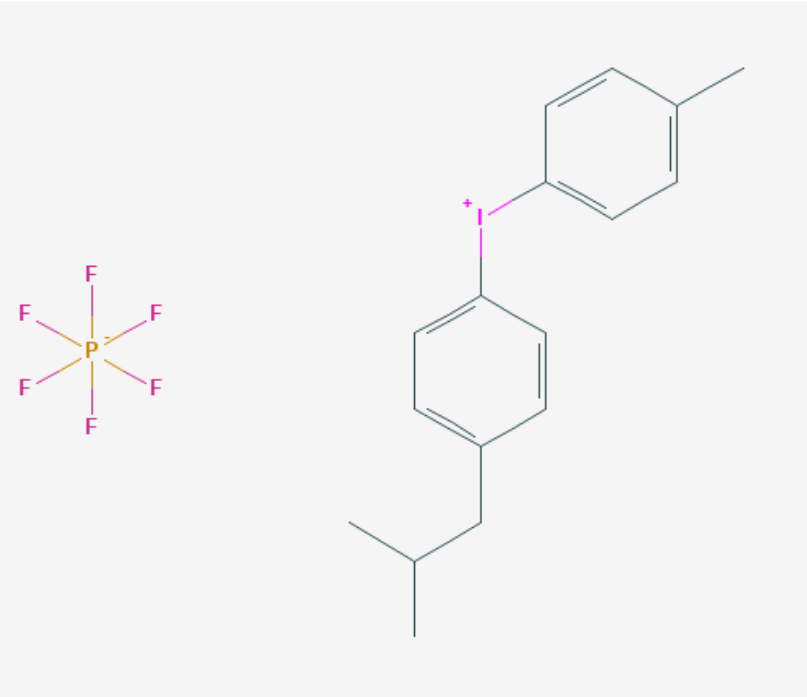


Figura 2.3: Il fotoiniziatore Irgacure 250 (PubChem Database).

2.1.4 L'argilla

Il nanofiller scelto è la montmorillonite organo-modificata Nanomer® I.44P, che contiene dal 35 al 45% in peso di dimethyl dialkyl (C14-C18) amine (Sigma Aldrich®). Nella tabella 2.2 sono riportate le specifiche tecniche del prodotto.

Tabella 2.2. Specifiche tecniche della nanoargilla utilizzata.

Specifiche tecniche fornite da Sigma-Aldrich®	
Proprietà	**Valore**
Aspetto (colore)	Beige
Aspetto (forma)	Polvere
Densità apparente	200-500 kg/m^3
Dimensione media delle particelle	$\leq$ 20 µm

2.1.5 La preparazione dei campioni

I campioni in acciaio al carbonio sono stati tagliati in una troncatrice in modo da ottenere le dimensioni di circa 10 x 10 mm o 15 x 15 mm. In seguito, i campioni sono stati lucidati con carta abrasiva 180 e 600 grid per eliminare eventuali residui rimasti dalla troncatrice sui lati e per eliminare tracce di corrosione presenti sulle superfici. Infine, i campioni, immersi in un becher riempito con etanolo, sono stati sottoposti a pulizia in un bagno ad ultrasuoni (Ultrasonic Bath) per 30 minuti, come si può vedere in figura 2.4.

Figura 2.4: I campioni in acciaio al carbonio e i rivestimenti durante l'immersione nel bagno ad ultrasuoni.

In seguito, sono stati realizzati i rivestimenti ibridi. Grazie ad una microbilancia sotto cappa sono stati pesati la resina, il fotoiniziatore e l'argilla, in modo da ottenere dei campioni da 3000 mg ciascuno. In tutti i rivestimenti è stato aggiunto il 4% in peso di fotoiniziatore Irgacure 250 e diverse percentuali di montmorillonite organo-modificata. La quantità di ciascun componente è stata riportata nella tabella 2.3.

Tabella 2.3. Composizione dei rivestimenti.

Campione	*Irgacure 250*	*OMMT*	*Resina*
0%	120 mg	0 mg	2880 mg
1%	120 mg	30 mg	2850 mg
3%	120 mg	90 mg	2790 mg
5%	120 mg	150 mg	2730 mg

I rivestimenti così preparati sono stati sottoposti a miscelazione meccanica con lo strumento T10 Basic ULTRA-TURRAX (figura 2.5). In particolare i campioni con l'1% e il 3% in peso di OMMT sono stati miscelati 3 minuti ciascuno, mentre il campione con il 5% in peso di argilla è stato miscelato per 15 minuti in modo da ottenere un'adeguata dispersione per tutti i campioni. Aumentando il contenuto di argilla, infatti, diventa sempre più difficile la miscelazione delle nanoparticelle nella matrice polimerica. In figura 2.6 si possono vedere i campioni dopo la miscelazione meccanica. In seguito, tutti i campioni, inseriti in un becher contenente acqua, sono stati lasciati a sonicare per un'ora nell'Ultrasonic Bath (figura 2.4).

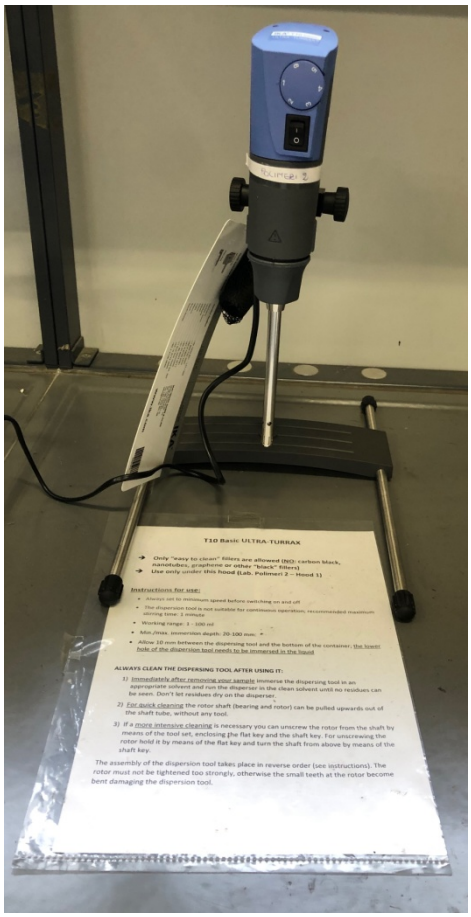


Figura 2.5: T10 Basic ULTRA-TURRAX.

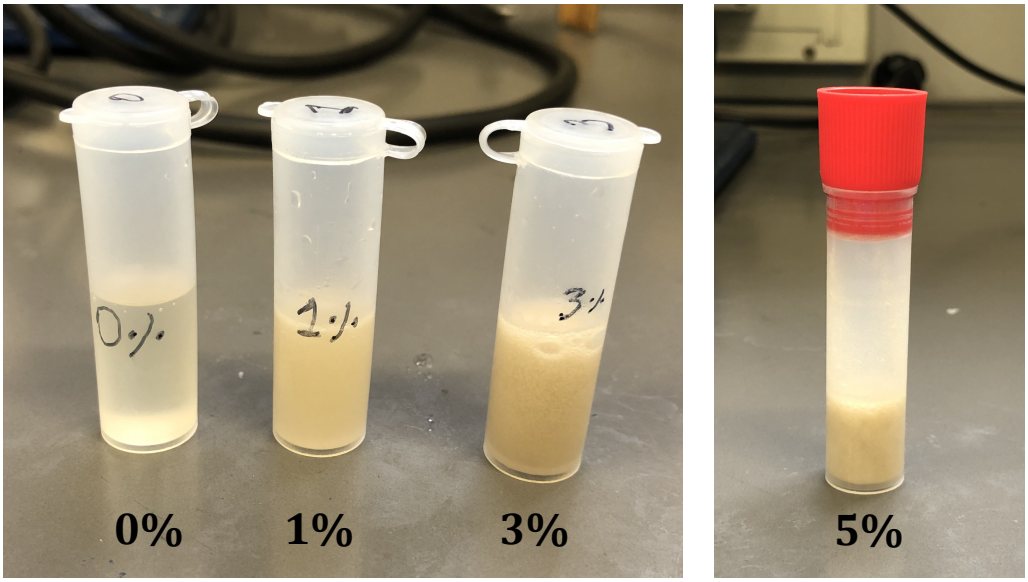


Figura 2.6: I campioni con diverse percentuali di OMMT (0, 1, 3 e 5% in peso) in seguito alla miscelazione con lo strumento T10 Basic ULTRA-TURRAX.

L'applicazione dei diversi rivestimenti sui substrati in acciaio al carbonio ha richiesto l'utilizzo di una barra stendifilm. Si tratta di una barra cilindrica in acciaio sulla quale troviamo avvolto a spirale un filo anch'esso in acciaio e con un preciso valore di diametro a seconda del modello scelto. Tra gli avvolgimenti del filo si vengono a creare dei solchi identici tra loro che consentono il passaggio di quantità di materiale ben definite e che dipendono proprio dal diametro del filo. Grazie al modello di barra scelto, si è potuto ottenere un rivestimento con spessore umido di circa 50 μm.

Infine, i campioni rivestiti sono stati esposti alla lampada UV con una intensità di 80 mW/cm^2 per innescare la reazione di fotopolimerizzazione. Il tempo scelto per l'esposizione è di 3 minuti per ciascun campione, ad eccezione dei campioni con il 5% in peso di OMMT che sono stati lasciati nella lampada UV per 4 minuti. Lo strumento utilizzato è il Dymax ECE 5000 UV-Curing Flood Lamp. La reazione di polimerizzazione ha anche permesso l'adesione dei rivestimenti al substrato metallico.

2.2 I metodi

2.2.1 La spettrofotometria infrarossa a trasformata di Fourier in riflettanza totale attenuata (ATR/FT-IR)

La spettroscopia infrarossa (*Infrared*, IR) è una tecnica analitica non distruttiva che permette di analizzare dal punto di vista chimico la superficie dei materiali.

Questa metodologia sfrutta l'interazione fra la materia e la radiazione infrarossa. Nello spettro elettromagnetico, la regione dell'infrarosso si trova tra la regione del visibile e le microonde. L'energia che viene ceduta da un raggio IR alla molecola colpita può essere convertita in energia rotazionale o vibrazionale. Questo accade soltanto quando il fotone infrarosso possiede un valore di energia pari al gap tra lo stato vibrazionale della molecola e quello successivo. Quindi se l'energia del raggio IR viene assorbita o meno dipende dall'energia vibrazionale del legame. In questo modo si possono identificare i diversi legami presenti nella molecola analizzata. (Gorassini)

Attualmente la spettroscopia a dispersione è stata sostituita dalla spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*, FT-IR), in cui il monocromatore a dispersione è sostituito con l'interferometro di Michelson. (Gorassini)

In questo lavoro di tesi è stata utilizzata la spettroscopia a trasformata di Fourier in riflettanza totale attenuata (*Attenuated total reflectance - Fourier transform infrared*, ATR/FT-IR). In questo caso, il campione da analizzare viene posto su un cristallo trasparente alla radiazione infrarossa. Il cristallo deve essere un materiale ad elevato indice di rifrazione quindi può essere seleniuro di zinco (ZnSe), germanio (Ge), silicio (Si), diamante. Quest'ultimo, in particolare, è il cristallo presente nello spettrofotometro utilizzato in questo lavoro di tesi. Il raggio IR viene riflesso più volte all'interno del cristallo. Ogni volta che la radiazione colpisce la superficie del campione, penetra al suo interno di qualche frazione di micrometri, in parte viene assorbita e la restante parte viene riflessa di nuovo nel cristallo. La radiazione viene così attenuata sempre di più e infine viene analizzata dal detector. (Gorassini)

Lo spettro IR che si ottiene è caratterizzato da una serie di bande di assorbimento. Sulle ascisse la frequenza (ν), espressa come numero d'onda ($\bar{\nu}$) in cm^{-1}, varia da $4000\ cm^{-1}$ a $400\ cm^{-1}$.

$$\nu = \bar{\nu} \cdot c \tag{2.1}$$
$$c = 3 \cdot 10^8\ m/s \tag{2.2}$$
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \tag{2.3}$$

Dove c è la velocità della luce nel vuoto e λ la lunghezza d'onda.
Sull'asse delle ordinate di uno spettro IR si può indicare la trasmittanza T o l'assorbanza A. La trasmittanza (formula 2.4) può assumere valori compresi fra 0% e 100%. $T = 0\%$ indica il massimo assorbimento della radiazione, $T = 100\%$ indica assorbimento nullo della radiazione. (Gorassini)

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{2.4}$$

Dove I è l'intensità della radiazione uscente e I_0 è l'intensità della radiazione incidente.

L'assorbanza (formula 2.5) può assumere valori compresi fra $+\infty$ e 0. $A = +\infty$ indica il massimo assorbimento della radiazione, $A = 0$ indica assorbimento nullo della radiazione. (Gorassini)

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2.5}$$

In questo lavoro di tesi sono stati analizzati gli spettri che riportano sulle ordinate la quantità di assorbanza rilevata ad ogni numero d'onda (quindi a diverse frequenze).

Lo spettro IR presenta due regioni:

- La regione del *finger-print* (impronte digitali), in cui si trovano picchi univoci della molecola analizzata nel suo complesso. (Gorassini)
- La regione dei gruppi funzionali, in cui ogni picco corrisponde ad un preciso legame, a prescindere dalla molecola in cui questo legame si trova. A partire dal range di frequenze in cui si trova la banda di assorbimento è possibile risalire al gruppo funzionale a cui quel picco appartiene. (Gorassini)

Per utilizzare questa tecnica non sono richieste preparazioni preliminari del campione, il quale inoltre non viene danneggiato. In questo lavoro di tesi, gli spettri sono stati ottenuti con lo spettrofotometro Nicolet iS50 della Thermo Fisher Scientific (figura 2.7). La tecnologia ATR/FT-IR è stata utilizzata per verificare se la presenza delle nanoparticelle di OMMT può in qualche modo degradare o modificare la matrice epossidica. L'analisi dei dati ottenuti è stata possibile grazie al software OMNIC.

Figura 2.7: Lo spettrofotometro Nicolet iS50 della Thermo Fisher Scientific (Thermo Fisher Scientific Inc., 2013).

Inoltre, in questo lavoro di tesi è stata impiegata l'analisi Real Time FT-IR, una delle tecniche più utilizzate per la caratterizzazione di materiali fotopolimerizzabili. L'analisi Real Time ha permesso di monitorare il grado di conversione della resina epossidica senza e con l'aggiunta delle nanoparticelle di OMMT in funzione del tempo di irraggiamento. In questo modo è stato possibile valutare se la presenza dei pigmenti può ostacolare o meno la fotopolimerizzazione della resina epossidica.

2.2.2 La diffrattometria ai raggi X (XRD)

2.2.2.1 Aspetti teorici

La diffrattometria ai raggi X (*X Ray Diffraction*, XRD) è una tecnica di indagine non distruttiva che permette l'analisi strutturale dei materiali cristallini. Nello specifico, questa metodologia permette l'investigazione della struttura cristallina di un materiale solido, delle fasi in esso presenti, dell'orientazione dei cristalli (cioè la texture), della dimensione dei grani, della presenza di difetti e altri parametri strutturali. (Cullity, 1956)

I raggi X sono onde elettromagnetiche scoperte nel 1895 dal fisico tedesco Roentgen. Nello spettro elettromagnetico si trovano nella regione compresa tra i raggi Gamma e i raggi UV. In diffrattometria, si usano le lunghezze d'onda che si trovano nel range che va da 0.5 a 2.5 Å. (Cullity, 1956)

I raggi X sono prodotti nel cosiddetto tubo a raggi X o tubo radiogeno, che è costituito da due elettrodi. Il filamento che costituisce il catodo viene riscaldato al fine di produrre elettroni per effetto termoionico. A causa dell'elevato voltaggio che viene mantenuto tra i due elettrodi, gli elettroni prodotti vengono proiettati a grande velocità verso l'anodo metallico. Nell'impatto, l'energia cinetica viene convertita per il 99% in calore e per l'1% in raggi X. (Cullity, 1956)

Con l'analisi diffrattometrica si ottengono due tipi di spettri: lo spettro continuo (o radiazione bianca) e lo spettro caratteristico (o spettro a righe), che riportano sulle ascisse la lunghezza d'onda e sulle ordinate l'intensità dei raggi X.

- Lo spettro continuo è dovuto ai raggi X che si vengono a creare a causa della rapida decelerazione degli elettroni che colpiscono l'anodo. L'energia cinetica degli elettroni bruscamente arrestati viene convertita in fotoni X. La distribuzione delle lunghezze d'onda di questo spettro non dipende dal materiale di cui è costituito l'anodo su cui impattano gli elettroni. (Cullity, 1956)
- Lo spettro caratteristico, invece, dipende dal tipo di atomi che vengono colpiti. Quando un elettrone accelerato impatta un atomo dell'anodo, se la sua energia cinetica è sufficiente, riesce a strappare un elettrone dall'atomo colpito. Questo atomo viene allora ionizzato e la lacuna che si è venuta a creare viene occupata da un elettrone di un livello superiore. Il salto dell'elettrone ad un livello di energia inferiore comporta l'emissione di un fotone X con una specifica lunghezza d'onda (l'energia di questo fotone è pari alla differenza di energia tra i due livelli elettronici). Le orbite permesse agli elettroni vengono identificate con le lettere maiuscole K, L, M, etc. Se l'elettrone che viene espulso dall'atomo si trovava nel guscio elettronico K, allora si parlerà di raggi X della serie K e la lacuna verrà occupata da elettroni provenienti dai livelli superiori L, M, N, etc. Generalmente in diffrattometria si utilizzano le lunghezze d'onda della serie K poiché le lunghezze d'onda maggiori sono più facilmente assorbite. La serie K può essere composta da diverse righe (cioè da diverse lunghezze d'onda): se la lacuna nel guscio K viene colmata da un elettrone del guscio L otteniamo le righe indicate con K_α, mentre se la lacuna nel guscio K viene colmata da un elettrone del guscio M, otteniamo le righe indicate con K_β. Dato che i raggi X emessi sono caratteristici del materiale di cui è costituito l'anodo, è bene precisare che in questo lavoro di tesi l'anodo del diffrattometro utilizzato è in rame. Per un anodo in rame, le lunghezze d'onda caratteristiche sono: $K_{\alpha_1} = 1.54060$ Å, $K_{\alpha_2} = 1.54443$ Å e $K_{\beta_1} = 1.39225$ Å. Queste righe danno origine ai picchi dello spettro caratteristico. (Cullity, 1956)

La diffrazione è un fenomeno che si verifica quando un'onda incontra una fenditura oppure una serie di oggetti di scattering equidistanti, a condizione che la lunghezza d'onda di questo impulso ondulatorio sia dello stesso ordine di grandezza della fenditura o della distanza regolare tra i centri di scattering. Si verifica così una modifica della direzione dell'onda incidente. (Cullity, 1956)

Essendo i reticoli cristallini formati da atomi equi spaziati ed essendo i raggi X delle onde elettromagnetiche con una lunghezza d'onda dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche nel cristallo (circa 1 o 2 Å), allora sparando un fascio di raggi X su un reticolo cristallino il fascio subirà una diffrazione e quindi un cambiamento di direzione. Questa è stata l'intuizione del fisico tedesco Max von Laue, sperimentalmente confermata nel 1912. (Cullity, 1956)

In seguito, il fisico inglese Bragg è stato in grado di esprimere le condizioni necessarie perché avvenga il fenomeno della diffrazione attraverso una semplice legge matematica che da lui prende il nome (formula 2.6). Quando un raggio monocromatico colpisce un materiale solido cristallino, gli elettroni degli atomi del reticolo acquistano energia e cominciano a vibrare. Nel loro moto oscillatorio, gli elettroni emettono onde elettromagnetiche che diffondono in tutte le direzioni. Affinché il raggio monocromatico

venga diffratto dal cristallo, le onde diffuse devono interferire in maniera costruttiva e ciò avviene quando i raggi X colpiscono piani cristallini paralleli ed equidistanti. Si ha interferenza costruttiva quando le condizioni soddisfano la legge di Bragg (formula 2.6).

$$n\lambda = 2d\ \sin\theta \tag{2.6}$$

Nella formula 2.6, n è un numero intero positivo, λ è la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti (fascio monocromatico), d è la distanza tra piani cristallini paralleli e θ è l'angolo che si forma tra il fascio incidente e i piani di diffrazione. λ e d sono solitamente misurati in nanometri o in angstroms. (Cullity, 1956)

In figura 2.8 si può osservare una rappresentazione grafica della legge di Bragg.

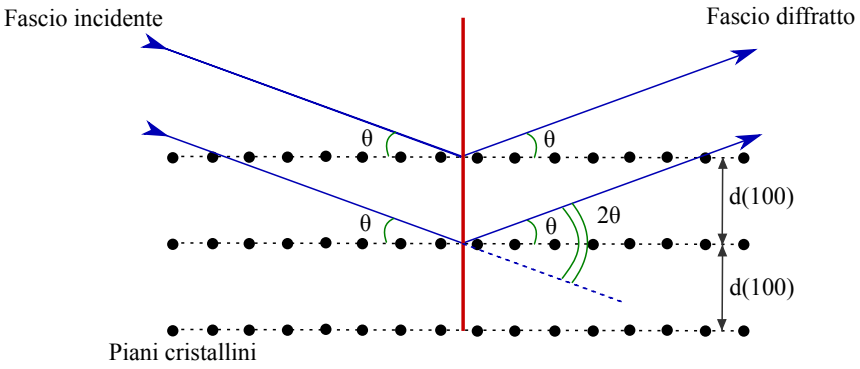


Figura 2.8: Rappresentazione della diffrazione di raggi X da parte di un reticolo cristallino (diffrazione di Bragg).

Sono necessarie due considerazioni: il raggio incidente, la normale al piano di diffrazione e il raggio diffratto sono sempre coplanari; l'angolo tra il raggio diffratto e il raggio trasmesso vale sempre 2θ. 2θ (e non θ) è l'angolo di diffrazione ed è l'angolo misurato durante l'analisi XRD. Inoltre, siccome $\sin\theta \leq 1$ e il valore più piccolo che può assumere n è 1, allora $\lambda \leq 2d$ e questo permette di scegliere la lunghezza d'onda opportuna per studiare un dato materiale cristallino. (Cullity, 1956)

Nonostante spesso si parli di riflessione dei raggi X, la diffrazione si differenzia dalla riflessione per tre aspetti fondamentali, come evidenziato da Cullity (1956):

- Il raggio diffratto è composto da tutti i raggi che vengono dispersi dagli atomi che si trovano nella direzione del raggio incidente e che quindi vengono colpiti da esso. La riflessione interessa soltanto un sottile strato superficiale.
- La diffrazione di un raggio monocromatico avviene soltanto a particolare angoli di incidenza che soddisfano la legge di Bragg (formula 2.6). La riflessione avviene per qualunque angolo di incidenza.
- A differenza della riflessione, l'intensità del raggio diffratto è molto più piccola dell'intensità del raggio incidente. I raggi X, infatti, penetrano in profondità nel reticolo cristallino e quindi ciascuno degli atomi che incontrano (posti su piani cristallini diversi e paralleli) disperde soltanto una frazione della radiazione.

2.2.2.2 Applicazione sperimentale

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato il diffrattometro X' PERT PRO della PANalytical (figura 2.9) per l'acquisizione degli spettri di diffrazione. I principali parametri di misura dell'analisi XRD condotta in laboratorio sono riportati nella tabella 2.4.

Figura 2.9: Il diffrattometro PANalytical X' PERT PRO.

Tabella 2.4. Principali parametri di misura dell'analisi XRD condotta in laboratorio.

Ampiezza angolare minima dello step	$2\theta = 0.001°$
Posizione angolare iniziale (campione OMMT)	$2\theta = 6.0231°$
Posizione angolare finale (campione OMMT)	$2\theta = 89.9771°$
Posizione angolare iniziale (rivestimento con 5 wt.% OMMT)	$2\theta = 6.0371°$
Posizione angolare finale (rivestimento con 5 wt.% OMMT)	$2\theta = 29.9831°$
Ampiezza angolare di scansione per step	$2\theta = 0.0260°$
Tempo di scansione per step	$t = 137.19$ s
Tipo di scansione	Continua
Lunghezza del campione	10 mm
Temperatura di misura	25 °C
Materiale anodico	Cu
Radiazione emessa dall'anodo rotante CuK_α	$\lambda = 1.54$ Å
Lunghezze d'onda	$K_{\alpha_1} = 1.54060$ Å
	$K_{\alpha_2} = 1.54443$ Å
	$K_{\beta_1} = 1.39225$ Å
Impostazioni generatore	40 mA, 40 kV

L'elaborazione dei dati ottenuti è stata possibile grazie al programma HighScore Plus, un software specifico di gestione dei dati.

2.2.3 La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) è una tecnica di misura non distruttiva che si basa sullo studio dell'impedenza monitorata in funzione della frequenza di un'onda sinusoidale applicata (Amirudin e Thierry, 1995). Questa tecnica di indagine, impiegata nella caratterizzazione di un'ampia varietà di sistemi elettrochimici, è stata utilizzata in questo lavoro di tesi poiché particolarmente adeguata nell'analisi dell'efficacia protettiva di rivestimenti organici di metalli soggetti ad un ambiente corrosivo, nonché nell'analisi delle proprietà elettriche di materiali organici (comportamento dielettrico, *water uptake*).

2.2.3.1 Principio di funzionamento

Ogni qualvolta un sistema allo stato stazionario viene perturbato, questo reagisce al disturbo in modo da arrivare a stabilizzarsi ad un nuovo punto di equilibrio. Il tempo necessario a raggiungere il nuovo stato stazionario è chiamato tempo di rilassamento (formula 2.7). (Amirudin e Thierry, 1995)

$$\tau = R \cdot C \tag{2.7}$$

Nella formula 2.7, τ è il tempo di rilassamento in secondi, R è la resistenza del circuito in Ohm e C è la capacità in Farad. (Amirudin e Thierry, 1995)
Nel nostro caso, tramite un potenziostato, il sistema (la cella elettrochimica) viene sollecitato applicando un potenziale sinusoidale E(t) che costituisce il disturbo (formula 2.8). La risposta al disturbo applicato è una corrente I(t) anch'essa sinusoidale e con la stessa frequenza (ω, frequenza angolare in radianti), ma che presenta uno sfasamento ϕ rispetto al potenziale in ingresso (formula 2.9). ϕ è anche detto *phase shift*, *time shift* o angolo di fase.

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \tag{2.8}$$
$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \tag{2.9}$$
$$\omega = 2\pi f \tag{2.10}$$

Dove E_0 è l'ampiezza del disturbo, I_0 è l'ampiezza della risposta, ω è la frequenza angolare in radianti e f è la frequenza in Hz. (Geenen, 1991)

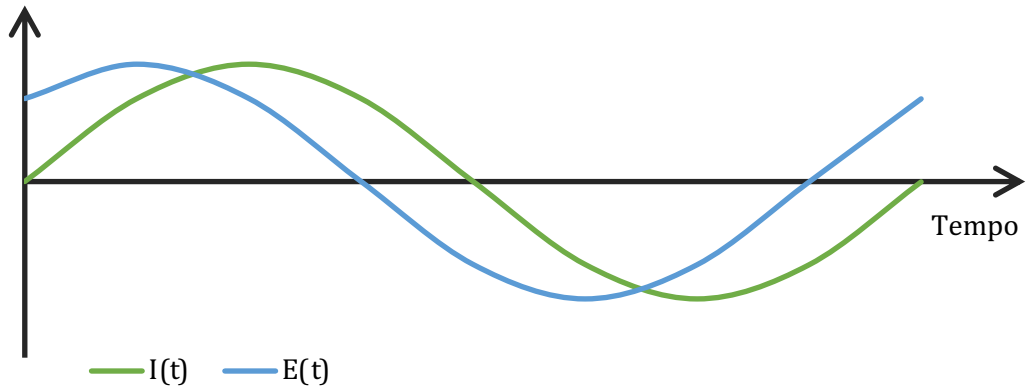


Figura 2.10: Rappresentazione dell'andamento sinusoidale e dello sfasamento tra E(t) e I(t).

Quando il disturbo è una tensione alternata e la risposta una corrente alternata, allora la funzione di trasferimento è l'impedenza (Amirudin e Thierry, 1995). L'impedenza (Z) è, infatti, una grandezza fisica che rappresenta la tendenza del circuito a resistere al passaggio di una corrente elettrica alternata. L'impedenza viene definita dalla formula 2.11 (Loveday *et al.*, 2004a).

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} \tag{2.11}$$

L'impedenza è data da due contributi: uno dovuto ai resistori ed è la cosiddetta componente resistiva, l'altro contributo è dato da elementi come i capacitori e gli induttori ed è la componente reattiva. È bene allora esprimere l'impedenza nella notazione dei numeri complessi in modo da poter distinguere i due contributi: la componente resistiva è la parte reale dell'impedenza (Z_{Re}), mentre la componente reattiva è la parte immaginaria (Z_{Im}). (Amirudin e Thierry, 1995)

$$Z(\omega) = Z_{Re} + jZ_{Im} \tag{2.12}$$
$$j = \sqrt{-1} \tag{2.13}$$
$$Z_{Re} = Z' \tag{2.14}$$
$$Z_{Im} = Z'' \tag{2.15}$$

Nella figura 2.11 è rappresentato il piano complesso, o piano di Argand-Gauss, in cui l'impedenza è rappresentata sia in coordinate cartesiane ($Z_{Re} = Z'$ e $Z_{Im} = Z''$) sia in coordinate polari (r e θ). (Amirudin e Thierry, 1995)

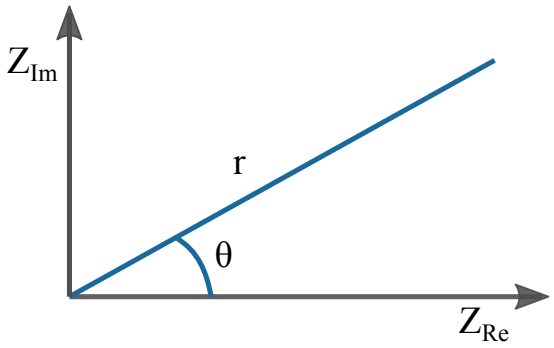


Figura 2.11: Piano di Argand-Gauss.

Le coordinate cartesiane permettono di costruire il diagramma di Nyquist, che riporta sulle ascisse la parte reale dell'impedenza e sulle ordinate la parte immaginaria. Con le coordinate polari si costruisce il diagramma di Bode, che presenta sulle ordinate il modulo in scala logaritmica (r) o l'angolo di fase, mentre sulle ascisse si trova la frequenza. Per poter descrivere l'impedenza sono necessari quindi tre parametri: il modulo dell'impedenza (*magnitude*, formula 2.16), la fase dell'impedenza (formula 2.17) e la frequenza ω. Nella notazione dei numeri complessi, il modulo e la fase sono dati dalle seguenti formule:

$$r = |Z| = Z_{magnitude} = \sqrt{{Z_{Re}}^2 + {Z_{Im}}^2} \tag{2.16}$$

$$\theta = \phi = \text{arctang}\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right) \tag{2.17}$$

Gli spettri di impedenza ottenuti sono ottimi strumenti per conoscere lo stato di un rivestimento protettivo che è stato lasciato per un certo tempo a contatto con un ambiente aggressivo. Un diagramma di Nyquist con un arco capacitivo (figura 2.12a) indica un rivestimento ancora integro, che presenta quindi buone proprietà barriera. Se l'arco lascia il posto ad un semicerchio significa che la soluzione elettrolitica ha cominciato a diffondere nel film (figura 2.12b). Quando il rivestimento comincia a deteriorarsi si notano più semicerchi (figura 2.12c) o un semicerchio e una linea inclinata di 45° rispetto all'asse delle ascisse (figura 2.12d). A parte alcune eccezioni, quando si hanno più semicerchi, quello a valori di frequenza bassi contiene informazioni circa le reazioni che avvengono sulle superfici elettrodiche, mentre quello a valori di frequenza più elevati rivela proprietà del rivestimento. Anche dalla forma più o meno sviluppata del semicerchio si possono ricavare informazioni importanti sullo stato di degradazione del rivestimento organico. Infatti, se sul diagramma di Nyquist si osservano dei semicerchi schiacciati (*depressed*), questo può essere dovuto o alla rugosità o eterogeneità superficiale oppure all'accumulo di prodotti di corrosione nei difetti del film cioè alla perdita di integrità del rivestimento. (Amirudin e Thierry, 1995)

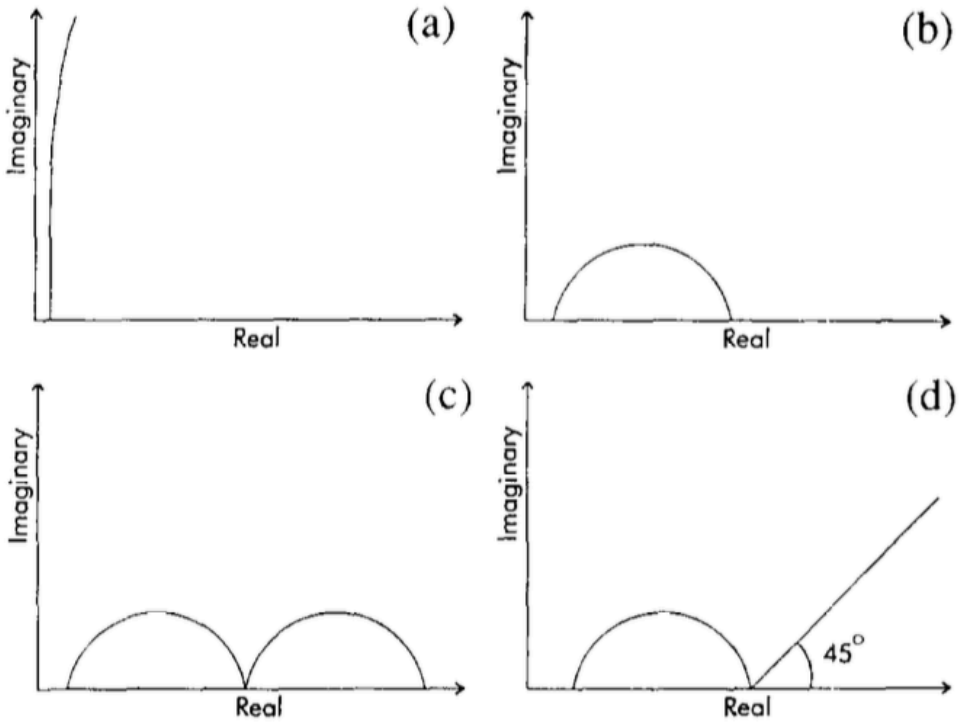


Figura 2.12: Esempi di diagrammi di Nyquist (Amirudin e Thierry, 1995).

2.2.3.2 La cella di misura

Le prove elettrochimiche EIS vengono effettuate in una cella elettrolitica a tre elettrodi formata da:

- l'elettrodo di lavoro (WE, *Working Electrode*), in cui ha luogo la reazione di cella e che è costituito dal campione in esame;
- l'elettrodo di riferimento (RE, *Reference Electrode*), che deve avere un potenziale estremamente stabile e non polarizzabile;
- il controelettrodo o elettrodo ausiliario (CE, *Counter Electrode*), che è inerte nella soluzione elettrolitica e assicura che la corrente non circoli attraverso l'elettrodo di riferimento per non influenzarne il potenziale.

Il potenziale all'elettrodo di lavoro viene fatto variare nel tempo rispetto all'elettrodo di riferimento. La corrente misurata passa dall'elettrodo di lavoro al controelettrodo.

2.2.3.3 Applicazione sperimentale

Le misure d'impedenza sono state effettuate al fine di valutare il comportamento a corrosione dei campioni. Per tutti i campioni le prove elettrochimiche sono state condotte in una cella a tre elettrodi riempita con una soluzione aerata 0.1 M di NaCl per simulare un ambiente corrosivo. Inoltre, per i campioni con lo 0% e il 5% in peso di OMMT sono state effettuate delle ulteriori prove con la cella riempita con una soluzione aerata al 3.5% in peso di NaCl. Per tutte le prove svolte, il campione rivestito costituisce l'elettrodo di lavoro, il controelettrodo è un filo in nichel-cromo inerte e l'elettrodo di riferimento è ad argento/argento cloruro. I tre elettrodi sono stati collegati al potenziostato Ivium

CompactStat che comunica con il software IviumSoft via porta USB sul PC. Le misure sono state effettuate nel range di frequenza che va da 0.01 Hz a 100 kHz, con un'ampiezza di tensione sinusoidale applicata di 100 mV. Il potenziostato controlla e misura la differenza di potenziale tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro, per cui solo l'impedenza tra questi due elettrodi viene misurata (Loveday *et al.*, 2004a). Il potenziale di libera corrosione (OCP, Open Circuit Potential) è stato monitorato per 3 minuti prima dell'inizio di ogni prova in modo da permettere al sistema di stabilizzarsi e di raggiungere lo stato stazionario. L'area del campione esposta alla soluzione aggressiva è di 0.78 cm^2. Per ogni campione sono state effettuate le misure di impedenza ogni 24 ore nell'arco di due settimane. Per tutto questo tempo, le celle con i campioni e la soluzione sono sempre state lasciate a temperatura ambiente.

2.2.3.4 Il circuito elettrico equivalente

La spettroscopia di impedenza elettrochimica risulta particolarmente efficace nell'analisi di rivestimenti organici protettivi depositati su metalli. Una volta ottenute le misure d'impedenza, l'interpretazione dei dati EIS si effettua utilizzando i circuiti elettrici equivalenti. Il circuito elettrico equivalente consta di elementi elettrici passivi, interconnessi tra loro in modo tale da creare un sistema rappresentativo dei processi fisici che avvengono nel caso in esame. Una delle maggiori sfide nell'utilizzo di questo metodo di interpretazione dei dati EIS è quella di decidere quale circuito equivalente tra tutte le infinite possibilità e combinazioni meglio descrive il sistema fisico in esame (Amirudin e Thierry, 1995). Dopo aver scelto il circuito elettrico equivalente, si ricorre ad un software (che nel nostro caso è il software IviumSoft) che consente di interpolare i dati d'impedenza e di quantificare il valore dei componenti del circuito stesso.

2.2.3.5 Gli elementi circuitali equivalenti

Gli elementi che compongono un circuito elettrico equivalente rappresentano ciascuno un fenomeno fisico che avviene nel sistema in esame. Inoltre, gli elementi che vengono collegati in serie rappresentano processi fisici che avvengono in sequenza, mentre gli elementi che vengono collegati in parallelo rappresentano processi che avvengono in simultanea.

I principali elementi elettrici passivi utilizzati nell'analisi EIS sono sintetizzati nella tabella sottostante (tabella 2.5) dove $j = \sqrt{-1}$, ω è la frequenza angolare, Y_0 è l'ammettenza (costante, indipendente dalla frequenza) e α è un esponente compreso tra -1 e 1. Il CPE (*constant phase element*) rappresenta elementi diversi a seconda del valore che assume α: se $\alpha = -1$ il CPE è un induttore, se $\alpha = 0$ è un resistore, se $\alpha = 0.5$ equivale a un'impedenza di Warburg, se $\alpha = 1$ è un capacitore e se $-1 \leq \alpha \leq 1$ presenta un comportamento dielettrico non ideale. (Amirudin e Thierry, 1995)

Tabella 2.5. Principali elementi elettrici passivi (Amirudin e Thierry, 1995).

Elemento	*Simbolo*	*Espressione dell'impedenza*
Resistenza	R	R
Capacità	C	$1/j\omega C$
Induttanza	L	$j\omega L$
Warburg	W	$1/Y_0(j\omega)^{1/2}$
CPE	Q	$1/Y_0(j\omega)^{\alpha}$

Vediamo ora il significato dei principali elementi elettrici passivi che si utilizzano per descrivere un metallo con un rivestimento organico soggetto ad un ambiente corrosivo:

- La resistenza della soluzione elettrolitica R_{sol} o R_u (*uncompensated resistance*) è la resistenza tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento. In genere, essendo la soluzione conduttiva, questo parametro assume valori molto bassi ($R_{sol} \cong 1 \div 50\ \Omega$), per cui può essere trascurato. (Loveday *et al.*, 2004b).

- La resistenza del rivestimento R_c o *pore resistance* è una misura del grado di penetrazione dell'elettrolita nei micropori del rivestimento o in zone a bassa densità di reticolazione. Si può considerare di avere un rivestimento organico dalle buone proprietà protettive se si ottiene $R_c \cong 10^6\ \Omega \cdot cm^2$. Di solito questo parametro decresce nel tempo a causa della penetrazione della soluzione elettrolitica nei pori, poiché maggiore è la saturazione dei pori e minore è la R_c. Questo andamento può, però, risultare invertito, con valori di R_c crescenti nel tempo, e questo è dovuto ad un deposito dei prodotti di corrosione che vanno a bloccare i pori. (Amirudin e Thierry, 1995)

- La resistenza al trasferimento di carica R_{ct} (*charge-transfer resistance*) è generata da una singola reazione elettrochimica cineticamente controllata. Quando il sovrapotenziale è trascurabile e il sistema elettrochimico è all'equilibrio, la resistenza al trasferimento di carica si può calcolare con la formula 2.18 (Gamry Instruments Inc, 2005).

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \tag{2.18}$$

  dove R è la costante dei gas perfetti, T è la temperatura in gradi Kelvin, n è il numero di elettroni scambiati, F è la costante di Faraday e i_0 è la densità di corrente di scambio.

- La capacità del doppio strato C_{dl} (*double-layer capacitance*) è la capacità di un condensatore i cui piatti conduttori sono il metallo e la soluzione elettrolitica, mentre il dielettrico è il doppio strato elettrico che si viene a creare all'interfaccia metallo-elettrolita. Se il rivestimento aderisce perfettamente al substrato metallico, allora il metallo non entra in contatto con la soluzione elettrolitica e in questi casi il C_{dl} può essere considerato come una misura dell'area di delaminazione del rivestimento. (Loveday *et al.*, 2004b)

- La capacità del rivestimento C_c (*coating capacitance*) può essere descritta come la capacità di un condensatore i cui piatti conduttori sono il metallo e la soluzione elettrolitica, mentre il dielettrico è il rivestimento organico protettivo. La capacità del rivestimento viene definita dalla formula 2.19:

$$C_c = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \tag{2.19}$$

C_c è la capacità in Farad, A è l'area dei piatti, ε è la costante dielettrica del materiale che separa i due piatti, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm è la permittività del vuoto, d è lo spessore del materiale (Loveday *et al.*, 2004b). Dal momento che la permittività dell'acqua è circa 80 mentre la permittività dei rivestimenti organici assume valori molto inferiori (3-4), il valore di C_c è anche una misura del *water uptake*, come vedremo nel paragrafo 2.2.4.

2.2.3.6 Esempi di circuiti elettrici equivalenti

Un esempio di circuito elettrico equivalente semplice ma comune è la cella di Randles. Si tratta di un circuito caratterizzato da un resistore che si trova in serie con un capacitore e un resistore in parallelo fra loro. Questo modello può essere utilizzato per descrivere due situazioni fisiche diverse: nel primo caso (figura 2.13a) rappresenta il comportamento di un rivestimento organico a contatto con una soluzione elettrolitica per cui i componenti sono la resistenza della soluzione, la capacità del rivestimento e la resistenza del rivestimento, nel secondo caso (figura 2.13b) il modello di Randles descrive il comportamento di un metallo direttamente a contatto con una soluzione corrosiva per cui i componenti sono la resistenza della soluzione, la capacità del doppio strato e la resistenza di polarizzazione. (Loveday *et al.*, 2004a)

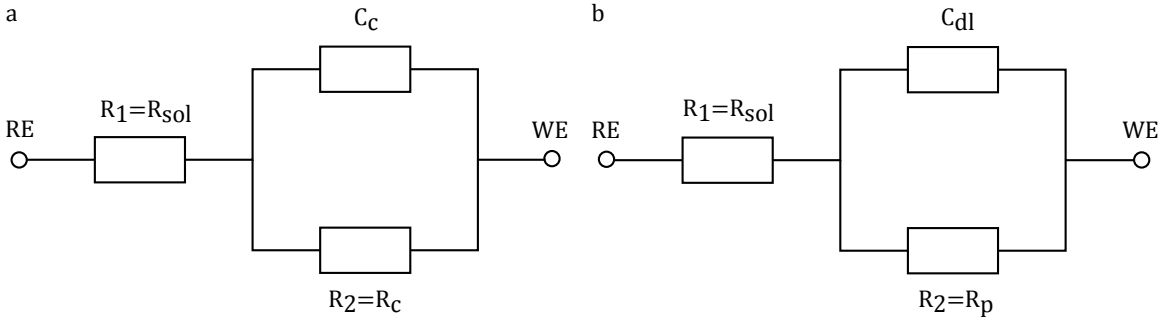


Figura 2.13: Cella di Randles in due diverse situazioni fisiche: (a) rivestimento organico a contatto con una soluzione elettrolitica e (b) metallo direttamente a contatto con una soluzione corrosiva.

Se analizziamo il diagramma di Bode della cella di Randles (figura 2.14), notiamo un comportamento resistivo ai due estremi del diagramma, a frequenze molto basse e molto alte, con l'angolo di fase che si annulla in entrambi i casi (resistore puro). A basse frequenze (zona a sinistra del diagramma) il valore del modulo dell'impedenza corrisponde alla somma delle due resistenze ($R_1 + R_2$) in quanto l'impedenza di un capacitore a frequenze molto basse va verso infinito. La corrente passa quindi solo attraverso i due resistori, che si comportano come fossero in serie. Maggiore è la frequenza e più l'impedenza del capacitore diminuisce. In questo caso la maggior parte della corrente passa attraverso il capacitore e una parte molto minore passa attraverso il

resistore in parallelo. Il modulo dell'impedenza è quindi il valore della resistenza in serie (R_1) e notiamo di nuovo un comportamento resistivo. A valori di frequenza intermedi, invece, emerge un comportamento capacitivo, con l'angolo di fase che si avvicina a -90° e il modulo dell'impedenza che assume valori intermedi fra quelli citati prima (($R_1 + R_2$) e R_1) perché diventa rilevante il ruolo del capacitore. (Loveday *et al.*, 2004a)

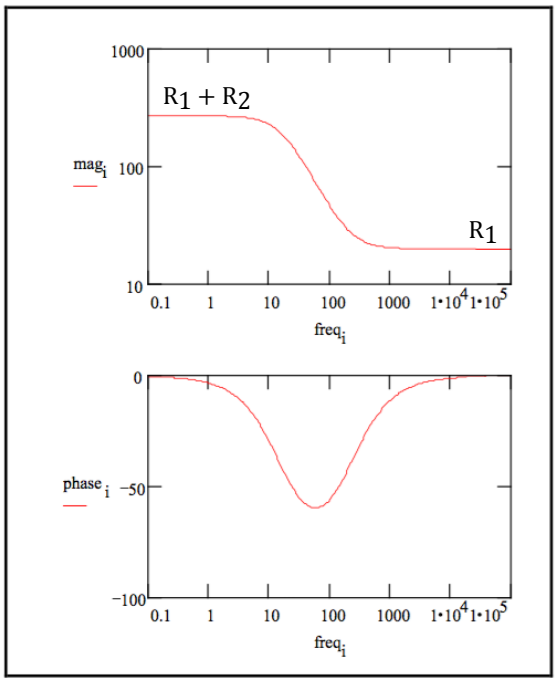


Figura 2.14: Diagramma di Bode della cella di Randles da Gamry Instruments Inc. (2005) con modifiche.

Per quanto riguarda il diagramma di Nyquist, la cella di Randles dà origine ad un semicerchio che indica la presenza di una sola costante di tempo di rilassamento (abbiamo soltanto un resistore e un capacitore in parallelo fra loro, quindi una sola interfaccia). Il diametro del cerchio sull'asse reale corrisponde al valore della resistenza in parallelo (R_2), come si può vedere in figura 2.15. (Amirudin e Thierry, 1995)

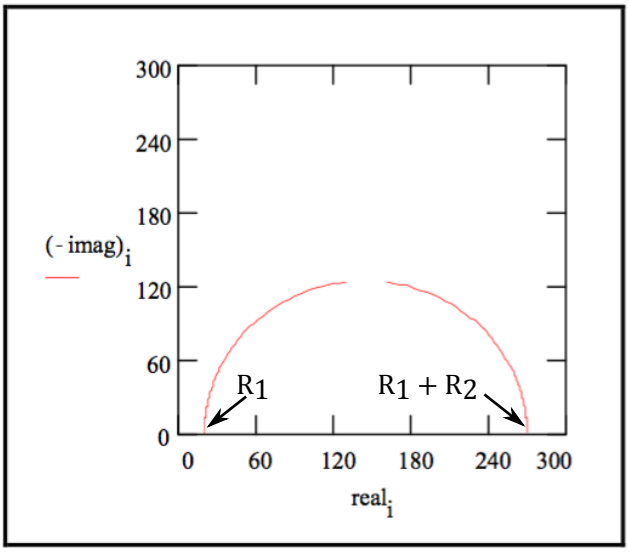


Figura 2.15: Diagramma di Nyquist della cella di Randles da Gamry Instruments Inc. (2005) con modifiche.

Un altro esempio di circuito elettrico equivalente lo ritroviamo nel lavoro di Varela Caselis *et al.* (2018), che hanno studiato il comportamento a corrosione di una resina epossidica (Araldite 506) arricchita di nanoparticelle di montmorillonte organo-modificata. Una soluzione al 5% in peso di NaCl è stata utilizzata per simulare l'ambiente corrosivo. L'interpolazione dei dati di impedenza è stata effettuata con il circuito elettrico equivalente riportato in figura 2.16.

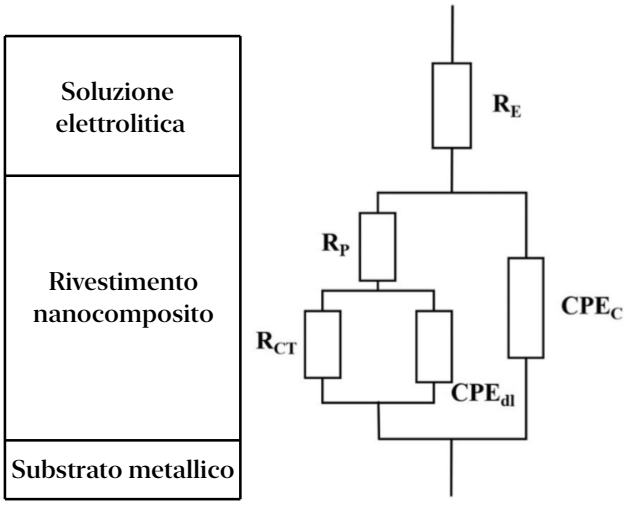


Figura 2.16: Circuito elettrico equivalente rappresentativo del sistema in esame. Figura tratta da Varela Caselis *et al.* (2018) con modifiche.

All'inizio dell'immersione, il diagramma di Bode (figura 2.17a) presenta una retta di pendenza negativa (-1) e questo indica che il rivestimento si comporta come un capacitore ideale. Questo comportamento è stato descritto da tutti i campioni studiati: quello allo 0%, all'1%, al 3% e al 5% in peso di montmorillonite organo-modificata. Dopo 850 ore dall'inizio dell'immersione nella soluzione aggressiva, il diagramma di Bode (figura 2.17d) presenta per il campione con il 3% in peso di nanofiller il valore di impedenza maggiore. I valori di impedenza minori sono raggiunti dai campioni con l'1% e il 5% in peso di OMMT e ciò significa che la loro capacità protettiva si è ridotta. Questa diminuzione della capacità protettiva molto probabilmente è dovuta alla diffusione di molecole d'acqua nel rivestimento. (Varela Caselis *et al.*, 2018)

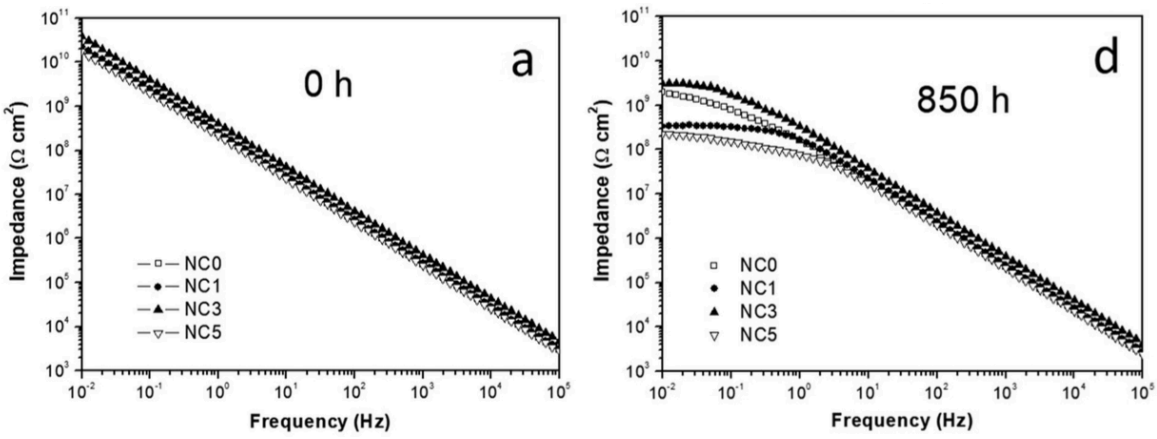


Figura 2.17: Diagrammi di Bode all'inizio e dopo 850 ore di immersione in una soluzione al 5% in peso di NaCl (Varela Caselis *et al.*, 2018).

Un ultimo esempio di circuito elettrico equivalente si ritrova nel lavoro di Nematollahi *et al.* (2010), in cui è stato analizzato il comportamento a corrosione di una resina epossidica arricchita in un caso con nanoparticelle di una montmorillonite organo-modificata (Cloisite 30B) e in un altro con nanoparticelle di vetro. Per l'interpolazione dei dati di impedenza sono stati scelti due modelli di circuiti elettrici equivalenti. Il primo modello (figura 2.18a) ha permesso di descrivere i fenomeni fisici del sistema in esame prima che la soluzione elettrolitica riuscisse a diffondere nel rivestimento. Una volta che l'elettrolita è riuscito a penetrare attraverso il rivestimento e a raggiungere il substrato metallico, sono cominciati i processi corrosivi ed è stato utilizzato il secondo modello (figura 2.18b) per descrivere questa nuova situazione.

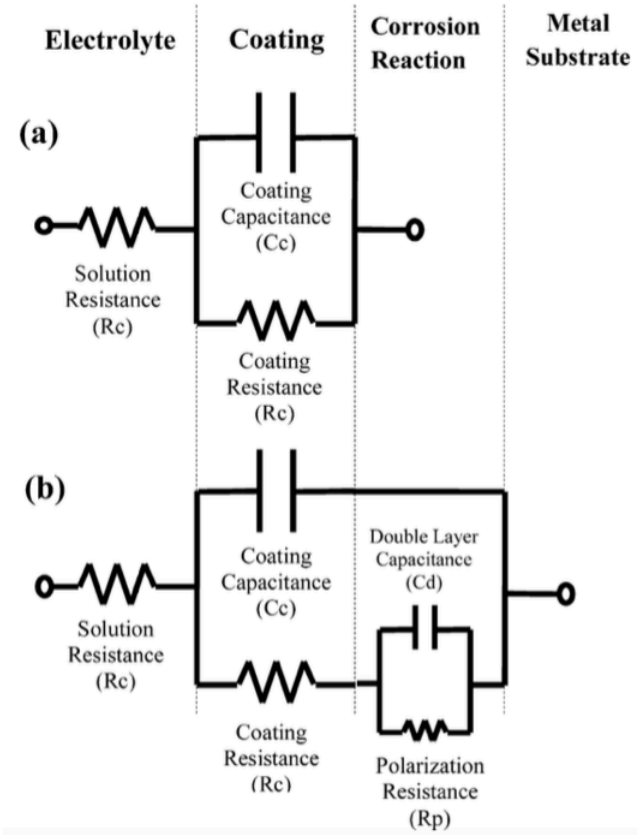


Figura 2.18: Circuiti elettrici equivalenti rappresentativi del sistema in esame (Nematollahi *et al.*, 2010).

In figura 2.19 sono riportati i diagrammi di Nyquist e Bode dopo 4 giorni di immersione nella soluzione elettrolitica (soluzione al 5% in peso di NaCl). Nel diagramma di Nyquist si nota che per tutti i campioni comincia ad emergere il semicerchio tipico della cella di Randles, indicativo di una diminuzione della capacità protettiva del rivestimento, ad eccezione del campione con il 3% in peso di nanoparticelle di vetro. Per brevi periodi di immersione, si ottengono soltanto singoli loop capacitivi. Dopo 15 giorni di immersione, nel diagramma di Nyquist (figura 2.20) si nota che per il campione senza aggiunta di nanofiller e per il campione con l'1% in peso di OMMT cominciano a delinearsi due semicerchi (due costanti di tempo capacitive). A questo punto, i dati EIS vengono interpolati con il secondo modello di circuito equivalente in quanto l'acqua ha cominciato a diffondere attraverso il rivestimento. La seconda costante di tempo indica che è iniziato il processo di corrosione al di sotto del rivestimento. (Nematollahi *et al.*, 2010)

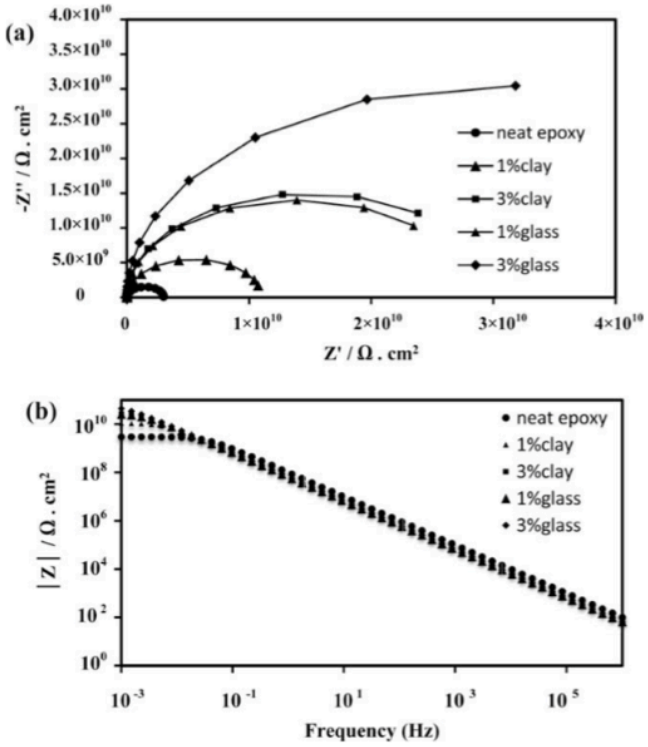


Figura 2.19: Diagrammi di Nyquist e di Bode dopo 4 giorni di immersione nella soluzione al 5% in peso di NaCl (Nematollahi *et al.*, 2010).

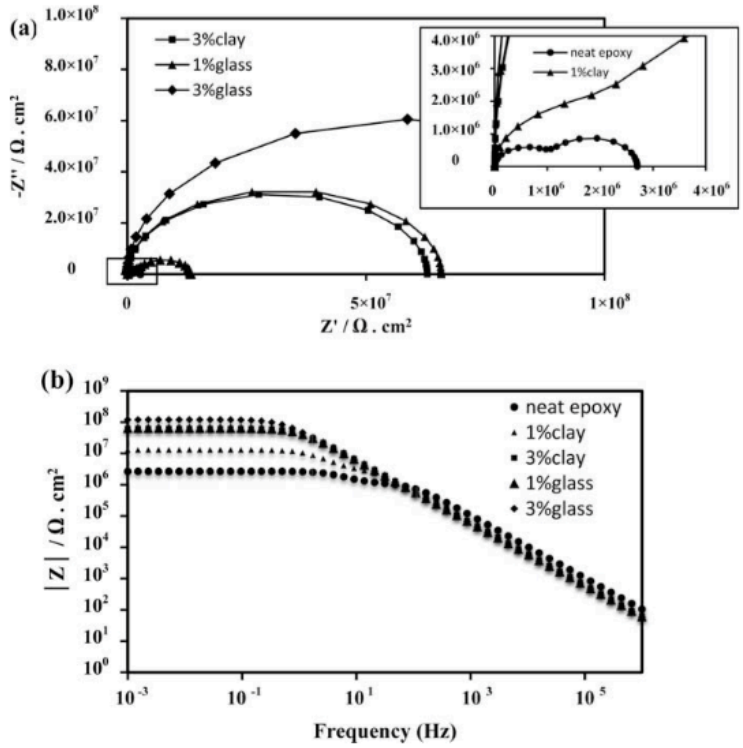


Figura 2.20: Diagrammi di Nyquist e di Bode dopo 15 giorni di immersione nella soluzione al 5% in peso di NaCl (Nematollahi *et al.*, 2010).

2.2.4 L'equazione di Brasher-Kingsbury

Le misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica e l'interpolazione degli spettri mediante circuiti elettrici equivalenti permettono di ottenere i valori della capacità per rivestimenti organici immersi in soluzioni acquose. La capacità del rivestimento è data dalla formula 2.19.

$$C_c = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \tag{2.19}$$

C_c è la capacità in Farad, A è l'area del campione esposta alla soluzione elettrolitica, ε è la costante dielettrica del rivestimento, $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-14}$ F/cm è la permittività del vuoto, d è lo spessore del rivestimento. Il sistema elettrochimico viene visto come un condensatore in cui i piatti conduttori sono il substrato metallico e la soluzione elettrolitica, mentre il rivestimento è il dielettrico.

La capacità del rivestimento è un parametro molto importante da conoscere in quanto correlato alle proprietà barriera del rivestimento stesso. Quando un rivestimento è immerso in una soluzione acquosa, le molecole d'acqua cominciano a permeare lentamente nel film fino ad arrivare al substrato metallico sottostante dove innescano il processo corrosivo. In genere, un rivestimento polimerico presenta una costante dielettrica molto bassa ($\varepsilon = 3 \div 8$), mentre l'acqua ha una permittività di 78.3 a 25 °C (Castela e Simões, 2003). Questo significa che anche piccole quantità di acqua che diffondono nel film polimerico possono modificare sensibilmente la costante dielettrica complessiva del rivestimento e di conseguenza varia anche la C_c. Dalla misura della capacità in funzione del tempo di immersione è possibile valutare il *water uptake*, ovvero la frazione di acqua che viene assorbita dal rivestimento. (Deflorian *et al.*, 1999)

Come descritto da Deflorian *et al.* (1999), esiste un andamento ideale della capacità di un rivestimento organico immerso in una soluzione aggressiva in funzione del tempo di immersione. Questo trend ideale è riportato in figura 2.21. Si possono osservare tre fasi distinte. La prima fase, caratterizzata da un andamento crescente della C_c, è dovuta ad una diffusione e distribuzione omogenea di molecole d'acqua nel rivestimento. La seconda fase è caratterizzata da un plateau ed è, infatti, la fase di saturazione della matrice polimerica. In questo step, la capacità raggiunge un valore costante nel tempo. Dopo questa fase, la capacità del rivestimento ricomincia a crescere a causa di un accumulo eterogeneo di acqua. In quest'ultima fase, si formano dei cluster d'acqua nei pori e nei difetti del film oppure al di sotto del film. È bene precisare che i sistemi reali raramente seguono l'andamento appena descritto.

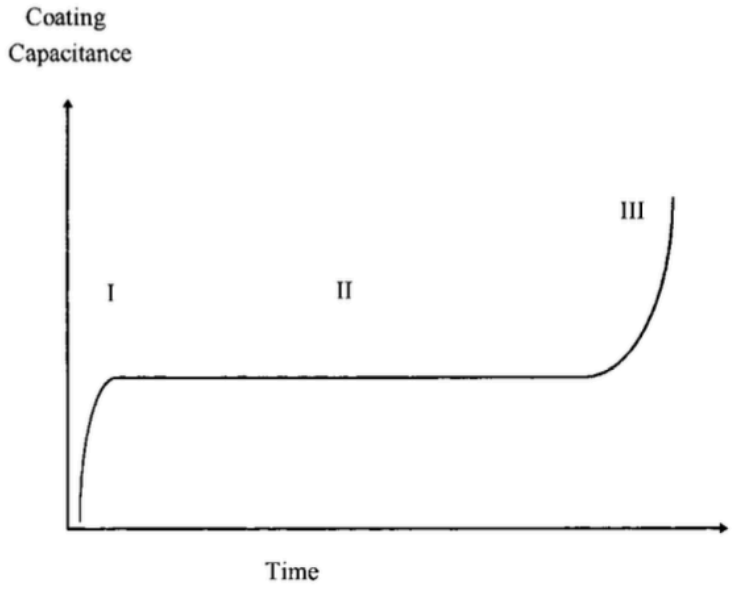


Figura 2.21: Andamento ideale della capacità del rivestimento in funzione del tempo di immersione in soluzioni acquose (Deflorian *et al.*, 1999).

Il modello più utilizzato per il calcolo del *water uptake* è quello proposto da Brasher-Kingsbury nel 1954 (formula 2.20). (Castela e Simões, 2003)

$$\phi_t = \frac{\log\ (C_t/C_0)}{\log\ (\varepsilon_w)} \qquad (2.20)$$

ϕ_t è la frazione volumica dell'acqua al tempo t, C_0 è la capacità in Farad al tempo iniziale, C_t è la capacità in Farad al tempo t e ε_w è la costante dielettrica dell'acqua.

Come riportato da Castela e Simões (2003), il modello di Brasher-Kingsbury si basa su una serie di ipotesi semplificative:

- La capacità dipende soltanto dal rivestimento e non dalla soluzione in cui il rivestimento è immerso. Questa ipotesi è valida soltanto se la soluzione è conduttiva.
- La variazione della capacità dipende dalla diffusione di sole molecole d'acqua, per cui il rivestimento deve essere poco permeabile agli ioni perché questa assunzione sia valida.
- Il valore della costante dielettrica dell'acqua permeata nel rivestimento è assunto pari alla costante dielettrica dell'acqua libera ($\varepsilon_w = 78.3$ a 25 °C).
- Non si verifica il fenomeno dello swelling, cioè il rivestimento non rigonfia.
- L'equazione di Brasher-Kingsbury è applicabile soltanto alla fase di diffusione e distribuzione uniforme dell'acqua nel rivestimento e alla fase di saturazione.
- All'inizio dell'immersione, nel rivestimento non ci sono solventi polari.

Tra queste ipotesi semplificative, le tre assunzioni che molto spesso portano a risultati poco validi sono le seguenti:

1. Non si verifica swelling. La matrice polimerica, in realtà, rigonfia. Dato che nella formula 2.19 lo spessore del rivestimento si trova a denominatore, se lo spessore aumenta, la capacità diminuisce e non viene più rispettato l'andamento ideale che si osserva in figura 2.21.
2. L'acqua è omogeneamente distribuita all'interno del rivestimento. In realtà, un rivestimento organico difficilmente presenta una struttura omogenea in quanto

spesso si trovano zone a minore o maggiore densità di reticolazione, difetti e pori. Un altro motivo per cui un rivestimento non è omogeneo è la presenta di pigmenti, come nel nostro caso in cui la matrice epossidica è arricchita con varie percentuali di nanoargilla. Dato che l'equazione di Brasher-Kingsbury si applica soltanto a rivestimenti in cui l'acqua è omogeneamente distribuita, spesso è difficile ottenere risultati validi. (Deflorian *et al.*, 1999)

3. Il valore della costante dielettrica dell'acqua è assunto pari alla costante dielettrica dell'acqua libera, ovvero $\varepsilon_w \cong 80$ (a temperatura ambiente). L'acqua che permea nel rivestimento, però, non è sempre acqua libera, poiché potrebbe formare dei legami. In questo caso, il valore di ε_w scende a 50-60. Usare un valore maggiore va a sottostimare la frazione d'acqua effettivamente permeata nel rivestimento. (Deflorian *et al.*, 1999)

2.2.5 Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM)

Il microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscope, SEM) è un dispositivo che permette di osservare e di indagare la superficie dei materiali. Il principio di funzionamento è lo stesso del microscopio ottico, ma cambia la sorgente che produce l'immagine: mentre nel microscopio ottico la sorgente è la luce visibile, nel microscopio elettronico la sorgente è un raggio di elettroni accelerati. Dal momento che gli elettroni hanno una lunghezza d'onda minore della luce visibile, con il microscopio elettronico si ottiene una migliore risoluzione d'immagine. (Akhtar *et al.*, 2018)

Tramite l'ausilio di un cannone di elettroni, il campione viene colpito da un raggio di elettroni accelerati, detti elettroni primari. In base al tipo di interazione che si viene a creare tra gli elettroni primari e gli atomi del campione, verranno espulsi elettroni secondari (secondary electrons, SE) ed elettroni retrodiffusi (backscattered electrons, BSE). Questi elettroni vengono analizzati grazie ad un detector (un collettore di elettroni). Si ottengono così informazioni sulla morfologia (forma e dimensione), topografia (texture, rugosità), composizione (elementi e composti), orientazione dei grani e altre proprietà della superficie del materiale. Ai fini di questo lavoro di tesi, sono stati analizzati soltanto gli elettroni secondari, in quanto forniscono informazioni su morfologia e topografia. (Akhtar *et al.*, 2018)

I campioni da testare devono essere materiali elettricamente conduttivi in modo da evitare un accumulo di carica sulla superficie. Se così non fosse, il campione deve essere rivestito di uno strato conduttivo che rifletta velocemente gli elettroni. Un eventuale accumulo di carica sulla superficie, infatti, produrrebbe immagini molto luminose. In questo lavoro di tesi, i campioni analizzati sono stati sottoposti a cromatura in quanto il rivestimento di resina epossidica (con varie percentuali di OMMT), dopo due settimane di corrosione accelerata, avrebbe dato problemi di conduttività. (Akhtar *et al.*, 2018)

Come descritto da Akhtar *et al.* (2018), la strumentazione di un SEM comprende:

- Il cannone elettronico;
- Il sistema per il vuoto spinto;
- La colonna, in cui troviamo: le lenti condensatore (diminuiscono il diametro del fascio di elettroni per permettere una risoluzione migliore), le bobine di

deflessione (permettono di deflettere il fascio di elettroni in diverse direzioni in modo da effettuare una scansione di tutta l'area del campione), la lente obiettivo (focalizza il fascio elettronico sul campione), il porta-campioni e il detector.

Il cannone elettronico, cioè la sorgente di emissione, può essere di due tipi: emettitore termoionico ed emettitore di campo. In base al tipo di sorgente di emissione, distinguiamo il SEM e il FESEM. Il microscopio elettronico a scansione SEM è dotato di emettitore termoionico, quindi gli elettroni vengono generati riscaldando il catodo (un filamento di tungsteno W o esaboruro di lantanio LaB_6) con una corrente elettrica. Il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo FESEM è dotato invece del *field emission gun* (FEG), in cui il catodo è un singolo cristallo di tungsteno di raggio inferiore ai 100 nm. Questo tipo di sorgente produce una corrente elevata e stabile in un piccolo raggio e ciò permette di ottenere una migliore risoluzione con una minore carica sul campione. Esistono due tipi di FEG: la sorgente a catodo freddo e la sorgente di emissione termoionica assistita (emettitore di campo Schottky). La sorgente a catodo freddo genera elettroni non per effetto termoionico (cioè riscaldando il catodo), bensì posizionando il catodo in una zona in cui viene creato un elevato potenziale elettrico. Nella sorgente Schottky, invece, si sfrutta sia la generazione di un campo elettrico, sia il riscaldamento del catodo (fino a 1800 K). In questo caso il catodo è costituito da una punta (*tip*) di tungsteno dotata di un serbatoio di ossido di zirconio ZrO. (Akhtar *et al.*, 2018)

In laboratorio è stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione FESEM SUPRA 40 (ZEISS) con sorgente ad emissione di campo Schottky e colonna GEMINI FESEM.

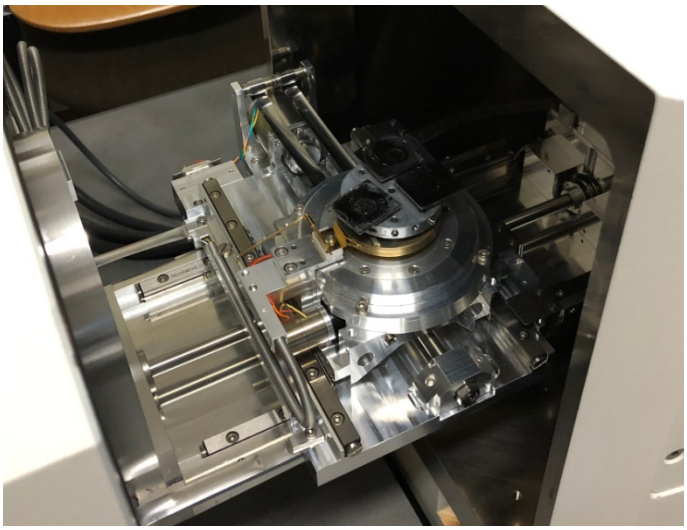


Figura 2.22: Il dispositivo porta-campioni del FESEM SUPRA 40 (ZEISS).

Il FESEM richiede un sistema di vuoto molto spinto per evitare l'interazione degli elettroni secondari con molecole di gas ed ottenere così una migliore risoluzione delle immagini. Il vuoto richiesto nella zona del cannone elettronico è nel range di $10^{-10} \div 10^{-11}$ Torr, mentre nella camera con il campione è richiesto nel range $10^{-5} \div 10^{-6}$ Torr. La risoluzione spaziale di un FESEM è minore di 2 nm. (Akhtar *et al.*, 2018).

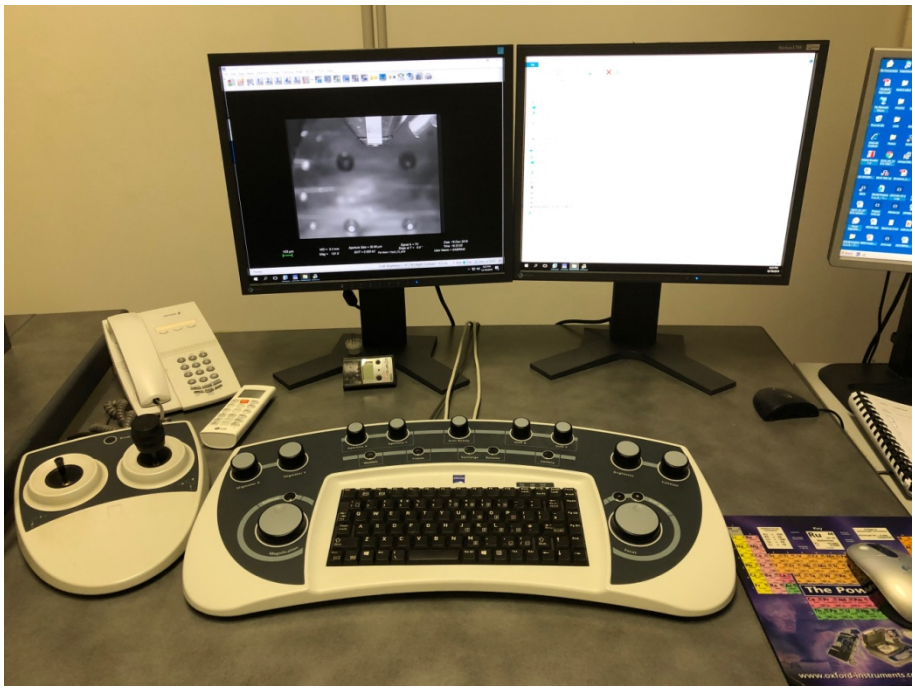


Figura 2.23: Postazione per l'analisi delle immagini ricavate con il FESEM SUPRA 40 (ZEISS).

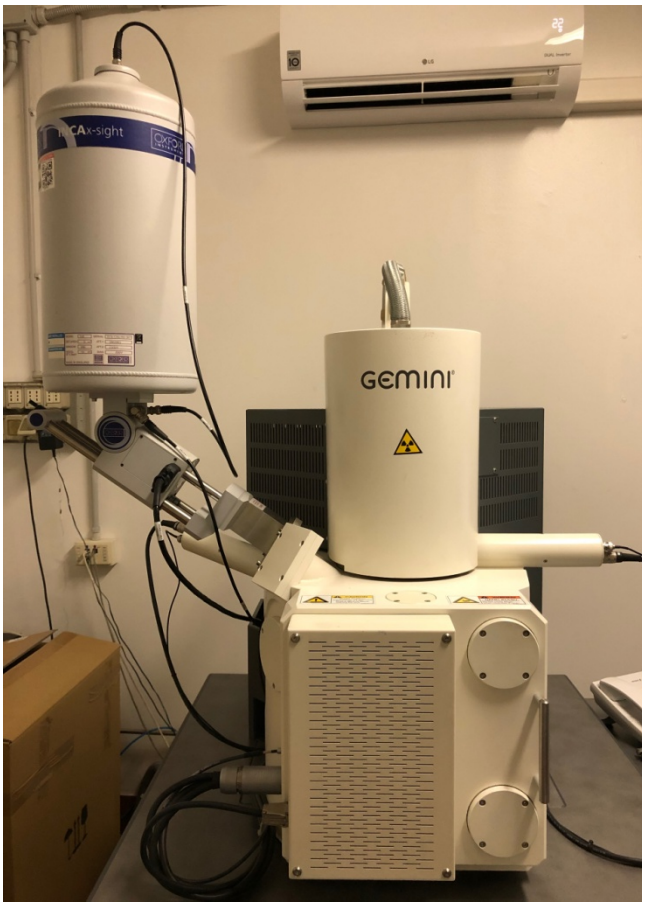


Figura 2.24: Colonna GEMINI FESEM SUPRA 40 (ZEISS).

2.2.6 La *copper cementation technique*

La *copper cementation technique* o *copper decoration technique* è una tecnica che permette di rendere visibili i difetti presenti in un rivestimento e quindi anche la loro distribuzione. (Ürgen *et al.*, 1995)

Questa tecnica si basa sulla reazione chimica di cementazione. In questo tipo di reazione, il metallo più nobile (nel nostro caso il rame) precipita dalla soluzione dei suoi sali come metallo libero, mentre il metallo meno nobile (il ferro) dal substrato metallico passa in soluzione.

Il campione metallico rivestito viene messo a contatto con una soluzione contenente ioni rameici Cu^{2+}. In particolare, in questo lavoro di tesi è stata preparata una soluzione 0.1 M di solfato di rame ($CuSO_4$) anidro. Si verificano le seguenti reazioni: la semireazione di riduzione del rame (equazione 2.21) e la semireazione di ossidazione del ferro (equazione 2.22).

$$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Cu^0_{(s)} \quad (2.21)$$

$$Fe^0_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \quad (2.22)$$

Il ferro passa in soluzione come solfato di ferro ($FeSO_4$) e rilascia elettroni che vengono acquistati dal rame. Il rame metallico, quindi, si deposita preferenzialmente nei siti in cui il substrato metallico è lasciato scoperto dal rivestimento. Il difetto assume così il tipico colore rossastro del rame metallico e diventa visibile anche ad occhio nudo, come si può vedere in figura 2.25. (Ürgen *et al.*, 1995)

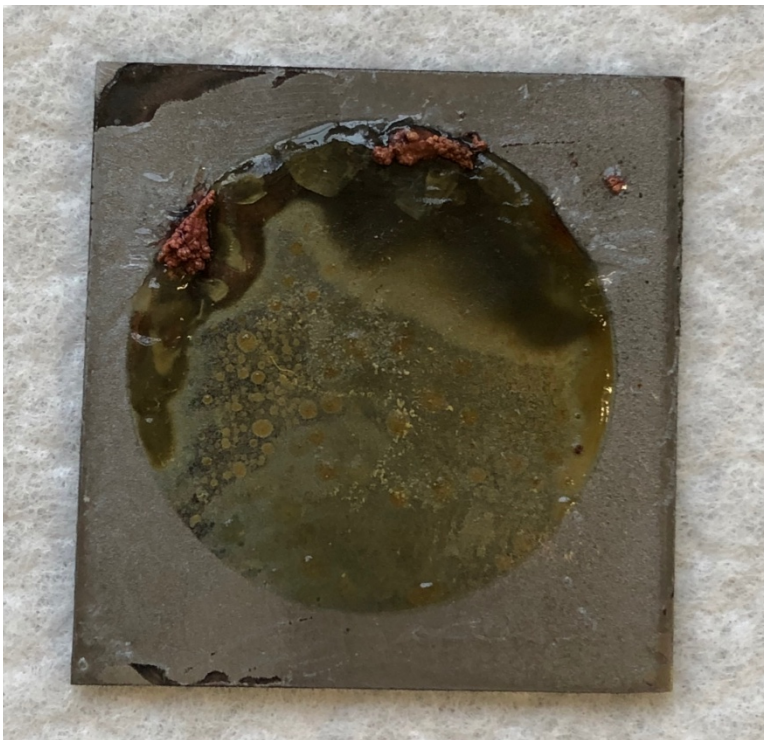


Figura 2.25: Foto di un campione rivestito di resina epossidica arricchita di nanoparticelle di OMMT (5% in peso) dopo 48 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro. Sono ben visibili i depositi spugnosi e rossastri di rame metallico.

3. Risultati e discussione

3.1 Caratterizzazione dei rivestimenti

3.1.1 L'analisi ATR/FT-IR

La spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata (ATR/FT-IR) ha permesso di analizzare dal punto di vista chimico la superficie dei seguenti campioni: una miscela costituita dal monomero di resina epossidica con il 4% in peso di fotoiniziatore Irgacure 250 (prima della polimerizzazione con la lampada UV), il rivestimento di sola resina epossidica reticolata, il rivestimento di resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT e il rivestimento di resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl.

Per prima cosa, si sono confrontati gli spettri ATR/FT-IR del monomero e del fotoiniziatore (figura 3.1) con gli spettri dei rivestimenti di sola resina epossidica reticolata e di resina epossidica reticolata con il 5% in peso di OMMT. In questo modo, infatti, si può valutare se il processo di polimerizzazione viene ostacolato o meno dalla presenza della montmorillonite nella matrice epossidica.

Il gruppo funzionale che viene preso in considerazione è il gruppo epossidico. Le bande di assorbimento associate all'anello epossidico dovrebbero diminuire di intensità o scomparire in seguito al processo di fotopolimerizzazione. La banda di frequenza compresa tra 750 e 880 cm^{-1} e quella compresa tra 815 e 950 cm^{-1} sono associate alla vibrazione dell'anello ossiranico (Socrates, 2004). Ad esempio, González *et al.* (2012), per la resina epossidica DGEBA, riportano che il picco a 831 cm^{-1} è dovuto allo stretching del legame $C-O-C$ dell'ossirano, mentre il picco a 915 cm^{-1} è dovuto allo stretching del legame $C-O$ dell'ossirano. In figura 3.2, si può notare che i picchi a 903, 842 e 809 cm^{-1} sono presenti soltanto nello spettro ATR/FT-IR del rivestimento prima della polimerizzazione e scompaiono o diminuiscono molto di intensità per i rivestimenti reticolati. Sempre in figura 3.2, si nota un quarto picco a 788 cm^{-1} che scompare dopo il processo di fotopolimerizzazione. Questa banda viene associata al gruppo epossidico in diversi lavori (Sangermano *et al.*, 2002; Sangermano *et al.*, 2005; Malucelli *et al.*, 2007; Martin-Gallego *et al.*, 2011) in cui viene utilizzata la resina epossidica CE (3,4-epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxy-cyclohexan carboxylate). Infine, in figura 3.3 si notano altri due picchi che scompaiono o diminuiscono di intensità nei rivestimenti che hanno subito fotopolimerizzazione, ovvero i picchi a 1140 e 1169 cm^{-1}. Cholake *et al.* (2014), per la resina epossidica DGEBA, hanno associato il picco a 1132 cm^{-1} allo stretching del legame $C-O-C$ dell'ossirano.

Dal momento che questi picchi caratteristici del gruppo epossidico diminuiscono molto di intensità, si potrebbe affermare che il processo di polimerizzazione non viene ostacolato dalla presenza della montmorillonite nella matrice epossidica.

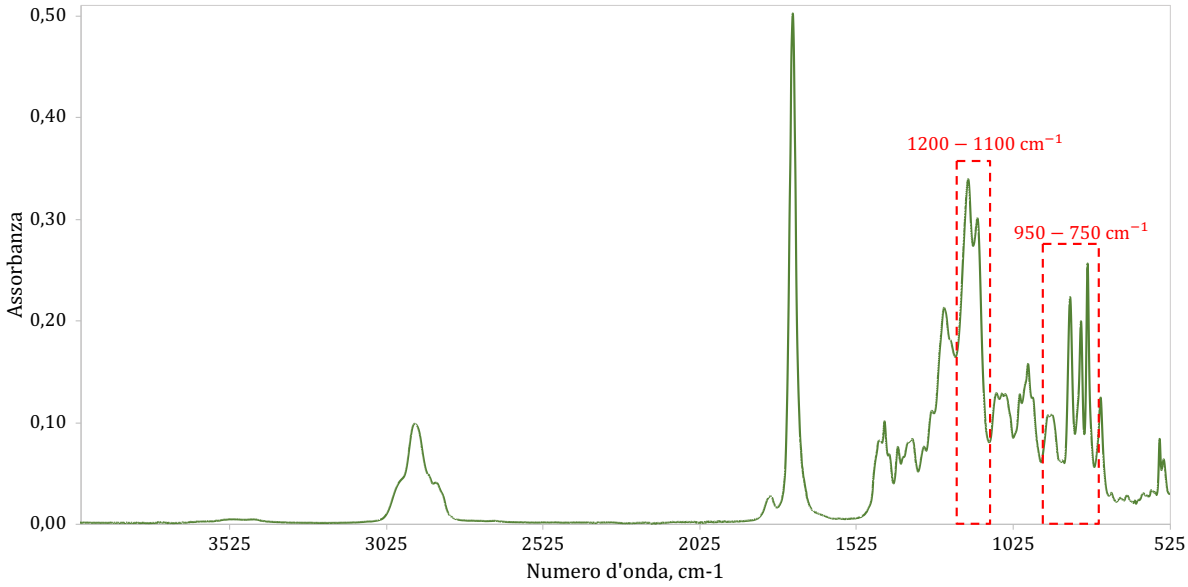


Figura 3.1: Spettro ATR/FT-IR della miscela del monomero di resina epossidica con il 4% in peso di fotoiniziatore Irgacure 250. I riquadri tratteggiati in rosso indicano i range di frequenza in cui si trovano i picchi caratteristici del gruppo epossidico analizzati nelle figure 3.2 e 3.3.

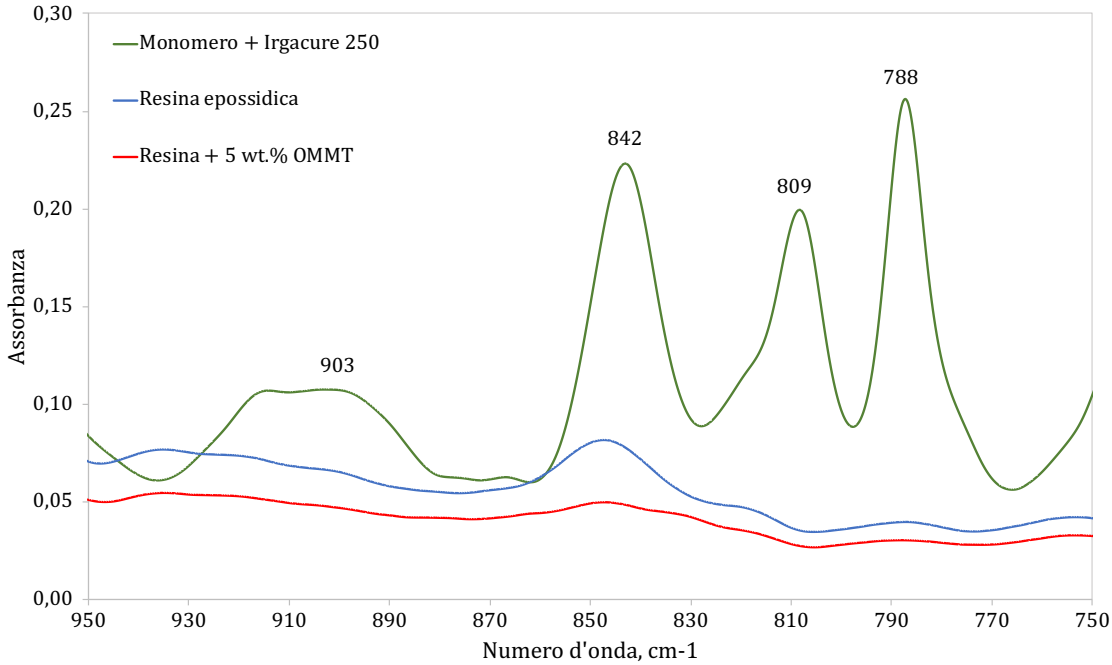


Figura 3.2: Spettro ATR/FT-IR della miscela del monomero di resina epossidica con il 4% in peso di fotoiniziatore Irgacure 250, della sola resina epossidica reticolata e della resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT, nel range 750-950 cm^{-1}.

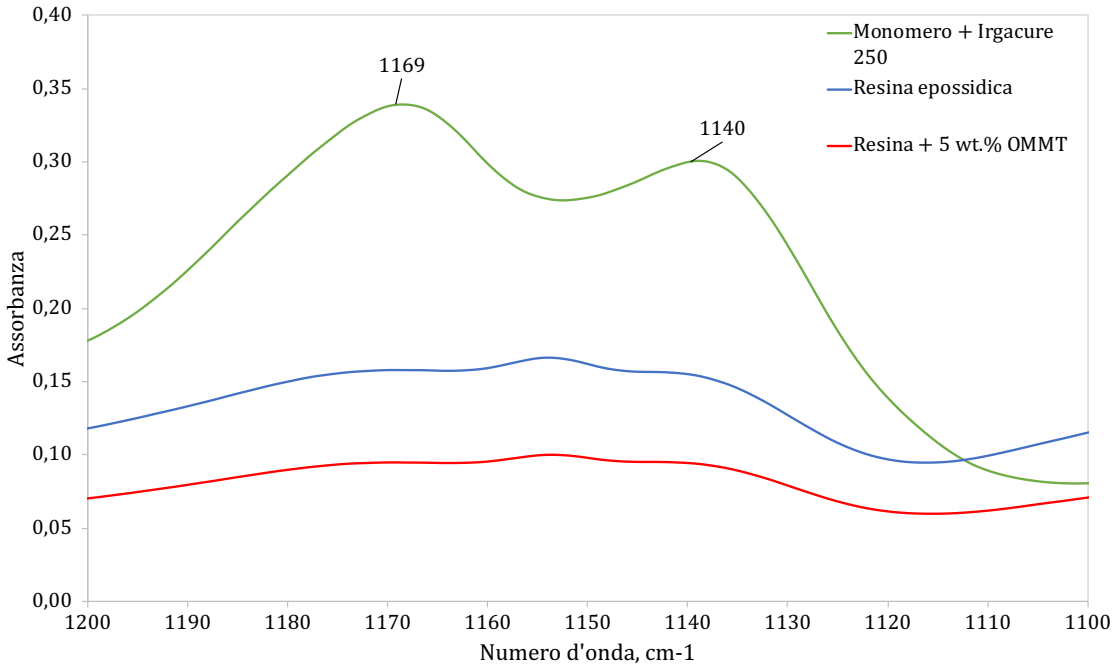


Figura 3.3: Spettro ATR/FT-IR della miscela del monomero di resina epossidica con il 4% in peso di fotoiniziatore Irgacure 250, della sola resina epossidica reticolata e della resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT, nel range 1100-1200 cm^{-1}.

In secondo luogo, sono stati confrontati gli spettri ATR/FT-IR relativi al rivestimento di sola resina epossidica, di resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT e di resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione aggressiva (soluzione 0.1 M di NaCl).

In figura 3.4 si possono osservare i tre spettri ATR/FT-IR, mentre i principali picchi in comune sono riportati nella tabella 3.1.

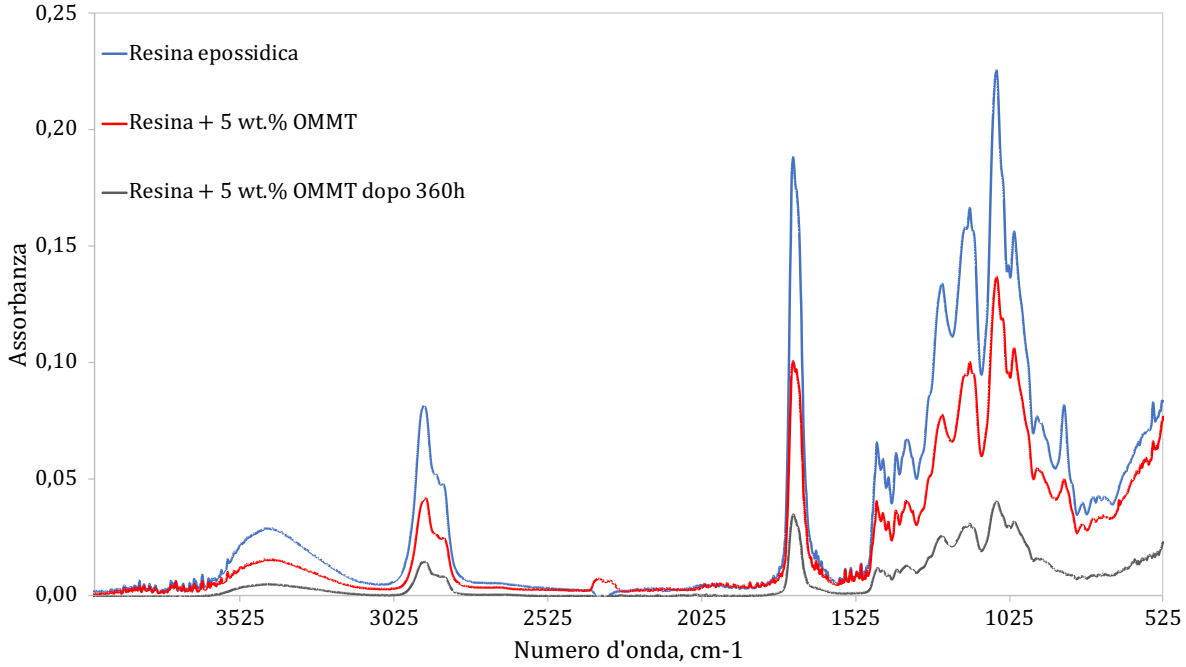


Figura 3.4: Spettro ATR/FT-IR della sola resina epossidica reticolata e della resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT, prima e dopo le due settimane di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl.

Tabella 3.1. Elenco dei picchi ATR/FT-IR principali di tre rivestimenti protettivi.

Numero d'onda, cm^{-1}			**Gruppo funzionale associato al picco**
Resina epossidica reticolata	Resina epossidica reticolata con 5 wt.% di OMMT	Resina epossidica reticolata con 5 wt.% di OMMT dopo 360 h in soluzione 0.1 M NaCl	
3446.40	3446.63	3430.31	Stretching $O-H$
2928.07	2923.17	2926.35	Stretching $C-H$
1728.04	1728.46	1727.76	Stretching $C=O$
1455.94	1456.67	1453.39	Scissor bending del $C-H$ del CH_2
1243.74	1243.71	1244.23	Stretching $C-O$ epossidico
1067.05	1066.65	1066.74	Stretching $C-O-C$
935.15	934.82	935.63	Stretching $C-O$ epossidico

Le ampie bande di frequenza intorno a 3400 cm^{-1} sono dovute allo stretching del gruppo $O-H$ dell'acqua. Socrates (2004) riferisce, infatti, che le bande di frequenza tra 3550 e 3230 cm^{-1} sono correlate a gruppi $O-H$ che formano legami a idrogeno. Le bande intorno a 2920 cm^{-1} sono dovute allo stretching del $C-H$ del CH_2 e del $C-H$ alifatico, come riportato da González *et al.* (2012). Le strette bande di frequenza intorno a

1728 cm^{-1} sono dovute allo stretching del gruppo carbonile $C = O$ della resina epossidica (Socrates, 2004). Le bande di assorbimento intorno a 1450 cm^{-1} sono dovute alla vibrazione di scissor bending del $C - H$ del metilene CH_2 (1480-1440 cm^{-1}) oppure alla vibrazione di deformazione di più gruppi metilenici $-(CH_2)_n$ (1485-1445 cm^{-1}) (Socrates, 2004). Le strette bande di frequenza intorno a 1240 cm^{-1} sono dovute allo stretching del legame semplice $C - O$ del gruppo epossidico (1280-1230 cm^{-1}) (Socrates, 2004). Infine, come già visto, le bande di assorbimento a 1066 cm^{-1} sono dovute allo stretching del gruppo $C - O - C$, mentre le bande di assorbimento che compaiono a 935 cm^{-1} sono dovute allo stretching del $C - O$ del gruppo ossirano.

Come si può notare in figura 3.4, gli spettri dei tre rivestimenti sono molto simili e presentano molti picchi in comune. Per i rivestimenti arricchiti con nanoparticelle di OMMT non emergono picchi caratteristici dell'argilla. Questo può essere dovuto a due motivi. Il primo motivo potrebbe essere che le bande di assorbimento caratteristiche della montmorillonite organofilica rimangono coperte da quelle della matrice. Ad esempio, il legame $Si - O$ presenta un picco molto intenso tra 1075 e 1100 cm^{-1} (Socrates, 2004), ma potrebbe essere coperto dal picco del legame $C - O - C$ della resina epossidica. Il secondo motivo potrebbe essere che non avvengono reazioni chimiche tra la matrice e il filler inorganico. Da questo possiamo anche dedurre che la matrice epossidica non subisce processi di degrado con l'aggiunta della nanoargilla. I picchi rimangono confrontabili anche nel caso del rivestimento con la OMMT dopo 360 ore di immersione in soluzione aggressiva, ma sono molto meno intensi. In particolare, in figura 3.5 è riportato il range di frequenze 525-1025 cm^{-1}. Si può notare che le bande di assorbimento legate all'anello epossidico (935, 846 e 788 cm^{-1}), che sono già molto meno intense in seguito alla polimerizzazione, scompaiono nello spettro relativo al rivestimento dopo 360 ore nella soluzione di cloruro di sodio. Questo potrebbe essere dovuto a processi di degrado della matrice polimerica a causa dell'immersione nella soluzione 0.1 M di NaCl.

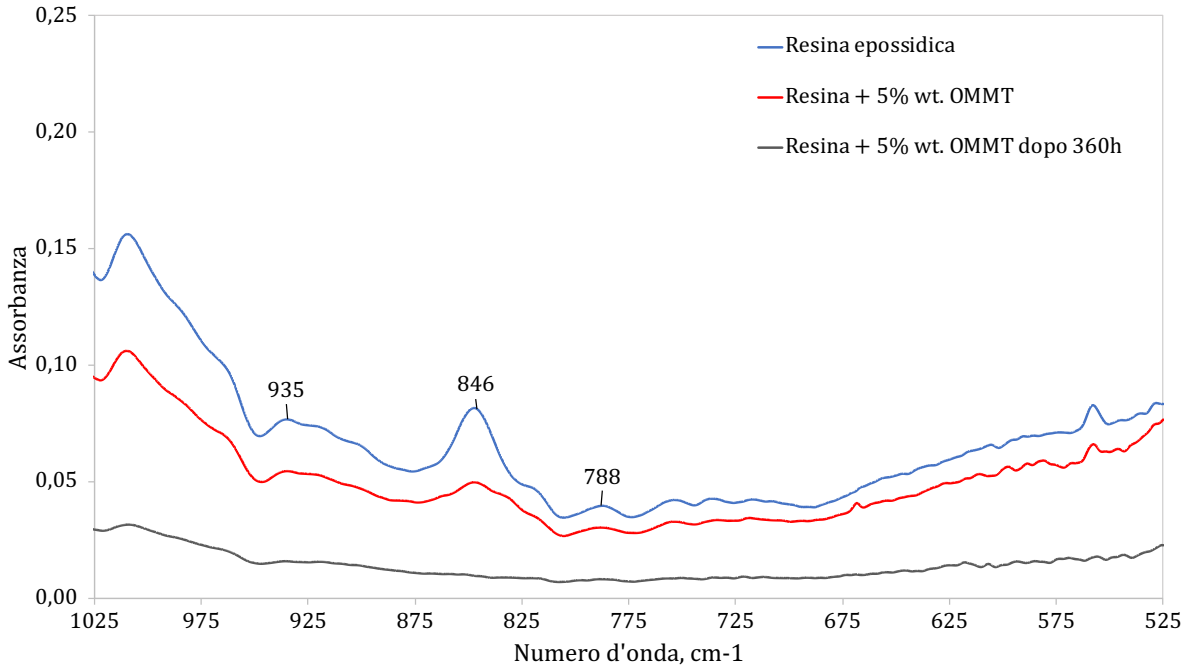


Figura 3.5: Spettro ATR/FT-IR della sola resina epossidica reticolata e della resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT, prima e dopo le due settimane di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl, nel range 525-1025 cm^{-1}.

3.1.2 L'analisi Real Time FT-IR

In seguito, è stata utilizzata l'analisi Real Time FT-IR in modo da poter valutare se la conversione del monomero viene ostacolata o meno dalla presenza delle nanoparticelle di OMMT. L'analisi Real Time permette, infatti, di monitorare il grado di conversione del monomero in funzione del tempo di irraggiamento. A questo scopo, sono stati analizzati i seguenti campioni: la miscela del monomero epossidico con il 4% in peso di fotoiniziatore Irgacure 250 e la stessa miscela arricchita con il 5% in peso di OMMT. Entrambi i campioni sono stati sottoposti a miscelazione meccanica con lo strumento T10 Basic ULTRA-TURRAX, in particolare la formulazione senza argilla è stata miscelata per 3 minuti mentre la formulazione con l'argilla per 15 minuti, in modo da garantire un'adeguata dispersione dei pigmenti. In seguito, le due formulazioni sono state inserite in un becher contenente acqua e sono state lasciate a sonicare nell'Ultrasonic Bath per un'ora. Le due formulazioni liquide così ottenute sono state depositate sul porta-campioni in silicio con una barra stendifilm, in modo da ottenere dei rivestimenti con spessore di circa 50 μm. A questo punto, i due campioni sono stati sopposti in contemporanea alla radiazione UV (in modo da far avvenire la reazione di fotopolimerizzazione) e alla radiazione infrarossa (in modo da analizzare in situ il procedere della reazione). Dal momento che l'assorbimento della radiazione IR è proporzionale alla concentrazione di monomero, è possibile tracciare l'andamento della conversione in funzione del tempo di irraggiamento. Come si può notare in figura 3.2, il picco a 788 cm^{-1}, associato all'anello epossidico, scompare in seguito al processo di fotopolimerizzazione, sia nel caso della resina non additivata, sia nel caso della resina arricchita con il 5% in peso di OMMT. Per questo motivo, per monitorare la conversione del monomero è stato utilizzata la baseline 795-783 cm^{-1}. Come picco di riferimento, invece, è stato scelto il picco del $C-H$ intorno a 1455 cm^{-1} poiché rimane abbastanza stabile prima e dopo la fotopolimerizzazione.

Le due formulazioni sono state esposte alla radiazione UV per 3 minuti. Sono state fatte due misurazioni per ciascun campione e i risultati, riportati in figura 3.6, sono stati ottenuti dalla media delle due misurazioni. Al fine di massimizzare la riproducibilità delle misure, le reazioni di fotopolimerizzazione sono state condotte nello stesso giorno a temperatura ambiente, in quanto variazioni di temperatura e umidità possono modificare la curva cinetica.

L'analisi dei dati ottenuti con lo spettrofotometro Nicolet iS50 della Thermo Fisher Scientific è stata possibile grazie al software OMNIC. A intervalli di tempo regolari (ogni 0.38 secondi) sono stati ottenuti i valori di *area ratio* tra l'area del picco monitorato e l'area del picco di riferimento, come riportato nell'equazione 3.1.

$$\text{Area ratio} = \frac{(795-783\ \text{cm}^{-1})}{(1475-1442\ \text{cm}^{-1})} \tag{3.1}$$

Per ottenere la conversione percentuale si applica l'equazione 3.2.

$$\left(1-\frac{\text{A(t)}}{\text{A(0)}}\right)\cdot 100 \tag{3.2}$$

Dove A(t) è il rapporto tra le due aree al tempo t mentre A(0) è il rapporto tra le due aree al tempo 0.

In figura 3.6 sono dunque riportate le curve di conversione del monomero epossidico in funzione del tempo di irraggiamento espresso in minuti. L'irraggiamento UV è stato fatto partire dopo 30 secondi. Si può notare che le curve mostrano nel complesso un andamento molto simile tra loro: nei primi 30 secondi di irraggiamento la cinetica di polimerizzazione

è molto elevata e in seguito, dopo circa un minuto, si assesta ad un valore asintotico. Dopo tre minuti, il campione senza argilla raggiunge un valore di conversione del 95%, mentre il campione arricchito con argilla raggiunge il 97% di conversione del monomero epossidico. Entrambe le formulazioni, dunque, raggiungono valori di conversione molto elevati e molto simili tra di loro. Come già ipotizzato precedentemente, osservando la scomparsa dei picchi in figura 3.2, dai risultati ottenuti con l'analisi Real Time FT-IR si può quindi concludere che la conversione del monomero epossidico non viene ostacolata dalla presenza delle nanoparticelle di OMMT.

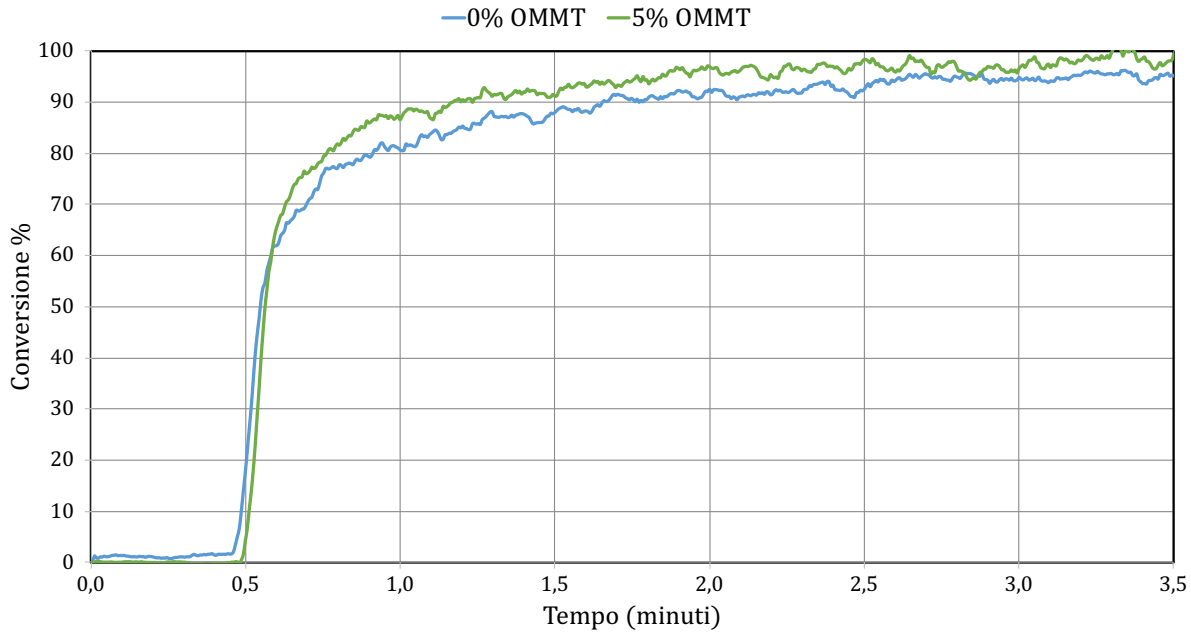


Figura 3.6: Curve cinetiche di conversione del monomero epossidico in funzione del tempo di irraggiamento espresso in minuti, per le due formulazioni analizzate (resina epossidica senza OMMT e resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT).

3.1.3 La qualità della dispersione dall'analisi XRD

L'analisi XRD ha permesso di studiare la qualità della dispersione della montmorillonite organofilica nella matrice epossidica. In figura 3.7 si possono vedere la montmorillonite organo-modificata (in polvere) e la resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT (solida) riposte sul porta-campioni del diffrattometro prima della misura.

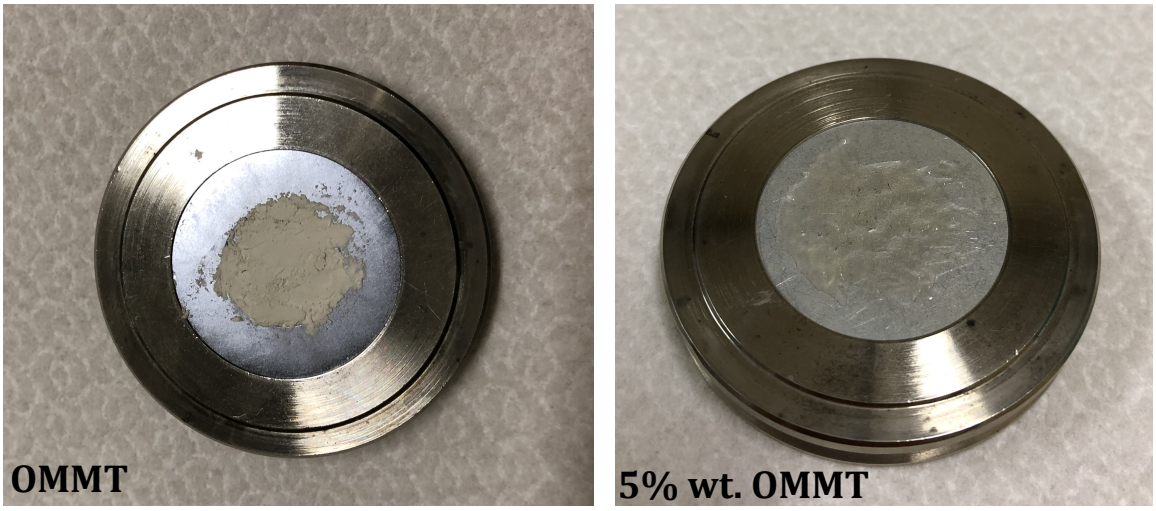


Figura 3.7: Campioni della sola OMMT (a sinistra) e della resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT (a destra) sul porta-campioni del diffrattometro.

Lo strumento utilizzato è il diffrattometro X' PERT PRO della PANalytical, con la radiazione CuKα ($\lambda = 1.5418$ Å), una tensione di 40 kV, una corrente di 40 mA, un intervallo angolare da 6.0231° a 89.9771° per la sola OMMT e da 6.0371° a 29.9831° per la resina con il 5% in peso di OMMT e un'ampiezza angolare di scansione di 0.026°. Gli spettri di diffrazione ottenuti sono stati analizzati con il software X' PERT HighScore Plus e sono riportati nelle figure 3.8 e 3.9.

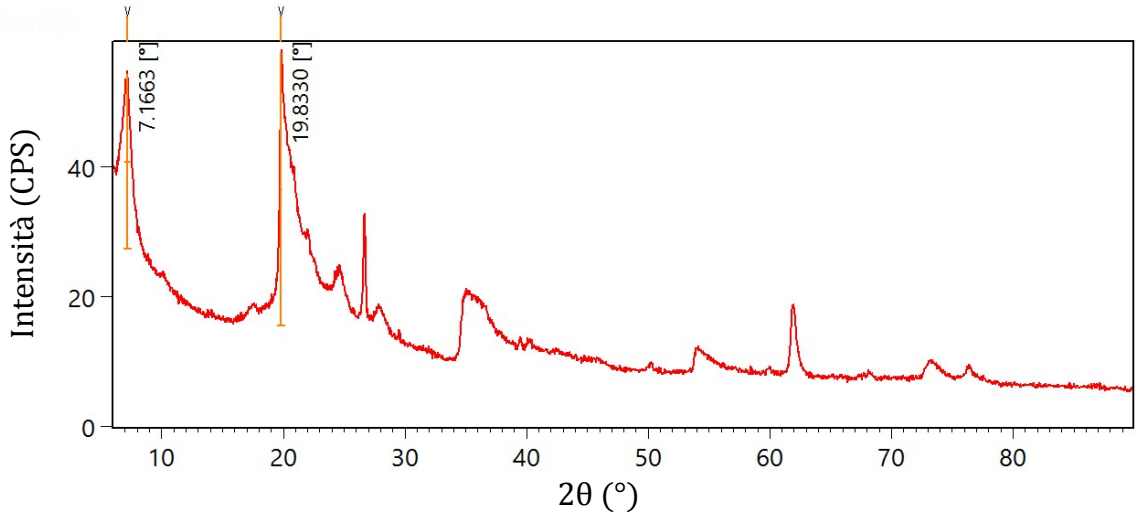


Figura 3.8: Spettro XRD della montmorillonite organo-modificata. In figura sono indicati il picco relativo al piano (001) a $2\theta = 7.1663°$ e il picco relativo al piano (020) a $2\theta = 19.8330°$. Si tratta dei picchi di interesse per il confronto con lo spettro XRD del nanocomposito di epossidica e OMMT per la valutazione della qualità della dispersione della carica nel polimero.

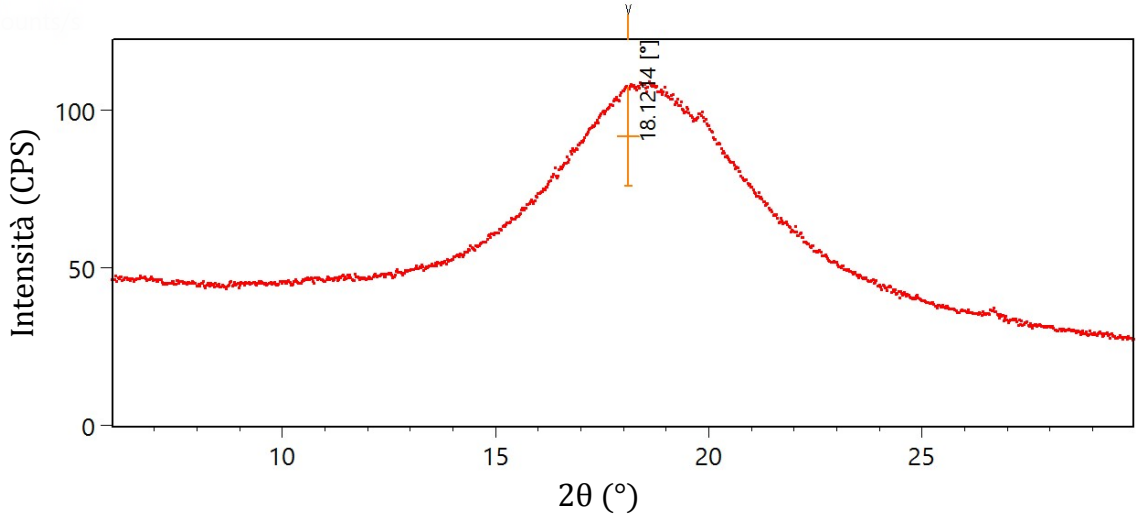


Figura 3.9: Spettro XRD del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT. In figura è indicato il picco relativo al piano (020) a $2\theta = 18.1214°$.

Nello spettro di diffrazione della OMMT riportato in figura 3.8 si può notare un picco più intenso e ben definito a $2\theta = 7.1663°$, generato dal piano cristallino (001). Da questo valore di 2θ, con la legge di Bragg, si ricava $d_{001} = 12.33564$ Å, che corrisponde al d-spacing o basal spacing della struttura cristallina della montmorillonite organo-modificata. Un altro picco intenso e ben definito si nota a $2\theta = 19.8330°$ e corrisponde al piano (020). Con la legge di Bragg, da questo valore angolare si trova $d = 4.47664$ Å.

Per il nanocomposito di resina epossidica e OMMT si è scelto di restringere l'intervallo angolare di scansione al range che va da 6.0371° a 29.9831° poiché dallo spettro XRD della sola montmorillonite organofilica è emerso che i picchi di interesse si osservano soltanto in questa zona. Nello spettro XRD della resina arricchita con il 5% in peso di OMMT (figura 3.9) si nota un unico picco ben definito a $2\theta = 18.1214°$, che corrisponde al piano (020). Con la legge di Bragg, da questo valore angolare si trova $d = 4.89544$ Å. Rispetto allo spettro XRD della sola OMMT, il picco relativo al piano (020) risulta spostato a valori di 2θ minori e ha una forma più allargata. Risultati simili sono stati ottenuti da Varela Caselis *et al.* (2018), che hanno analizzato e confrontato gli spettri XRD della sola montmorillonite organo-modificata e dei nanocompositi di resina epossidica arricchita con varie percentuali di OMMT, come si può vedere in figura 3.10. Anche in questo lavoro, si può notare che nello spettro della sola OMMT emerge un picco intenso e ben definito intorno a $2\theta \cong 18°$, che negli spettri del nanocomposito si sposta a valori angolari leggermente inferiori e assume una forma più allargata. Varela Caselis *et al.* (2018) hanno associato questo picco alla struttura amorfa della resina epossidica reticolata.

L'informazione più importante del diffrattogramma del nanocomposito (figura 3.9) è dato dall'assenza del picco relativo al piano (001). Questo risultato suggerisce che potrebbe essersi formata una struttura esfoliata, con le lamelle di OMMT ben separate le une dalle altre e non più interagenti fra di loro.

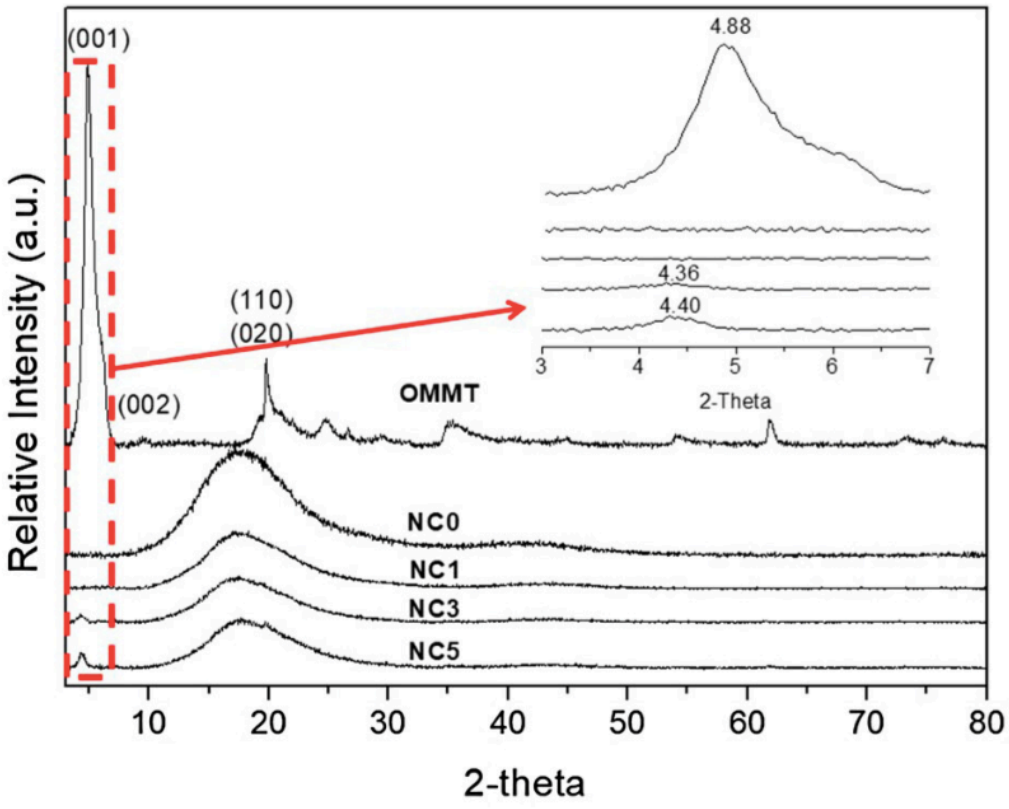


Figura 3.10: Spettri XRD della sola OMMT, della sola resina epossidica e del rivestimento di resina epossidica arricchita con varie percentuali in peso di OMMT (Varela Caselis *et al.*, 2018).

3.2 Valutazione del comportamento a corrosione

3.2.1 Valutazione della capacità protettiva dei rivestimenti

Soluzione 0.1 M di NaCl

Le misure di impedenza in una soluzione aggressiva 0.1 M di NaCl sono state effettuate per i seguenti rivestimenti: resina epossidica e resina epossidica arricchita con l'1%, il 3% e il 5% in peso di OMMT. Le prove elettrochimiche sono state condotte nel range di frequenza che va da 0.01 Hz a 100 kHz, con un'ampiezza di tensione sinusoidale applicata di 100 mV. Le misure di impedenza sono state effettuate ogni 24 ore nell'arco di due settimane. Le celle elettrochimiche sono state lasciate a temperatura ambiente per tutto il tempo della prova.

In tutti i diagrammi di Bode, il modulo dell'impedenza è riportato in scala logaritmica, mentre l'andamento della fase è riportato in scala lineare. Sull'asse delle ascisse si trova la frequenza in hertz. I valori del modulo dell'impedenza ottenuti sono stati normalizzati rispetto all'area effettiva del campione esposta alla soluzione aggressiva, ovvero un'area di 0.78 cm^2.

La figura 3.11 riporta i diagrammi di Bode del rivestimento di sola resina epossidica. Dal diagramma di Bode relativo al modulo dell'impedenza si possono ricavare informazioni sulla capacità protettiva del rivestimento, in particolare dal valore del modulo a 0.01 Hz. A basse frequenze, infatti, tutte le curve si assestano ad un plateau indipendente dalla

frequenza. In genere, per un rivestimento con buone proprietà barriera, il modulo a bassa frequenza dovrebbe essere pari o superiore a $10^6\ \Omega \cdot cm^2$ e i suoi valori dovrebbero rimanere sufficientemente stabili per tutto il periodo di immersione nella soluzione aggressiva. Si può concludere che il rivestimento di sola resina epossidica non mostra una buona capacità protettiva in quanto il modulo dell'impedenza a 0.01 Hz presenta valori non molto stabili e sempre al di sotto di $10^6\ \Omega \cdot cm^2$, come si può vedere nella tabella 3.2. Osservando l'andamento della fase, sempre in figura 3.11, si può notare che il sistema mostra un comportamento capacitivo ad alte frequenze, dopodiché la curva scende rapidamente fino ad annullarsi a basse frequenze e quindi il sistema assume un comportamento resistivo.

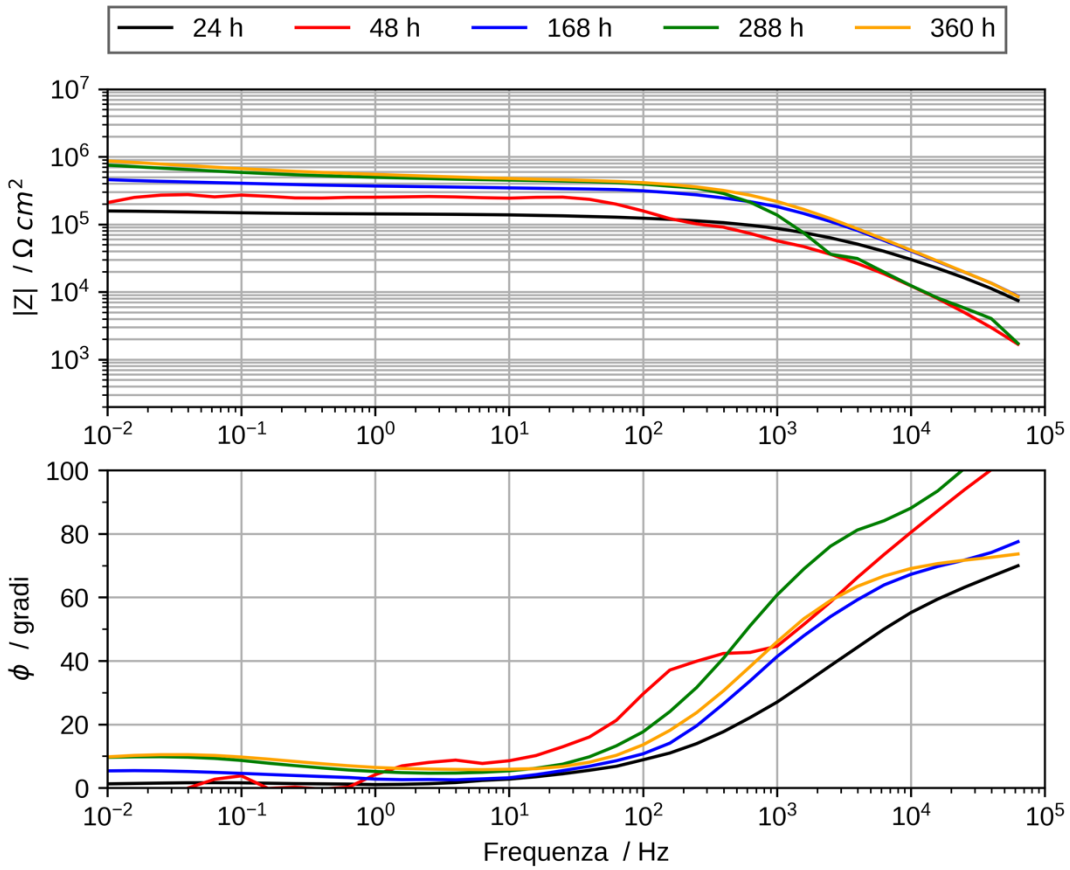


Figura 3.11: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica, immerso in una soluzione 0.1 M di NaCl.

La figura 3.12 riporta i diagrammi di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con l'1% in peso di OMMT. Rispetto al rivestimento senza nanofiller, dal diagramma relativo al modulo dell'impedenza e dalla tabella 3.2 si può notare che i valori del modulo a 0.01 Hz sono tutti dell'ordine di $10^6\ \Omega \cdot cm^2$ e sono più stabili nel tempo. Da questi risultati si deduce che anche con la più bassa percentuale in peso di nanofiller è stato possibile incrementare le proprietà barriera del rivestimento. L'angolo di fase, invece, si avvicina a valori intorno a -90° ad alte frequenze (comportamento capacitivo) per poi annullarsi a basse frequenze (comportamento resistivo).

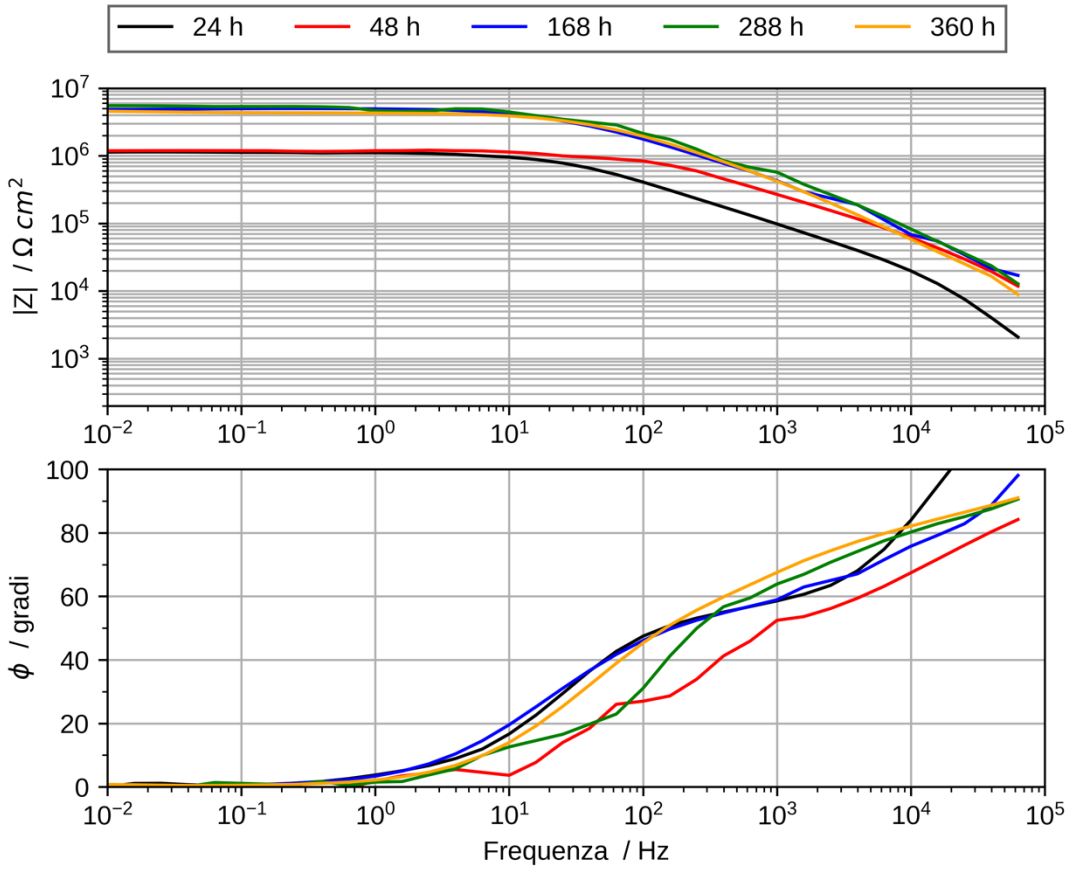


Figura 3.12: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con l'1% in peso di OMMT, immerso in una soluzione 0.1 M di NaCl.

La figura 3.13 riporta i diagrammi di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 3% in peso di OMMT. Dal diagramma relativo al modulo dell'impedenza si può notare che i valori del modulo a 0.01 Hz sono tutti dell'ordine di $10^6\ \Omega \cdot \mathrm{cm}^2$, quindi il rivestimento presenta buone proprietà barriera. Inoltre, rispetto al rivestimento senza OMMT e al rivestimento arricchito con l'1% in peso di OMMT, i valori del modulo a bassa frequenza rimangono più stabili nelle 360 ore di immersione in soluzione aggressiva, come si può vedere nella tabella 3.2. Come per i rivestimenti di sola resina epossidica e di resina con l'1% in peso di OMMT, l'andamento della fase mostra un comportamento capacitivo ad alte frequenze e un comportamento resistivo a basse frequenze.

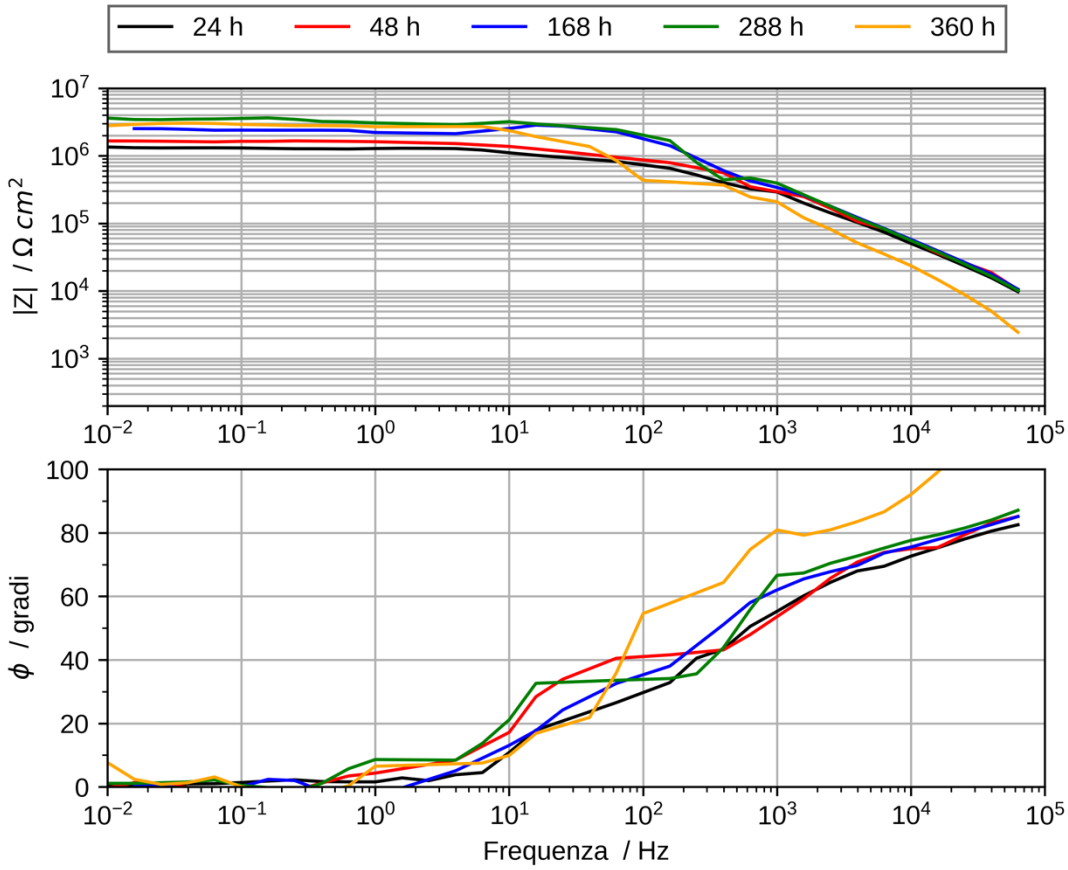


Figura 3.13: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 3% in peso di OMMT, immerso in una soluzione 0.1 M di NaCl.

Infine, la figura 3.14 riporta i diagrammi di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT. Dal diagramma relativo al modulo dell'impedenza si può notare che i valori del modulo a 0.01 Hz sono i più elevati rispetto a tutti gli altri rivestimenti, come si può vedere anche nella tabella 3.2. L'andamento della fase mostra un comportamento capacitivo ad alte frequenze e un comportamento resistivo, con la fase che si annulla, a basse frequenze. Rispetto agli altri rivestimenti, però, le curve rimangono tra -80° e -90° per un range di frequenza maggiore. Da questi risultati si può concludere che il rivestimento con il 5% in peso di nanoargilla è il rivestimento che presenta le migliori proprietà barriera.

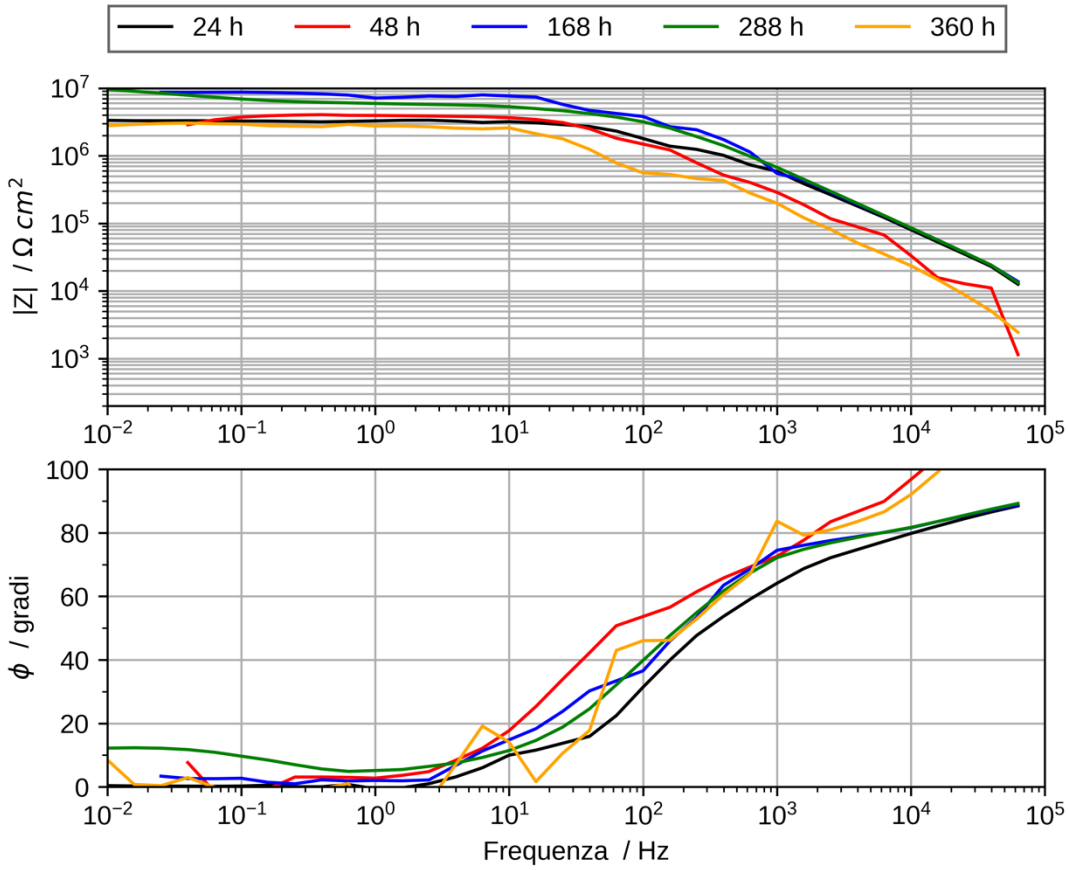


Figura 3.14: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, immerso in una soluzione 0.1 M di NaCl.

Tabella 3.2. Valori del modulo di impedenza a 0.01 Hz per i campioni immersi nella soluzione 0.1 M di NaCl.

	$\lvert Z\rvert_{0.01\ Hz}\ (\Omega \cdot cm^2), 24h$	$\lvert Z\rvert_{0.01\ Hz}\ (\Omega \cdot cm^2), 360\ h$
0% wt. OMMT	$1.58 \cdot 10^5$	$8.67 \cdot 10^5$
1% wt. OMMT	$1.13 \cdot 10^6$	$4.56 \cdot 10^6$
3% wt. OMMT	$1.35 \cdot 10^6$	$3.06 \cdot 10^6$
5% wt. OMMT	$3.35 \cdot 10^6$	$1.15 \cdot 10^7$

Soluzione al 3.5% in peso di NaCl

In seguito, sono state effettuate le misure di impedenza in una soluzione più aggressiva, ovvero una soluzione al 3.5% in peso di NaCl. Per queste prove, sono stati analizzati il campione di riferimento, cioè il rivestimento di sola resina epossidica, e il campione che nelle precedenti prove in soluzione 0.1 M di NaCl ha mostrato la migliore capacità protettiva, ovvero il rivestimento con il 5% in peso di OMMT. Al fine di ottenere risultati confrontabili, le misure sono state effettuate nelle stesse condizioni operative delle prove condotte nella soluzione 0.1 M di NaCl. Per cui, anche in questo caso, le prove

elettrochimiche sono state condotte nel range di frequenza che va da 0.01 Hz a 100 kHz, con un'ampiezza di tensione sinusoidale applicata di 100 mV, le misure di impedenza sono state effettuate ogni 24 ore nell'arco di due settimane e le celle elettrochimiche sono state lasciate a temperatura ambiente per tutto il tempo della prova.

In tutti i diagrammi di Bode, il modulo dell'impedenza è riportato in scala logaritmica, mentre l'angolo di fase è riportato in scala lineare. Sull'asse delle ascisse si trova la frequenza in hertz. I valori del modulo dell'impedenza ottenuti sono stati normalizzati rispetto all'area effettiva del campione esposta alla soluzione aggressiva, ovvero un'area di 0.78 cm^2.

La figura 3.15 riporta i diagrammi di Bode del campione di sola resina epossidica. Si può notare che il modulo a bassa frequenza passa dal valore di $4.93 \cdot 10^5\ \Omega \cdot cm^2$ dopo 24 ore di immersione al valore di $6.58 \cdot 10^5\ \Omega \cdot cm^2$ dopo 360 ore di immersione (tabella 3.3). Nonostante il modulo a bassa frequenza abbia un ordine di grandezza inferiore a $10^6\ \Omega \cdot cm^2$, i valori rimangono molto stabili nel tempo. L'andamento della fase mostra un comportamento resistivo.

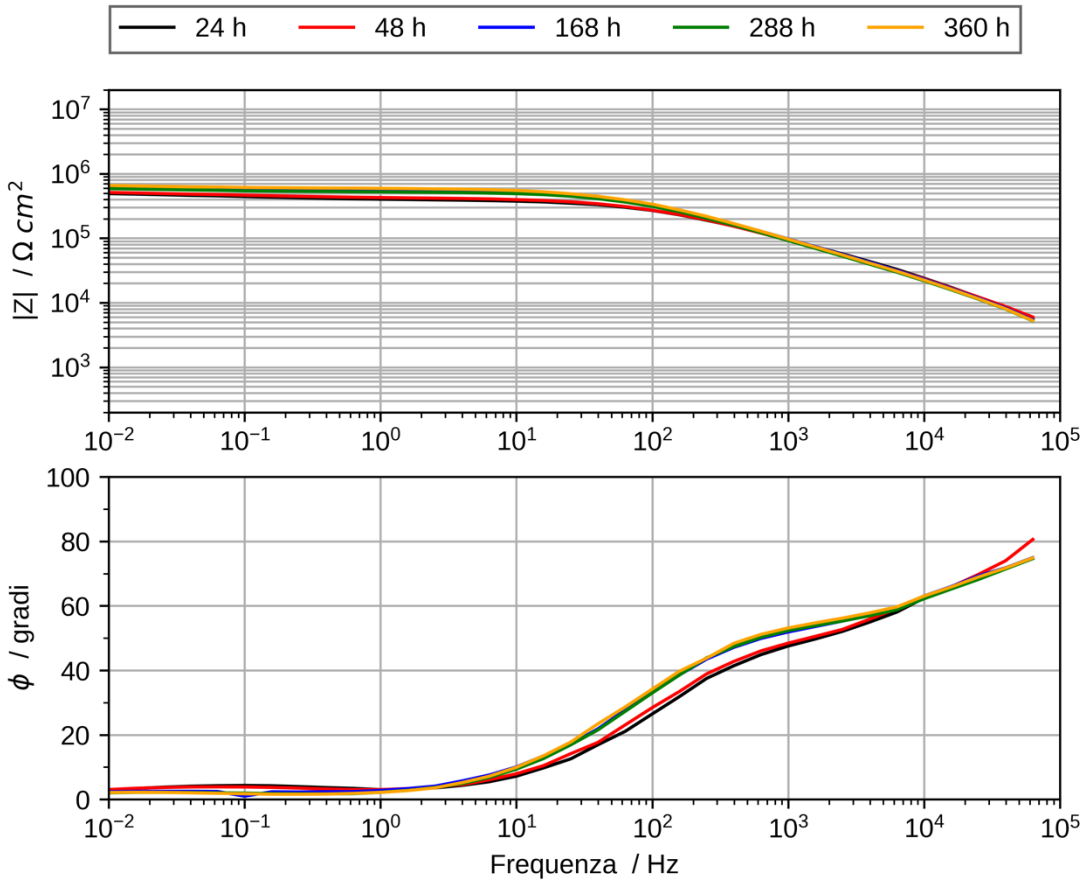


Figura 3.15: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica, immerso in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl.

Nella figura 3.16 si possono osservare i diagrammi di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT. Dall'andamento del modulo dell'impedenza possiamo dedurre una buona stabilità del sistema. Le curve, infatti, si assestano a valori del modulo a bassa frequenza molto simili tra di loro. Questo significa che il rivestimento si mantiene abbastanza stabile per tutto il tempo di immersione nella

soluzione aggressiva. Si può notare, infatti, che il modulo a bassa frequenza passa dal valore di $1.35 \cdot 10^6\ \Omega \cdot cm^2$ dopo 24 ore di immersione al valore di $1.84 \cdot 10^6\ \Omega \cdot cm^2$ dopo 360 ore di immersione (tabella 3.3). Tutti i valori del modulo a bassa frequenza sono dell'ordine di $10^6\ \Omega \cdot cm^2$ e questo indica che il rivestimento ha buone proprietà barriera. Per quanto riguarda l'andamento della fase, rispetto al rivestimento di sola resina epossidica, il rivestimento con la maggior percentuale di nanocarica mostra un comportamento capacitivo ad alte frequenze. A basse frequenze, invece, la fase si annulla (comportamento resistivo). Si può dunque concludere che con la maggiore percentuale di OMMT si ottiene effettivamente il rivestimento organico con la migliore capacità protettiva.

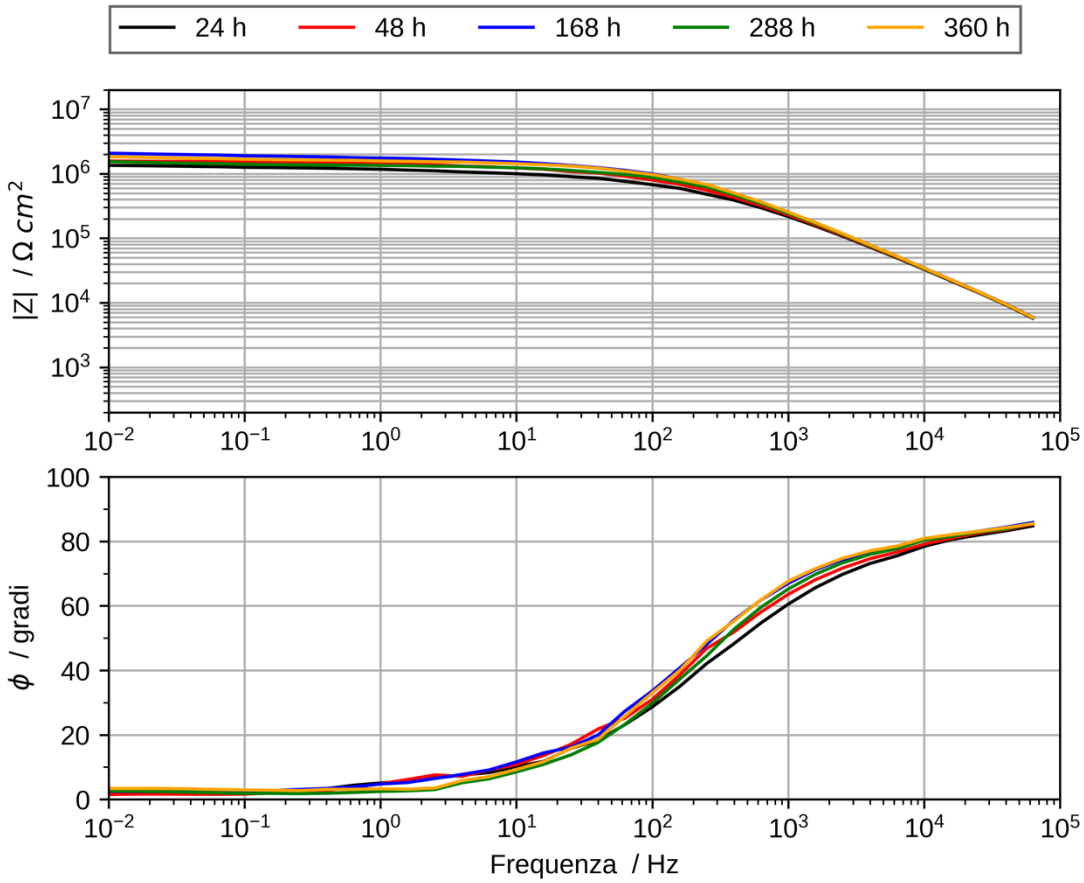


Figura 3.16: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, immerso in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl.

Tabella 3.3. Valori del modulo di impedenza a 0.01 Hz per i campioni immersi nella soluzione al 3.5% in peso di NaCl.

	$\lvert Z\rvert_{0.01\ Hz}\ (\Omega \cdot cm^2), 24h$	$\lvert Z\rvert_{0.01\ Hz}\ (\Omega \cdot cm^2), 360\ h$
0% wt. OMMT	$4.93 \cdot 10^5$	$6.58 \cdot 10^5$
5% wt. OMMT	$1.35 \cdot 10^6$	$1.84 \cdot 10^6$

3.2.2 I circuiti elettrici equivalenti

Soluzione 0.1 M di NaCl

L'interpretazione dei dati ottenuti con le misure di impedenza è stata effettuata con il metodo dei circuiti equivalenti. Sono stati scelti due tipi di circuiti equivalenti tra quelli che solitamente vengono utilizzati nel caso di rivestimenti organici che subiscono processi di degrado. Con il primo circuito, riportato in figura 3.17a, è stata ottenuta un'adeguata interpolazione dei dati raccolti nella prima settimana di misure. R_1 rappresenta la resistenza della soluzione, R_2 e il CPE rappresentano rispettivamente la resistenza dei pori del rivestimento e la capacità del rivestimento, R_3 e C rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità del doppio strato all'interfaccia tra il rivestimento e il substrato metallico. Gli spettri di impedenza ottenuti nella seconda settimana di misure, invece, non vengono interpolati in modo adeguato da questo circuito. Per questo motivo, al primo circuito è stata aggiunta una terza costante di tempo, come si può osservare in figura 3.17b. La necessità di modificare il primo circuito può essere spiegata dal fatto che dopo una settimana di immersione nella soluzione aggressiva il rivestimento sia stato interessato da fenomeni di degrado e delaminazione con la formazione di una terza interfaccia a causa dell'accumulo di elettrolita al di sotto del film polimerico. Si è scelto di usare il CPE invece della capacità in modo da poter considerare il comportamento dielettrico non ideale dei rivestimenti organici. In entrambi i casi, la resistenza della soluzione è stata fissata al valore $R_1 = 50\ \Omega$.

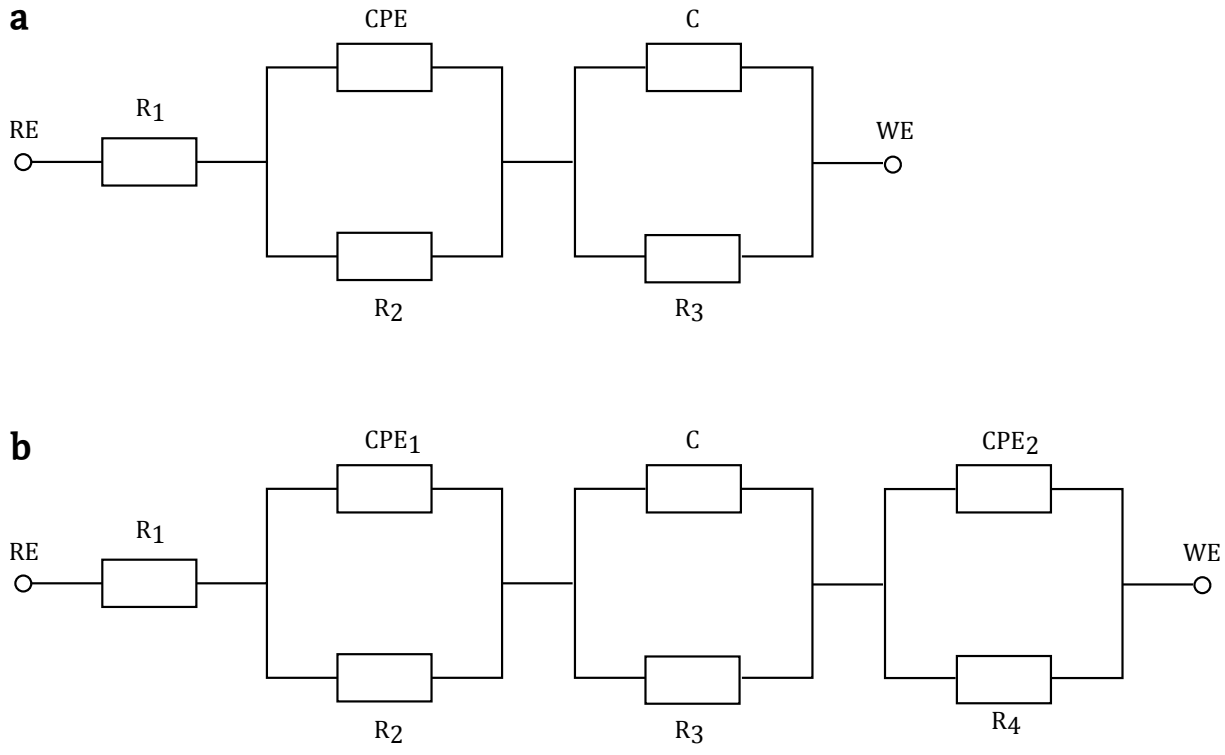


Figura 3.17: Circuiti equivalenti utilizzati per l'interpolazione degli spettri di impedenza dei campioni immersi nella soluzione 0.1 M di NaCl. Il circuito (a) è stato utilizzato nella prima settimana di misure, mentre il circuito (b) è stato utilizzato nella seconda settimana di misure e rispetto al primo circuito presenta un'interfaccia aggiuntiva in modo da considerare eventuali fenomeni di delaminazione con accumulo di elettrolita al di sotto del film.

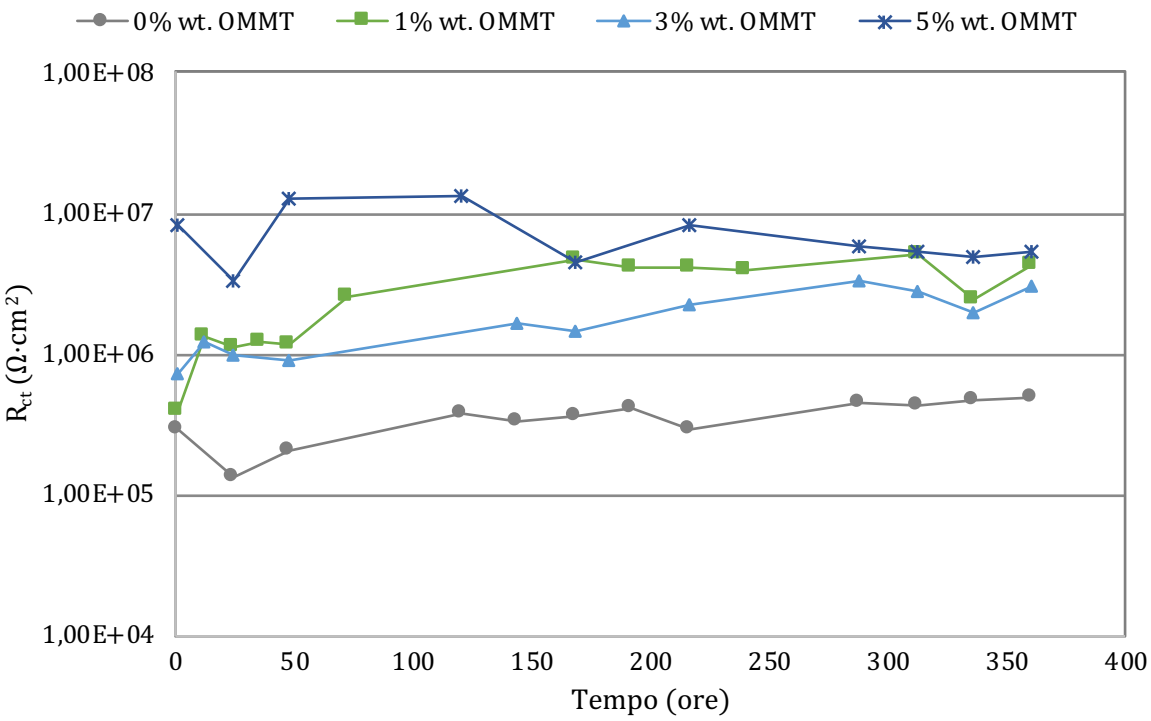


Figura 3.18: Resistenza al trasferimento di carica in funzione del tempo, per i cinque campioni (0, 1, 3, 5% in peso di OMMT) immersi in una soluzione 0.1 M di NaCl.

In figura 3.18 è stato diagrammato l'andamento della resistenza al trasferimento di carica in funzione del tempo espresso in ore, per i campioni immersi in una soluzione 0.1 M di NaCl per due settimane. La resistenza al trasferimento di carica è correlata alla velocità di corrosione del substrato metallico. In tabella 3.4 sono riportati i valori della resistenza al trasferimento di carica dopo 24 ore di immersione nella soluzione aggressiva (periodo di assestamento) e alla fine della prova, dopo 360 ore.

Tabella 3.4. Valori della resistenza al trasferimento di carica (soluzione 0.1 M di NaCl).

	$R_{ct}\ (\Omega \cdot cm^2), 24\ h$	$R_{ct}\ (\Omega \cdot cm^2), 360\ h$
0% wt. OMMT	$1.35 \cdot 10^5$	$4.94 \cdot 10^5$
1% wt. OMMT	$1.10 \cdot 10^6$	$4.37 \cdot 10^6$
3% wt. OMMT	$9.85 \cdot 10^5$	$3.02 \cdot 10^6$
5% wt. OMMT	$3.31 \cdot 10^6$	$5.38 \cdot 10^6$

Come si può notare sia dalla figura 3.18, sia dalla tabella 3.4, il rivestimento di sola resina epossidica presenta i valori di resistenza minori, con un ordine di grandezza di $10^5\ \Omega \cdot cm^2$. Questo sottolinea l'importanza dell'addizione della nanoargilla per incrementare il livello barriera del rivestimento. Inoltre, l'andamento crescente della R_{ct} nel tempo è correlabile ad un accumulo di prodotti di corrosione all'interfaccia tra il metallo e il rivestimento. I rivestimenti con l'1% e il 3% in peso di OMMT presentano una resistenza al trasferimento di carica di un ordine di grandezza superiore rispetto alla

sola resina epossidica e ciò conferma la migliore capacità protettiva. Nonostante ciò, l'andamento della R_{ct} nel tempo è crescente, quindi anche in questi rivestimenti si ha un accumulo di prodotti di corrosione. Il rivestimento migliore dal punto di vista della capacità protettiva è il campione con il 5% in peso di OMMT. Questo rivestimento presenta, infatti, i valori maggiori di resistenza al trasferimento di carica rispetto a tutti gli altri campioni, sia dopo 24 ore di immersione ($3.31 \cdot 10^6\ \Omega \cdot cm^2$), sia alla fine della prova ($5.38 \cdot 10^6\ \Omega \cdot cm^2$). Inoltre, è il rivestimento che presenta i valori più stabili, infatti la curva rimane pressoché costante nel tempo.

Soluzione al 3.5% in peso di NaCl

Anche per le prove condotte nella soluzione più aggressiva si è fatto ricorso all'interpolazione dei dati con i circuiti equivalenti. Per l'analisi di queste prove, è stato sufficiente il circuito equivalente riportato in figura 3.19 per interpolare in modo adeguato tutti gli spettri ottenuti nelle due settimane di immersione. R_1 rappresenta la resistenza della soluzione, che è stata fissata al valore $R_1 = 50\,\Omega$, R_2 e il CPE rappresentano rispettivamente la resistenza dei pori del rivestimento e la capacità del rivestimento, R_3 e C rappresentano la resistenza al trasferimento di carica e la capacità del doppio strato all'interfaccia tra il rivestimento e il substrato metallico.

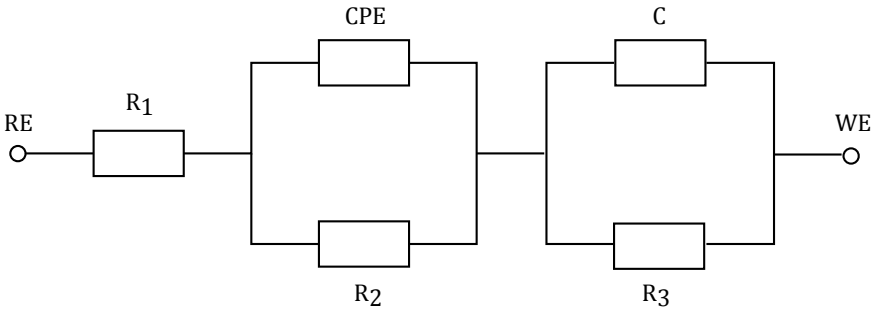


Figura 3.19: Circuito equivalente utilizzato per l'interpolazione degli spettri di impedenza dei campioni immersi nella soluzione al 3.5% in peso di NaCl.

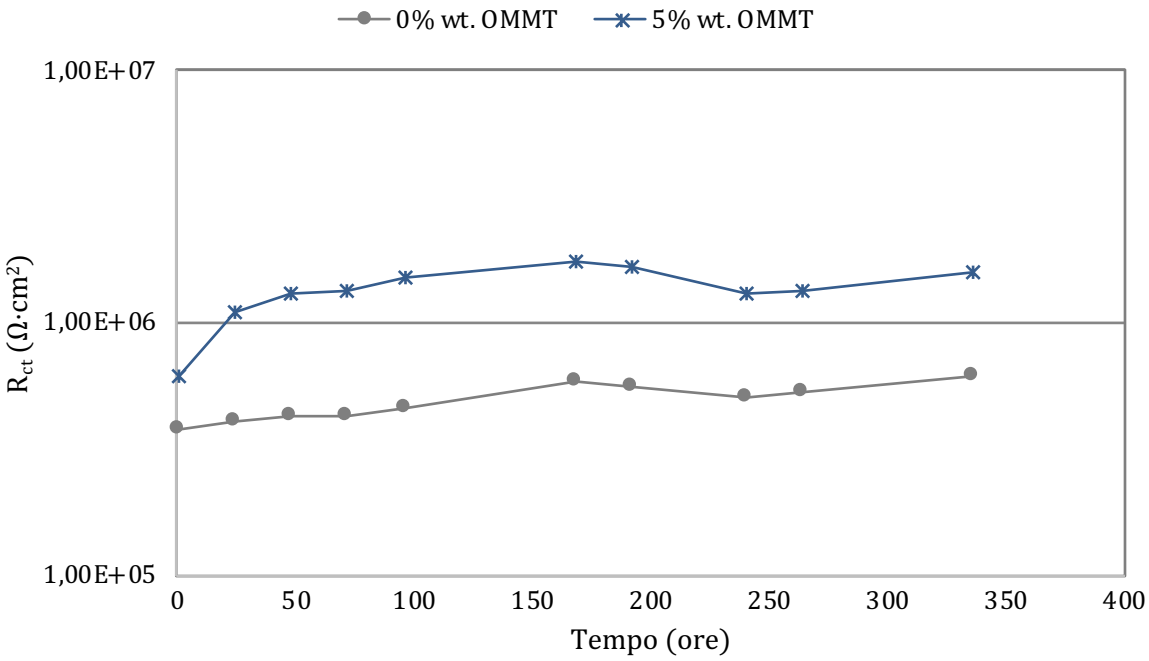


Figura 3.20: Resistenza al trasferimento di carica in funzione del tempo, per il rivestimento di sola resina epossidica e il rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, immersi in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl.

In figura 3.20 è stato diagrammato l'andamento della resistenza al trasferimento di carica in funzione del tempo espresso in ore, per i campioni immersi in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl per due settimane. In tabella 3.5 sono riportati i valori della resistenza al trasferimento di carica dopo 24 ore di immersione nella soluzione aggressiva e alla fine della prova, dopo 360 ore.

Tabella 3.5. Valori della resistenza al trasferimento di carica (soluzione al 3.5% in peso di NaCl).

	$R_{ct}\ (\Omega \cdot cm^2), 24\ h$	$R_{ct}\ (\Omega \cdot cm^2), 360\ h$
0% wt. OMMT	$4.04 \cdot 10^5$	$6.10 \cdot 10^5$
5% wt. OMMT	$1.11 \cdot 10^6$	$1.59 \cdot 10^6$

Anche in questo caso, come si può notare sia dalla figura 3.20, sia dalla tabella 3.5, il rivestimento di sola resina epossidica presenta i valori di resistenza minori, con un ordine di grandezza di $10^5\ \Omega \cdot cm^2$. Il campione con il 5% in peso di OMMT, invece, presenta valori di un ordine di grandezza maggiore e molto stabili nel tempo, infatti la resistenza passa da $1.11 \cdot 10^6\ \Omega \cdot cm^2$ dopo 24 ore di immersione a $1.59 \cdot 10^6\ \Omega \cdot cm^2$ alla fine della prova. Questo conferma ancora una volta l'importanza dell'addizione della nanoargilla per incrementare la capacità protettiva del rivestimento.

3.2.3 Il *water uptake*

I risultati delle misure di impedenza elettrochimica delle prove condotte in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl sono stati interpolati con il circuito equivalente di figura 3.19, come descritto nel paragrafo 3.2.2. I campioni studiati sono il rivestimento di sola resina epossidica e il rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT. Nel circuito equivalente riportato in figura 3.19, R_2 rappresenta la resistenza dei pori del rivestimento, mentre il CPE rappresenta la capacità del rivestimento. Si è scelto di utilizzare il CPE perché permette di considerare il comportamento non ideale dei rivestimenti organici (Deflorian *et al.*, 1999).

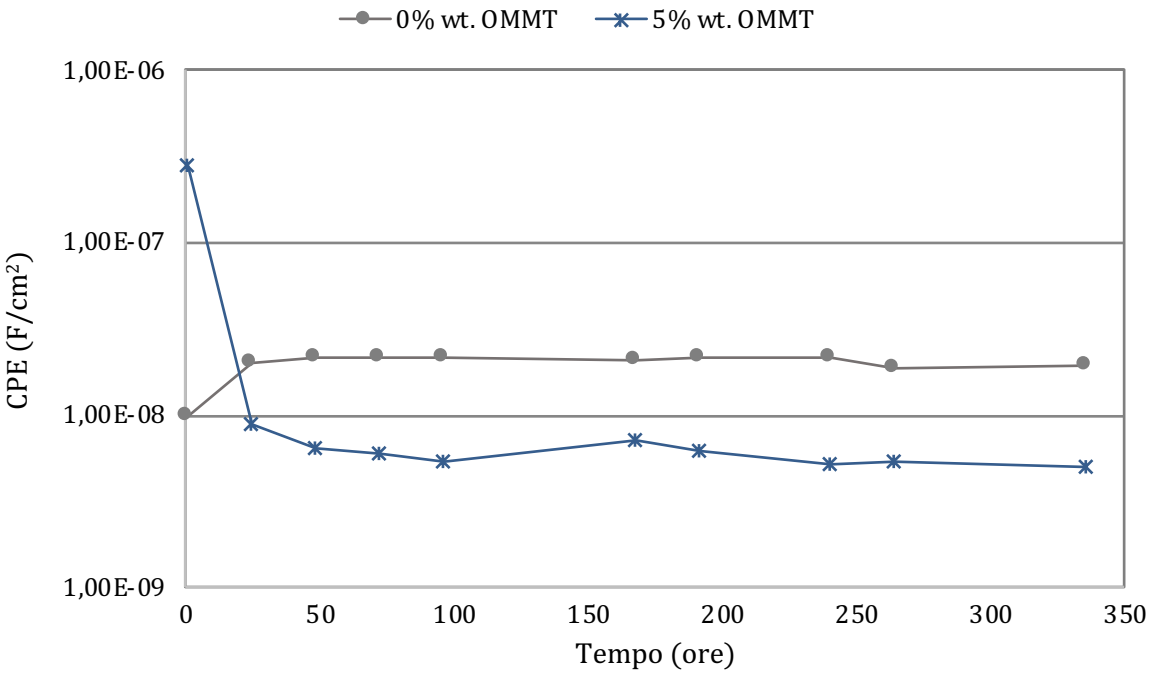


Figura 3.21: Capacità del rivestimento in funzione del tempo espresso in ore, per il rivestimento di sola resina epossidica e il rivestimento con il 5% in peso di OMMT, immersi in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl.

In figura 3.21 è riportato l'andamento del CPE in funzione del tempo di immersione. I valori del CPE ottenuti sono stati normalizzati rispetto all'area effettiva del campione esposta alla soluzione aggressiva, ovvero un'area di 0.78 cm^2. Come già descritto nel paragrafo 2.2.3.5, il CPE rappresenta elementi diversi a seconda del valore che assume l'esponente α. In particolare, se $\alpha = -1$ il CPE è un induttore, se $\alpha = 0$ è un resistore, se $\alpha = 0.5$ equivale a un'impedenza di Warburg e se $\alpha = 1$ è un capacitore (Amirudin e Thierry, 1995). In queste prove elettrochimiche, l'esponente α assume valori tra 0.70 e 0.75, come si può vedere nelle tabelle 3.6 e 3.7, per cui il CPE assume un comportamento simile a quello di un capacitore.

Tabella 3.6. Valori di CPE, α e *water uptake* per il rivestimento di sola resina epossidica.

Tempo (h)	CPE_{Cc} (F/cm^2)	α	ϕ_t
1	$9.98 \cdot 10^{-9}$	0.71	−
24	$2.03 \cdot 10^{-8}$	0.70	0.00
48	$2.15 \cdot 10^{-8}$	0.70	0.01
72	$2.14 \cdot 10^{-8}$	0.70	0.01
96	$2.15 \cdot 10^{-8}$	0.70	0.01
168	$2.06 \cdot 10^{-8}$	0.70	0.00
192	$2.14 \cdot 10^{-8}$	0.70	0.01
240	$2.17 \cdot 10^{-8}$	0.70	0.02
264	$1.91 \cdot 10^{-8}$	0.72	−0.01
336	$1.92 \cdot 10^{-8}$	0.71	−0.01

Tabella 3.7. Valori di CPE, α e *water uptake* per il rivestimento con il 5% in peso di OMMT.

Tempo (h)	CPE_{Cc} (F/cm^2)	α	ϕ_t
1	$2.83 \cdot 10^{-7}$	0.74	−
24	$8.93 \cdot 10^{-9}$	0.70	0.00
48	$6.36 \cdot 10^{-9}$	0.74	−0.08
72	$6.10 \cdot 10^{-9}$	0.74	−0.09
96	$5.47 \cdot 10^{-9}$	0.75	−0.11
168	$7.16 \cdot 10^{-9}$	0.70	−0.05
192	$6.28 \cdot 10^{-9}$	0.72	−0.08
240	$5.21 \cdot 10^{-9}$	0.75	−0.12
264	$5.38 \cdot 10^{-9}$	0.74	−0.12
336	$5.11 \cdot 10^{-9}$	0.75	−0.13

Nelle tabelle 3.6 e 3.7 sono riportati anche i valori del *water uptake* (ϕ_t) calcolato con l'equazione di Brasher-Kingsbury. La costante dielettrica dell'acqua è stata assunta pari a 80. Per la capacità iniziale C_0 è stato considerato il CPE calcolato dopo 24 ore di immersione in soluzione aggressiva in modo da permettere al sistema di raggiungere lo stato stazionario. In figura 3.22 è stato diagrammato il *water uptake* in funzione del tempo di immersione.

Innanzitutto si può notare che l'andamento del CPE (figura 3.21) non segue il trend ideale descritto nel paragrafo 2.2.4. Deflorian *et al.* (1999) sostengono che un andamento

decrescente della capacità può soltanto essere causato da un aumento dello spessore del rivestimento. Osservando l'andamento del *water uptake* in figura 3.22, si può notare che nel caso del rivestimento di sola resina epossidica i valori rimangono costanti e poi diventano negativi, mentre nel caso del rivestimento con il 5% in peso di OMMT si ottiene un andamento decrescente con valori tutti negativi. Per spiegare l'andamento decrescente nel tempo si può osservare la formula 2.19. Considerando il rigonfiamento del rivestimento, si potrebbe supporre che nelle prime ore di immersione l'effetto dell'aumento del denominatore sia maggiore dell'aumento della costante dielettrica del rivestimento.

$$C_c = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{d} \tag{2.19}$$

Oltre al fenomeno dello swelling, esiste un altro motivo importante (già citato nel paragrafo 2.2.4) che potrebbe spiegare questo andamento e questi valori inusuali: infatti, essendo il *water uptake* una frazione, i valori dovrebbero essere compresi tra 0 e 1. L'equazione di Brasher-Kingsbury è valida soltanto se c'è una distribuzione omogenea delle molecole d'acqua nel film polimerico, ma nel caso di rivestimenti organici è difficile ottenere una matrice perfettamente omogenea, soprattutto se sono presenti anche dei pigmenti. Il rivestimento con il 5% in peso di argilla, infatti, può contenere difetti dovuti all'aggregazione delle nanoparticelle di OMMT. In presenza di difetti, l'acqua si accumula in maniera eterogenea nel rivestimento.

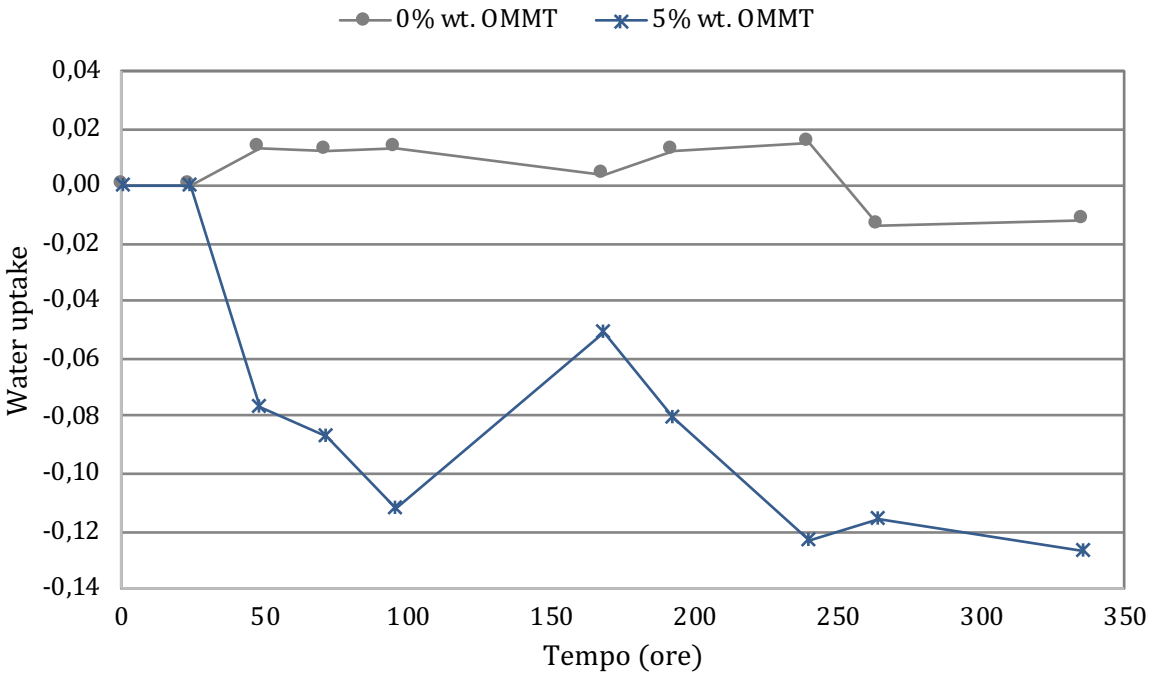


Figura 3.22: *Water uptake* in funzione del tempo espresso in ore, per il rivestimento di sola resina epossidica e il rivestimento con il 5% in peso di OMMT, immersi in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl.

3.2.4 Analisi morfologica dei rivestimenti

Il microscopio elettronico a scansione FESEM ha permesso di analizzare la morfologia dei rivestimenti di sola resina epossidica, di resina arricchita con l'1% in peso di OMMT e

di resina arricchita con il 5% in peso di OMMT, dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl.

La figura 3.23 riporta due immagini al FESEM della sola resina epossidica dopo l'immersione in soluzione aggressiva. In entrambe le immagini si possono notare segni di degrado della matrice polimerica. Come evidenziato anche dai diagrammi di Bode, questo tipo di rivestimento non mostra buone proprietà barriera e la soluzione elettrolitica riesce facilmente a raggiungere il substrato metallico.

Nella figura 3.24 si possono osservare diverse immagini al FESEM del rivestimento di resina epossidica con l'1% in peso di OMMT dopo due settimane di immersione in soluzione aggressiva. A differenza delle immagini con la sola resina epossidica, si possono notare dei cluster di colore più chiaro dispersi nella matrice. Facendo un confronto con le immagini del rivestimento senza nanofiller, questi cluster sono stati identificati come aggregati di montmorillonite organo-modificata. La dimensione di questi cluster è inferiore ai 200 nm.

Nelle figure 3.25 e 3.26 sono riportate le immagini al FESEM del rivestimento con il 5% in peso di OMMT. Rispetto alle immagini della resina con l'1% in peso di argilla, oltre ai singoli cluster dispersi, si notano anche degli agglomerati di dimensioni maggiori.

L'identificazione di queste strutture con degli agglomerati di argilla è stata confermata grazie all'analisi EDS. Il FESEM SUPRA 40 (ZEISS) è, infatti, dotato di un sistema di microanalisi a dispersione di energia. La spettroscopia EDS (Energy Dispersive X-rays Spectrometry) o analisi EDX (Energy Dispersive X-rays Analysis, EDAX) è una tecnica di analisi strumentale che permette l'identificazione degli elementi chimici che costituiscono il campione in esame e la loro concentrazione. Il rivelatore EDX è costituito da un monocristallo di silicio drogato con litio (Si(Li)), mantenuto alla temperatura di 77 K con azoto liquido. Grazie a questo rivelatore, è possibile analizzare e riconoscere elementi dal berillio in poi.

In figura 3.27, sono riportate le immagini al FESEM dei cluster e degli agglomerati analizzati con la metodologia EDS per il riconoscimento degli elementi presenti. A destra sono riportate le tabelle con gli elementi chimici riconosciuti dallo strumento. L'ipotesi di partenza, ovvero che questi aggregati di colore più chiaro siano agglomerati di nanoargilla, è confermata dalla presenza dell'alluminio e del silicio.

Da queste informazioni possiamo concludere che la montmorillonite organo-modificata riesce a disperdersi in modo omogeneo nella matrice epossidica, sia nel rivestimento arricchito con l'1% in peso di OMMT, sia nel rivestimento con il 5% in peso di OMMT. Tuttavia, nel rivestimento con la maggior percentuale di argilla, rimangono anche degli aggregati di dimensioni maggiori, tra i 200 e i 400 nm. Il problema maggiore nella realizzazione dei rivestimenti con silicati lamellari è proprio la dispersione delle argille in forma nanometrica poiché in corrispondenza degli aggregati di argilla è facile che si vengano a creare dei difetti. La presenza di questi difetti nel rivestimento comporta la formazione di cammini diffusivi preferenziali per il passaggio della soluzione elettrolitica, che riesce così a raggiungere velocemente il substrato metallico sottostante e ad innescare il processo corrosivo.

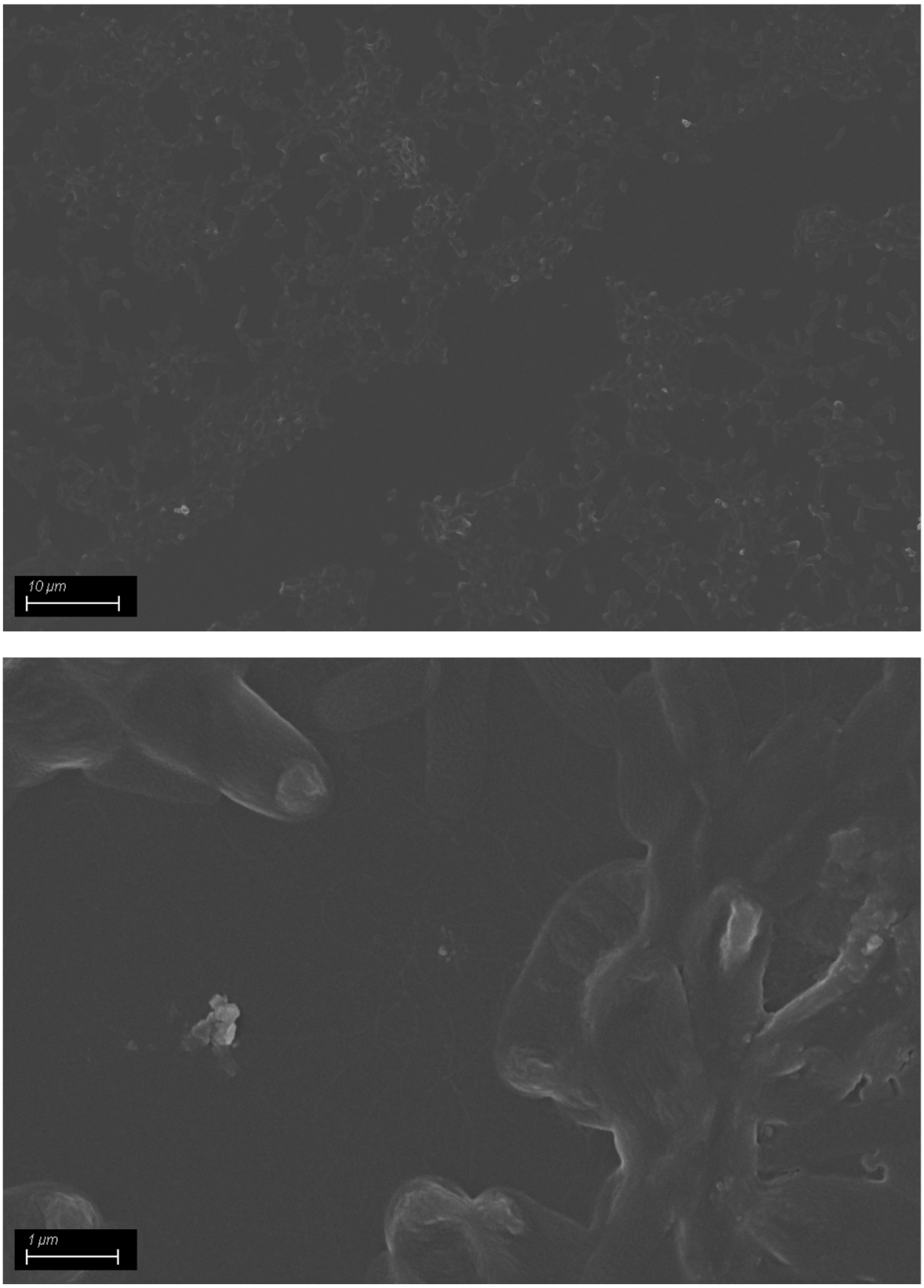


Figura 3.23: Immagini al FESEM del rivestimento di sola resina epossidica dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl. Nell'immagine in alto l'ingrandimento è di circa 3000x, mentre nell'immagine in basso l'ingrandimento è di circa 30000x.

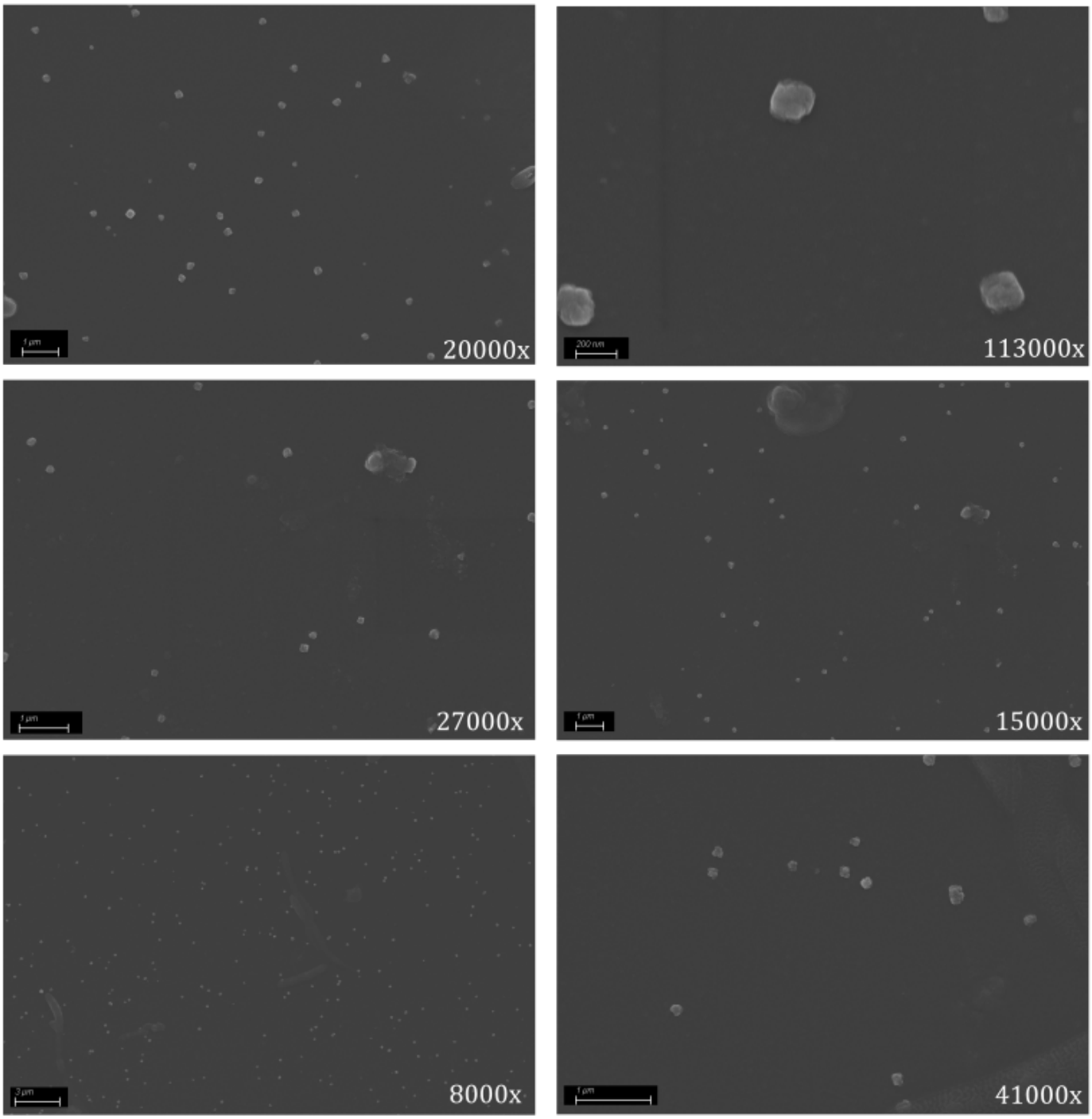


Figura 3.24: Immagini al FESEM del rivestimento di resina epossidica arricchita con l'1% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl.

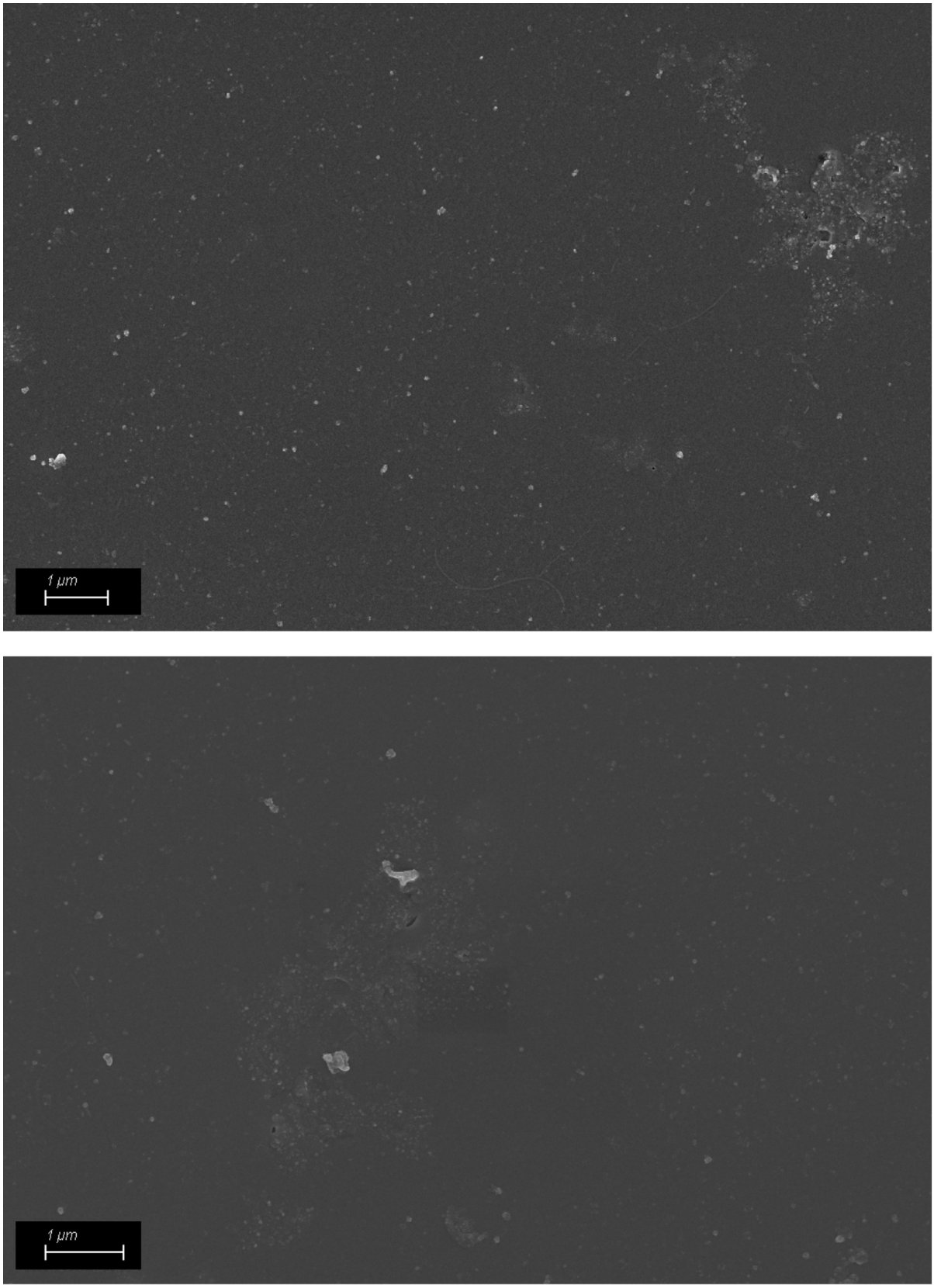


Figura 3.25: Immagini al FESEM del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl. Nell'immagine in alto l'ingrandimento è di circa 20000x, mentre nell'immagine in basso l'ingrandimento è di circa 25000x.

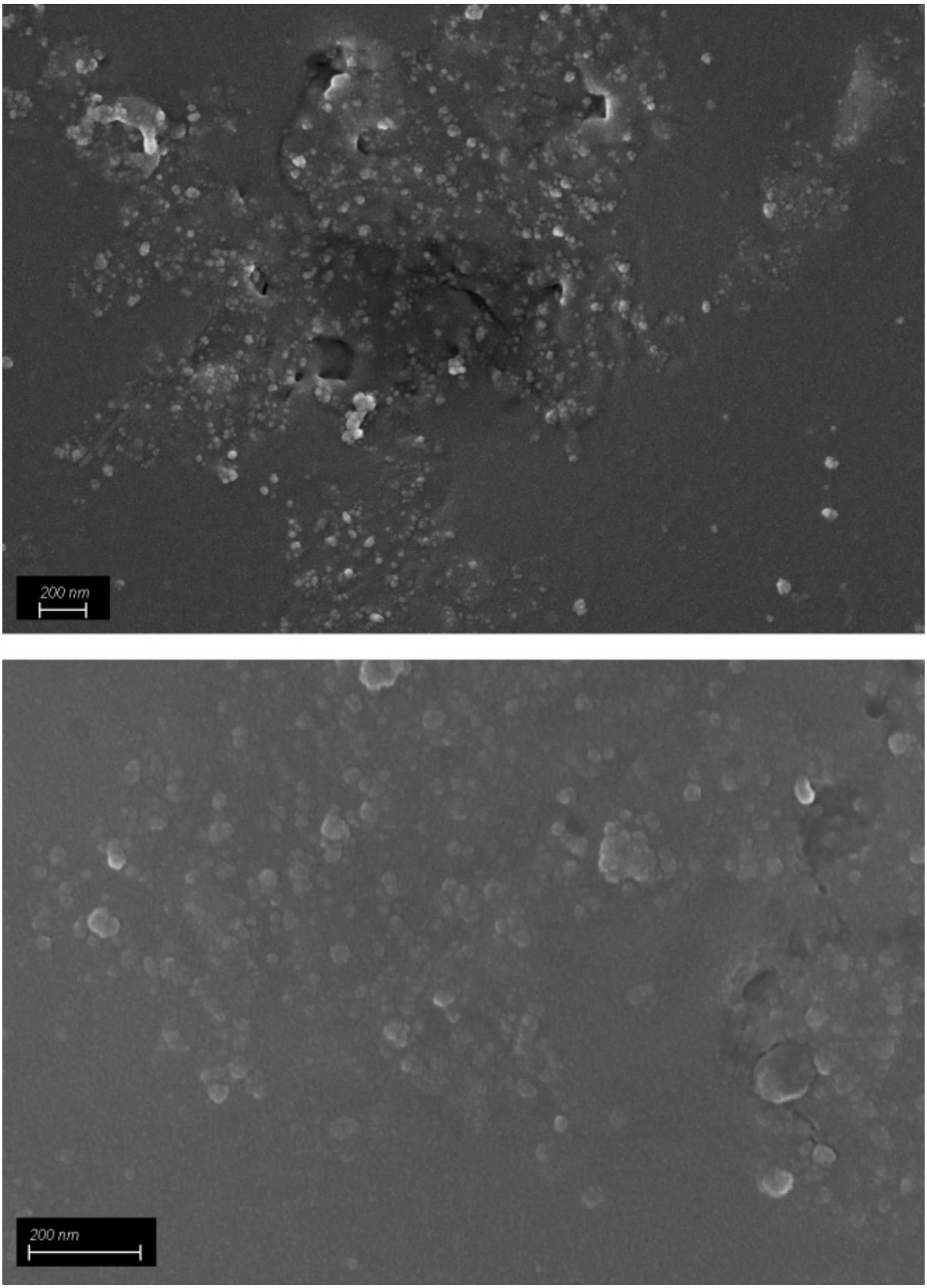
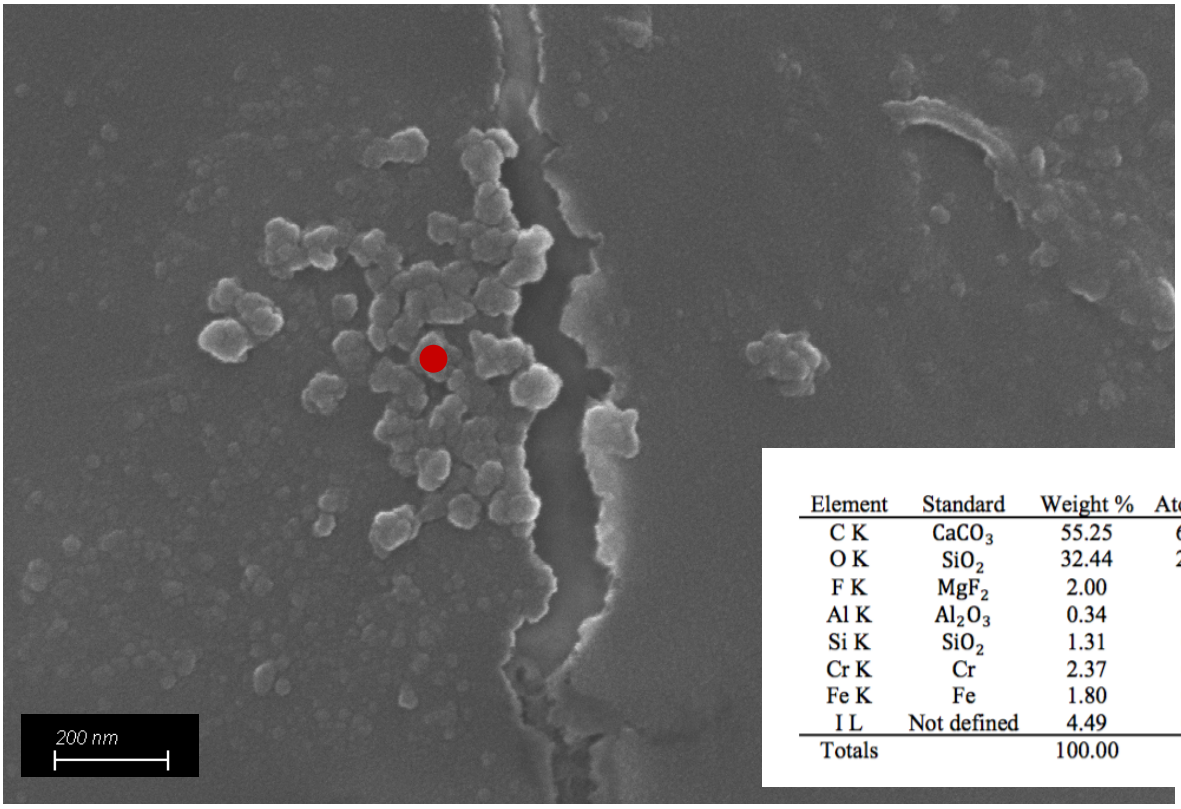
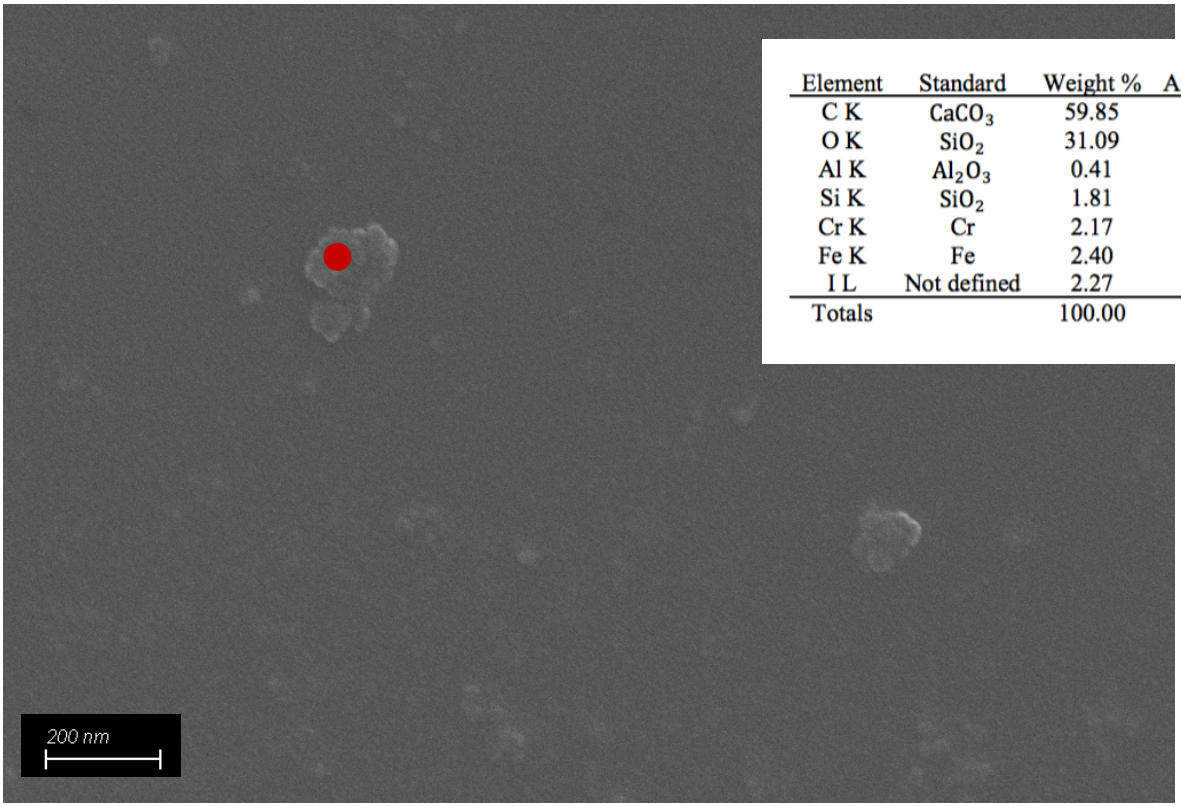


Figura 3.26: Immagini al FESEM del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl. Nell'immagine in alto l'ingrandimento è di circa 70000x, mentre nell'immagine in basso l'ingrandimento è di circa 180000x.



Element	Standard	Weight %	Atomic %
C K	$CaCO_3$	55.25	66.62
O K	SiO_2	32.44	29.36
F K	MgF_2	2.00	1.52
Al K	Al_2O_3	0.34	0.18
Si K	SiO_2	1.31	0.68
Cr K	Cr	2.37	0.66
Fe K	Fe	1.80	0.47
I L	Not defined	4.49	0.51
Totals		100.00	



Element	Standard	Weight %	Atomic %
C K	$CaCO_3$	59.85	70.10
O K	SiO_2	31.09	27.34
Al K	Al_2O_3	0.41	0.21
Si K	SiO_2	1.81	0.91
Cr K	Cr	2.17	0.59
Fe K	Fe	2.40	0.60
I L	Not defined	2.27	0.25
Totals		100.00	

Figura 3.27: Immagini al FESEM del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl. In entrambe le immagini l'ingrandimento è di circa 140000x. In rosso sono indicati i punti analizzati con la spettroscopia EDS.

3.2.5 Analisi visiva dei difetti con la *copper cementation technique*

Come evidenziato dalle immagini ottenute al FESEM, i nanocompositi realizzati con il 5% in peso di OMMT presentano una dispersione omogenea del filler. Tuttavia, rimangono anche degli agglomerati di dimensioni maggiori e la soluzione elettrolitica riesce a permeare più facilmente attraverso il rivestimento proprio in corrispondenza di questi difetti. Al fine di rendere visibili tali difetti nel rivestimento, come ultima analisi, è stata applicata la *copper cementation technique*.

Per questa analisi, sono stati scelti il rivestimento di riferimento, ovvero il rivestimento di sola resina epossidica, e il rivestimento con la migliore capacità protettiva, ovvero il rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT. Questi campioni sono stati inseriti in una cella elettrolitica, riempita con una soluzione 0.1 M di solfato di rame anidro, come si può vedere in figura 3.28. Sono state condotte due misurazioni per ciascun campione.

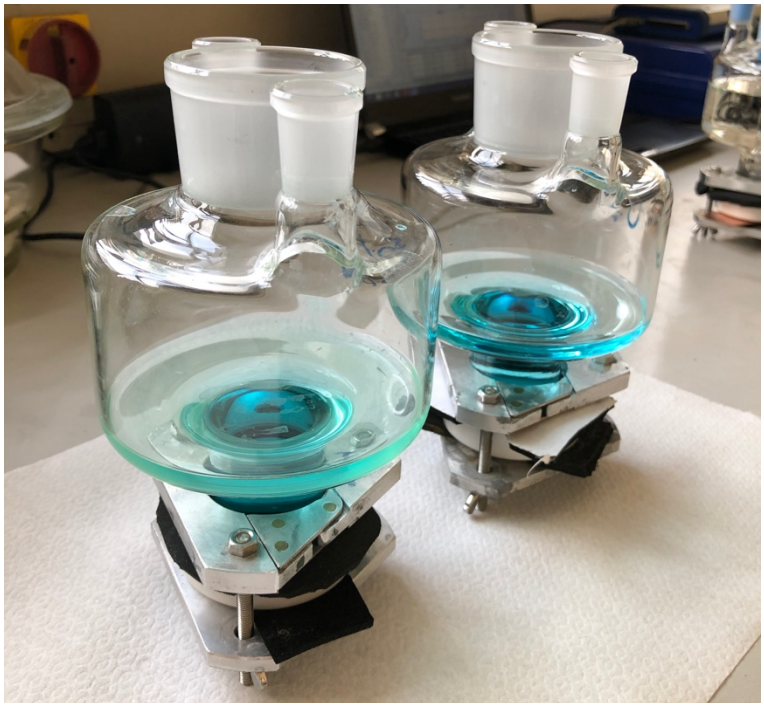


Figura 3.28: Celle elettrolitiche con i rivestimenti di sola resina epossidica e di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, immersi in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro.

La figura 3.29 mostra i due campioni dopo 48 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro. La prova è stata interrotta quando è diventata evidente la precipitazione del rame. Nel rivestimento di sola resina epossidica si può notare facilmente una distribuzione omogenea dei punti in cui si è depositato il rame. Per quanto riguarda il rivestimento con il 5% in peso di OMMT, invece, si osserva una deposizione preferenziale del rame in corrispondenza della guarnizione per corrosione interstiziale (crevice), ma non si evidenziano difetti nel resto rivestimento. Sono, infatti, ben visibili gli accumuli di rame di colore rossastro nella zona interessata da corrosione interstiziale. Da questi risultati possiamo concludere che il rivestimento di sola resina epossidica presenta una maggiore difettosità rispetto al rivestimento arricchito con l'argilla. Infatti, è doveroso sottolineare che l'evidente delaminazione nel campione con il 5% in peso di OMMT è causata da un difetto della cella elettrolitica e non da difetti del rivestimento.

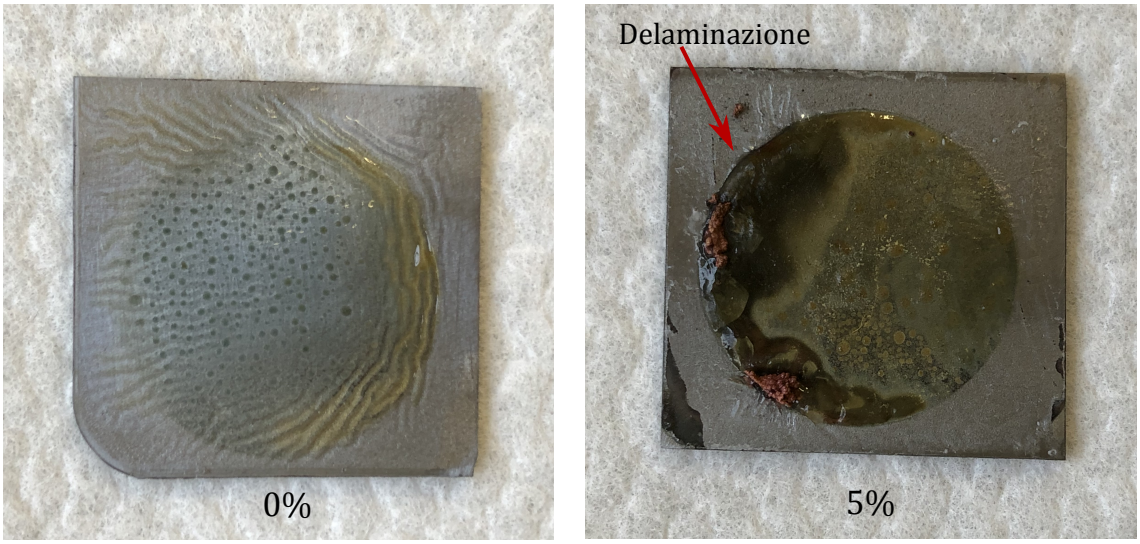


Figura 3.29: Rivestimenti di sola resina epossidica e di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT dopo 48 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro.

In seguito, è stata condotta una seconda misurazione. In questo caso, i due campioni sono stati lasciati a contatto con la soluzione 0.1 M di solfato di rame per 4 giorni. Nelle figure 3.30 e 3.31 sono riportate le immagini dei rivestimenti ottenute ogni 6 ore. Anche in questo caso, per entrambi i rivestimenti, si osserva un'evidente delaminazione, in corrispondenza della quale si accumula preferenzialmente il rame metallico. Come nella prova precedente, il fenomeno di corrosione interstiziale che si osserva in queste zone è causato soltanto da un difetto della cella elettrolitica.

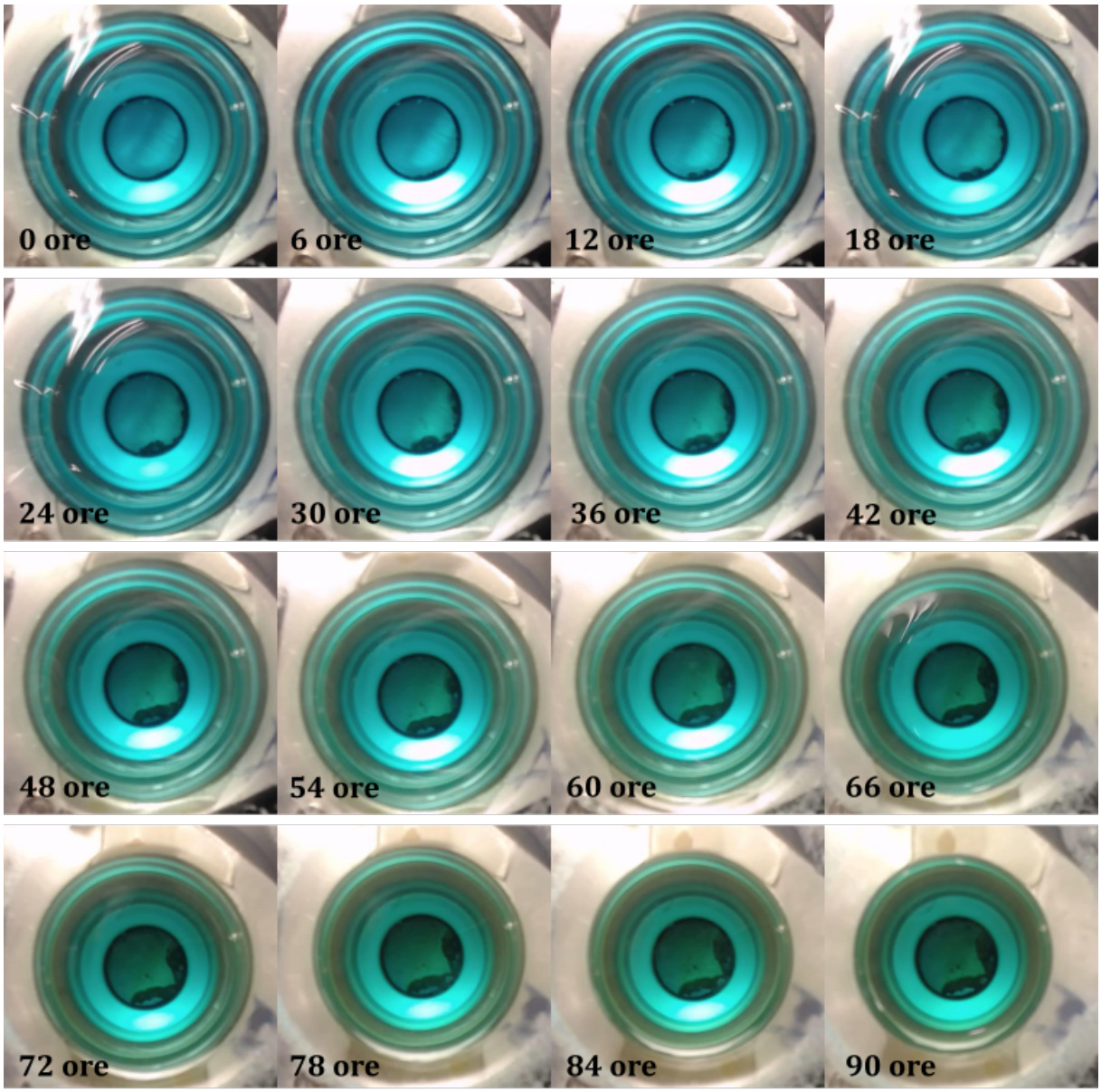


Figura 3.30: Rivestimento di sola resina epossidica immerso in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro.

Figura 3.31: Rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, immerso in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro.

4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è voluto analizzare il comportamento a corrosione di rivestimenti ibridi organici-inorganici di resina epossidica arricchita con nanoparticelle di montmorillonite organo-modificata.

Per la caratterizzazione dei rivestimenti sono state utilizzate la spettrofotometria in riflettanza totale attenuata ATR/FT-IR, la Real Time FT-IR e la diffrattometria ai raggi X (XRD). La capacità protettiva dei rivestimenti è stata valutata mediante la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). È stata utilizzata una cella a tre elettrodi e le misure sono state condotte a temperatura ambiente in una soluzione aerata 0.1 M di NaCl e in una soluzione aerata al 3.5% in peso di NaCl. L'interpretazione delle misure di impedenza elettrochimica è stata possibile grazie all'interpolazione degli spettri mediante circuiti elettrici equivalenti. Sono così stati valutati l'andamento della resistenza al trasferimento di carica e l'andamento della capacità del rivestimento in funzione del tempo di immersione nella soluzione aggressiva. Dai valori di capacità, con l'equazione di Brasher-Kingsbury, è stato valutato il *water uptake*, ovvero la frazione d'acqua che è permeata nel rivestimento durante l'immersione nella soluzione al 3.5% in peso di NaCl. L'analisi morfologica dei rivestimenti è stata condotta con il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM). Infine, è stata applicata la *copper cementation technique* per individuare la presenza di difetti nei rivestimenti.

Gli spettri ATR/FT-IR hanno mostrato che alcuni picchi caratteristici del gruppo epossidico scompaiono o diminuiscono molto d'intensità in seguito al processo di fotopolimerizzazione, sia nel caso della resina non additivata sia nel caso della resina arricchita con il 5% in peso di OMMT. Da questi risultati possiamo dedurre che la presenza delle nanoparticelle di argilla non ostacola la conversione del monomero epossidico. Questa ipotesi è ulteriormente confermata dall'analisi Real Time FT-IR. Gli spettri ATR/FT-IR della resina epossidica con il 5% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl mostrano la scomparsa di alcuni picchi relativi al gruppo epossidico. Questo significa che la matrice epossidica subisce fenomeni di degrado a causa dell'immersione in soluzione aggressiva.

La diffrattometria ai raggi X applicata alla sola OMMT in polvere ha rilevato il picco generato dal piano (001) a $2\theta = 7.1663°$, mentre nello spettro XRD del nanocomposito con il 5% in peso di OMMT il picco del piano (001) non compare. Questo risultato potrebbe indicare la presenza di una struttura esfoliata, in cui le lamelle di silicato sono ben separate le une dalle altre e uniformemente distribuite nella matrice polimerica.

L'analisi dei dati EIS, rappresentati con i diagrammi di Bode, ha confermato che l'aggiunta della OMMT nella matrice epossidica ha effettivamente migliorato le proprietà barriera dei rivestimenti protettivi, sia nel caso della soluzione 0.1 M di NaCl, sia nel caso della soluzione al 3.5% in peso di NaCl. La capacità protettiva migliore è stata ottenuta con il rivestimento con il 5% in peso di OMMT. Nella tabella 4.1 sono riportati i valori del modulo dell'impedenza a 0.01 Hz del rivestimento di sola resina epossidica e del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, dopo 24 di immersione in soluzione aggressiva e alla fine della prova.

Tabella 4.1. Valori del modulo di impedenza a 0.01 Hz.

	$\lvert Z\rvert_{0.01\ \mathrm{Hz}}\ (\Omega \cdot \mathrm{cm}^2), 24\mathrm{h}$	$\lvert Z\rvert_{0.01\ \mathrm{Hz}}\ (\Omega \cdot \mathrm{cm}^2), 360\ \mathrm{h}$
Soluzione 0.1 M di NaCl		
0% wt. OMMT	$1.58 \cdot 10^5$	$8.67 \cdot 10^5$
5% wt. OMMT	$3.35 \cdot 10^6$	$1.15 \cdot 10^7$
Soluzione al 3.5% in peso di NaCl		
0% wt. OMMT	$4.93 \cdot 10^5$	$6.58 \cdot 10^5$
5% wt. OMMT	$1.35 \cdot 10^6$	$1.84 \cdot 10^6$

L'analisi degli spettri di impedenza con i circuiti elettrici equivalenti ha permesso di valutare l'andamento della resistenza al trasferimento di carica e l'andamento della capacità del rivestimento in funzione del tempo di immersione. Nel caso del rivestimento con il 5% in peso di OMMT si ottengono i valori di resistenza maggiori e più stabili nel tempo, sia nel caso della soluzione 0.1 M di NaCl, sia nel caso della soluzione al 3.5% in peso di NaCl. Nella tabella 4.2 sono riportati i valori della resistenza al trasferimento di carica del rivestimento di sola resina epossidica e del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, dopo 24 di immersione in soluzione aggressiva e alla fine della prova.

Tabella 4.2. Valori della resistenza al trasferimento di carica.

	$\mathrm{R_{ct}}\ (\Omega \cdot \mathrm{cm}^2), 24\ \mathrm{h}$	$\mathrm{R_{ct}}\ (\Omega \cdot \mathrm{cm}^2), 360\ \mathrm{h}$
Soluzione 0.1 M di NaCl		
0% wt. OMMT	$1.35 \cdot 10^5$	$4.94 \cdot 10^5$
5% wt. OMMT	$3.31 \cdot 10^6$	$5.38 \cdot 10^6$
Soluzione al 3.5% in peso di NaCl		
0% wt. OMMT	$4.04 \cdot 10^5$	$6.10 \cdot 10^5$
5% wt. OMMT	$1.11 \cdot 10^6$	$1.59 \cdot 10^6$

L'applicazione dell'equazione di Brasher-Kingsbury ha portato in alcuni casi ad ottenere valori negativi, risultati quindi poco validi essendo il *water uptake* una frazione. Questo può essere dovuto ad alcune assunzioni semplificative su cui si basa il modello, tra cui l'assenza di rigonfiamento del rivestimento (swelling) e la distribuzione omogenea delle molecole d'acqua nel film. In realtà, lo spessore del rivestimento non rimane costante con la permeazione delle molecole d'acqua e un rivestimento arricchito con pigmenti come la montmorillonite organo-modificata non presenta una struttura omogenea proprio a causa di eventuali agglomerati di argilla stessa.

Le immagini ottenute al FESEM hanno rilevato che le nanoparticelle di argilla si disperdono in maniera uniforme, sia nel caso del rivestimento con l'1% in peso di OMMT, sia nel caso del rivestimento con il 5% in peso di OMMT. Nonostante ciò, nel rivestimento con la maggior percentuale di argilla, rimangono anche degli aggregati di dimensioni maggiori, tra i 200 e i 400 nm. La presenza di questi difetti nel rivestimento comporta la formazione di cammini diffusivi preferenziali per il passaggio della soluzione elettrolitica, che riesce così a raggiungere velocemente il substrato metallico sottostante e ad innescare il processo corrosivo. Infine, è stata applicata la *copper cementation technique* al fine di rendere visibili questi difetti e la loro distribuzione sulla superficie del film polimerico. Purtroppo, i rivestimenti analizzati hanno subito delaminazione già dalle prime 12 ore di immersione nella soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ e quindi il rame si è depositato preferenzialmente in questa zona.

In conclusione, possiamo affermare che dai risultati ottenuti l'addizione di piccole percentuali di nanoparticelle di montmorillonite organo-modificata migliora le proprietà barriera dei rivestimenti epossidici. Il problema principale nella preparazione dei nanocompositi con silicati lamellari riguarda l'ottimizzazione della dispersione del filler in forma nanometrica. La sfida maggiore consiste nell'ottenere un composto omogeneo, privo di difetti e in cui la nanoargilla sia completamente esfoliata per aumentare al massimo la tortuosità del cammino diffusivo delle specie corrosive attraverso la matrice polimerica.

Elenco delle abbreviazioni

EIS	Spettroscopia di impedenza elettrochimica
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscope – Microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo
ATR/FT-IR	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy – Spettrofotometria infrarossa in riflettanza totale attenuata
RT FT-IR	Real Time Fourier Transform Infrared Spectroscopy
MMT	Montmorillonite
OMMT	Montmorillonite organo-modificata
PLSN	Polymer-layered silicate nanocomposites
SEM	Scanning Electron Microscope – Microscopio elettronico a scansione.
XRD	X-ray Diffraction – Diffrattometria ai raggi X

Elenco delle figure

Figura 1.1: Rappresentazione del cammino diffusivo di O_2, H_2O e Cl^- in un microcomposito convenzionale e in un nanocomposito con silicati lamellari..... 6
Figura 1.2: Struttura della montmorillonite (Azeez *et al.*, 2013)..... 8
Figura 1.3: Rappresentazione delle diverse strutture che si possono ottenere in seguito alla dispersione di silicati lamellari in una matrice polimerica: microcompositi a fasi separate, nanocompositi a struttura intercalata e nanocompositi a struttura esfoliata..... 10
Figura 2.1: Il gruppo epossidico..... 12
Figura 2.2: La resina epossidica bis (3,4-epoxy cyclohexyl methyl) adipate (PubChem Database)..... 12
Figura 2.3: Il fotoiniziatore Irgacure 250 (PubChem Database)..... 13
Figura 2.4: I campioni in acciaio al carbonio e i rivestimenti durante l'immersione nel bagno ad ultrasuoni..... 14
Figura 2.5: T10 Basic ULTRA-TURRAX. 15
Figura 2.6: I campioni con diverse percentuali di OMMT (0, 1, 3 e 5% in peso) in seguito alla miscelazione con lo strumento T10 Basic ULTRA-TURRAX. 15
Figura 2.7: Lo spettrofotometro Nicolet iS50 della Thermo Fisher Scientific (Thermo Fisher Scientific Inc., 2013)..... 18
Figura 2.8: Rappresentazione della diffrazione di raggi X da parte di un reticolo cristallino (diffrazione di Bragg)..... 20
Figura 2.9: Il diffrattometro PANalytical X' PERT PRO. 21
Figura 2.10: Rappresentazione dell'andamento sinusoidale e dello sfasamento tra E(t) e I(t). 23
Figura 2.11: Piano di Argand-Gauss. 24
Figura 2.12: Esempi di diagrammi di Nyquist (Amirudin & Thierry, 1995). 25
Figura 2.13: Cella di Randles in due diverse situazioni fisiche: (a) rivestimento organico a contatto con una soluzione elettrolitica e (b) metallo direttamente a contatto con una soluzione corrosiva. 28
Figura 2.14: Diagramma di Bode della cella di Randles da Gamry Instruments Inc. (2005) con modifiche. 29
Figura 2.15: Diagramma di Nyquist della cella di Randles da Gamry Instruments Inc. (2005) con modifiche..... 29
Figura 2.16: Circuito elettrico equivalente rappresentativo del sistema in esame. Figura tratta da Varela Caselis *et al.* (2018) con modifiche. 30
Figura 2.17: Diagrammi di Bode all'inizio e dopo 850 ore di immersione in una soluzione al 5% in peso di NaCl (Varela Caselis *et al.*, 2018). 30
Figura 2.18: Circuiti elettrici equivalenti rappresentativi del sistema in esame (Nematollahi *et al.*, 2010). 31
Figura 2.19: Diagrammi di Nyquist e di Bode dopo 4 giorni di immersione nella soluzione al 5% in peso di NaCl (Nematollahi *et al.*, 2010)..... 32
Figura 2.20: Diagrammi di Nyquist e di Bode dopo 15 giorni di immersione nella soluzione al 5% in peso di NaCl (Nematollahi *et al.*, 2010)..... 32
Figura 2.21: Andamento ideale della capacità del rivestimento in funzione del tempo di immersione in soluzioni acquose (Deflorian *et al.*, 1999). 34
Figura 2.22: Il dispositivo porta-campioni del FESEM SUPRA 40 (ZEISS)..... 36
Figura 2.23: Postazione per l'analisi delle immagini ricavate con il FESEM SUPRA 40 (ZEISS). 37
Figura 2.24: Colonna GEMINI FESEM SUPRA 40 (ZEISS). 37

Figura 2.25: Foto di un campione rivestito di resina epossidica arricchita di nanoparticelle di OMMT (5% in peso) dopo 48 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro. Sono ben visibili i depositi spugnosi e rossastri di rame metallico. 38
Figura 3.1: Spettro ATR/FT-IR della miscela del monomero di resina epossidica con il 4% in peso di fotoiniziatore Irgacure 250. I riquadri tratteggiati in rosso indicano i range di frequenza in cui si trovano i picchi caratteristici del gruppo epossidico analizzati nelle figure 3.2 e 3.3..... 40
Figura 3.2: Spettro ATR/FT-IR della miscela del monomero di resina epossidica con il 4% in peso di fotoiniziatore Irgacure 250, della sola resina epossidica reticolata e della resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT, nel range 750-950 cm^{-1}. 40
Figura 3.3: Spettro ATR/FT-IR della miscela del monomero di resina epossidica con il 4% in peso di fotoiniziatore Irgacure 250, della sola resina epossidica reticolata e della resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT, nel range 1100-1200 cm^{-1}..... 41
Figura 3.4: Spettro ATR/FT-IR della sola resina epossidica reticolata e della resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT, prima e dopo le due settimane di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl..... 42
Figura 3.5: Spettro ATR/FT-IR della sola resina epossidica reticolata e della resina epossidica reticolata arricchita con il 5% in peso di OMMT, prima e dopo le due settimane di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl, nel range 525-1025 cm^{-1}. 43
Figura 3.6: Curve cinetiche di conversione del monomero epossidico in funzione del tempo di irraggiamento espresso in minuti, per le due formulazioni analizzate (resina epossidica senza OMMT e resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT). 45
Figura 3.7: Campioni della sola OMMT (a sinistra) e della resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT (a destra) sul porta-campioni del diffrattometro. 46
Figura 3.8: Spettro XRD della montmorillonite organo-modificata. In figura sono indicati il picco relativo al piano (001) a $2\theta = 7.1663°$ e il picco relativo al piano (020) a $2\theta = 19.8330°$. Si tratta dei picchi di interesse per il confronto con lo spettro XRD del nanocomposito di epossidica e OMMT per la valutazione della qualità della dispersione della carica nel polimero. 46
Figura 3.9: Spettro XRD del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT. In figura è indicato il picco relativo al piano (020) a $2\theta = 18.1214°$. 47
Figura 3.10: Spettri XRD della sola OMMT, della sola resina epossidica e del rivestimento di resina epossidica arricchita con varie percentuali in peso di OMMT (Varela Caselis *et al.*, 2018). 48
Figura 3.11: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica, immerso in una soluzione 0.1 M di NaCl. 49
Figura 3.12: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con l'1% in peso di OMMT, immerso in una soluzione 0.1 M di NaCl. 50
Figura 3.13: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 3% in peso di OMMT, immerso in una soluzione 0.1 M di NaCl. 51
Figura 3.14: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, immerso in una soluzione 0.1 M di NaCl. 52
Figura 3.15: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica, immerso in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl..... 53
Figura 3.16: Diagramma di Bode del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, immerso in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl. 54
Figura 3.17: Circuiti equivalenti utilizzati per l'interpolazione degli spettri di impedenza dei campioni immersi nella soluzione 0.1 M di NaCl. Il circuito (a) è stato utilizzato nella

prima settimana di misure, mentre il circuito (b) è stato utilizzato nella seconda settimana di misure e rispetto al primo circuito presenta un'interfaccia aggiuntiva in modo da considerare eventuali fenomeni di delaminazione con accumulo di elettrolita al di sotto del film..... 55
Figura 3.18: Resistenza al trasferimento di carica in funzione del tempo, per i cinque campioni (0, 1, 3, 5% in peso di OMMT) immersi in una soluzione 0.1 M di NaCl..... 56
Figura 3.19: Circuito equivalente utilizzato per l'interpolazione degli spettri di impedenza dei campioni immersi nella soluzione al 3.5% in peso di NaCl..... 57
Figura 3.20: Resistenza al trasferimento di carica in funzione del tempo, per il rivestimento di sola resina epossidica e il rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, immersi in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl..... 58
Figura 3.21: Capacità del rivestimento in funzione del tempo espresso in ore, per il rivestimento di sola resina epossidica e il rivestimento con il 5% in peso di OMMT, immersi in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl. 59
Figura 3.22: *Water uptake* in funzione del tempo espresso in ore, per il rivestimento di sola resina epossidica e il rivestimento con il 5% in peso di OMMT, immersi in una soluzione al 3.5% in peso di NaCl..... 61
Figura 3.23: Immagini al FESEM del rivestimento di sola resina epossidica dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl. Nell'immagine in alto l'ingrandimento è di circa 3000x, mentre nell'immagine in basso l'ingrandimento è di circa 30000x. 63
Figura 3.24: Immagini al FESEM del rivestimento di resina epossidica arricchita con l'1% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl. 64
Figura 3.25: Immagini al FESEM del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl. Nell'immagine in alto l'ingrandimento è di circa 20000x, mentre nell'immagine in basso l'ingrandimento è di circa 25000x..... 65
Figura 3.26: Immagini al FESEM del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl. Nell'immagine in alto l'ingrandimento è di circa 70000x, mentre nell'immagine in basso l'ingrandimento è di circa 180000x..... 66
Figura 3.27: Immagini al FESEM del rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT dopo 360 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di NaCl. In entrambe le immagini l'ingrandimento è di circa 140000x. In rosso sono indicati i punti analizzati con la spettroscopia EDS..... 67
Figura 3.28: Celle elettrolitiche con i rivestimenti di sola resina epossidica e di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, immersi in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro. 68
Figura 3.29: Rivestimenti di sola resina epossidica e di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT dopo 48 ore di immersione in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro. 69
Figura 3.30: Rivestimento di sola resina epossidica immerso in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro. 70
Figura 3.31: Rivestimento di resina epossidica arricchita con il 5% in peso di OMMT, immerso in una soluzione 0.1 M di $CuSO_4$ anidro..... 71

Elenco delle tabelle

Tabella 2.1. Composizione dell'acciaio al carbonio utilizzato. 11
Tabella 2.2. Specifiche tecniche della nanoargilla utilizzata. 13
Tabella 2.3. Composizione dei rivestimenti. 14
Tabella 2.4. Principali parametri di misura dell'analisi XRD condotta in laboratorio. 21
Tabella 2.5. Principali elementi elettrici passivi (Amirudin e Thierry, 1995). 27
Tabella 3.1. Elenco dei picchi ATR/FT-IR principali di tre rivestimenti protettivi. 42
Tabella 3.2. Valori del modulo di impedenza a 0.01 Hz per i campioni immersi nella soluzione 0.1 M di NaCl. 52
Tabella 3.3. Valori del modulo di impedenza a 0.01 Hz per i campioni immersi nella soluzione al 3.5% in peso di NaCl. 54
Tabella 3.4. Valori della resistenza al trasferimento di carica (soluzione 0.1 M di NaCl). 56
Tabella 3.5. Valori della resistenza al trasferimento di carica (soluzione al 3.5% in peso di NaCl). 58
Tabella 3.6. Valori di CPE, α e *water uptake* per il rivestimento di sola resina epossidica. 60
Tabella 3.7. Valori di CPE, α e *water uptake* per il rivestimento con il 5% in peso di OMMT. 60
Tabella 4.1. Valori del modulo di impedenza a 0.01 Hz. 74
Tabella 4.2. Valori della resistenza al trasferimento di carica. 74

Bibliografia

Akhtar K., Khan S.A., Khan S.B. and Asiri A.M., 2018, Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, in "*Handbook of Materials Characterization*", (S. K. Sharma, Eds.), Chap. 4. Springer, Cham, pp. 113-145. [DOI: 10.1007/978-3-319-92955-2_4]

Al-Shahrani A., Taie I., Fihri A. and Alabedi G., 2018, Polymer-Clay Nanocomposites for Corrosion Protection, in "*Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*", (Mansoor Zoveidavianpoor), Chap.4. IntechOpen, pp. 61-79. [DOI: 10.5772/intechopen.74154]

Amirudin A. and Thierry D., 1995, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings* **26**, pp. 1-28.

Azeez A.A., Rhee K.Y., Park S.J. and Hui D., 2013, Epoxy clay nanocomposites - processing, properties and applications: A review. *Composites Part B: Engineering* **45**, pp. 308-320. [DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.04.012]

Bharadwaj R.K., 2001, Modeling the Barrier Properties of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* **34**, pp. 9189-9192.

Castela A.S. and Simões A.M., 2003, An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation. *Corrosion Science* **45**, pp. 1631-1646.

Cholake S.T., Mada M.R., Raman S., Bai Y., Zhao XL, Rizkalla S. and Bandyopadhyay S., 2014, Quantitative Analysis of Curing Mechanisms of Epoxy Resin by Mid- and Near-Fourier Transform Infra Red Spectroscopy. *Defence Science Journal* **64**(3), pp. 314-321. [DOI: 10.14429/dsj.64.7326]

Cullity, B.D., 1956, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Deflorian F., Fedrizzi L., Rossi S. and Bonora P.L., 1999, Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends. *Electrochimica Acta* **44**, pp. 4243-4249.

Gamry Instruments Inc, 2005, Gamry Instruments Software Tutorials and Primers, disponibile presso http://mmrc.caltech.edu/Gamry/manuals/Tutorials%20and%20Primers.pdf

Geenen F.M., 1991, Characterisation of organic coatings with impedance measurements: A study of coating structure, adhesion and underfilm corrosion. Ph.D. dissertation/thesis, Delft University of Technology, Delft, Paesi Bassi.

González M.G., Cabanelas J.C. and Baselga J., 2012, Applications of FTIR on epoxy resins - Identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake, in "*Infrared Spectroscopy: Materials Science, Engineering and Technology*", (Theophile Theophanides), Chap. 13. IntechOpen, pp. 261–284. [DOI: 10.5772/36323]

Gorassini A., disponibile presso http://www.ipac.regione.fvg.it/userfiles/file/gorassini.pdf

International Organization for Standardization, 2015, ISO 8044:2015. Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions. Geneva.

Keyoonwong W., Guo Y., Kubouchi M., Aoki S. and Sakai T., 2012, Corrosion behavior of three nanoclay dispersion methods of epoxy/organoclay nanocomposites. *International Journal of Corrosion* **2012**(7). [DOI:10.1155/2012/924283]

Knudsen O.Ø. and Forsgren A., 2017, *Corrosion Control Through Organic Coatings*, CRC Press. [ISBN: 978-1-4987-6072-0]

Loveday D., Peterson P. and Rodgers B., August 2004, Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *JCT Coatings Tech*, pp. 46-52.

Loveday D., Peterson P. and Rodgers B., October 2004, Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 2: Application of EIS to Coatings. *JCT Coatings Tech*, pp. 88-93.

Malucelli G., Bongiovanni R., Sangermano M., Ronchetti S., and Priola A., 2007, Preparation and characterization of UV-cured epoxy nanocomposites based on o-montmorillonite modified with maleinized liquid polybutadienes. *Polymer* **48**, pp. 7000-7007.

Malucelli G., Di Gianni A., Deflorian F., Fedel M. and Bongiovanni R., 2009, Preparation of ultraviolet-cured nanocomposite coatings for protecting against corrosion of metal substrates. *Corrosion Science* **51**, pp. 1762–1771.

Martin-Gallego M., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A. and Sangermano M., 2011, Epoxy-Graphene UV-cured nanocomposites. *Polymer* **52**, pp. 4664-4669.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. CID=22019765, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/22019765 (accessed on Feb. 9, 2020)

National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. CID=18410, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Bis_3_4-epoxycyclohexylmethyl_-adipate (accessed on Feb. 9, 2020)

Nematollahi M., Heidarian M., Peikari M., Kassiriha S.M., Arianpouya N. and Esmaeilpour M., 2010, Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating. *Corrosion Science* **52**, pp. 1809-1817.

Roberge P.R., 2008, *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, The McGraw-Hill Companies, Inc. [DOI: 10.1036/0071482431]

Sangermano M., Bongiovanni R., Malucelli G., and Priola A., 2005, Effect of hydroxyl-containing compounds in cationic photopolymerisation of epoxy systems. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* **88**, pp. 113-117. [DOI: 10.1007/BF02699542]

Sangermano M., Malucelli G., Bongiovanni R., Gozzelino G., Peditto F. and Priola A., 2002, Coatings obtained through cationic UV curing of epoxide systems in the presence of epoxy functionalized polybutadiene. *Journal of materials science* **37**, pp. 4753– 4757.

Socrates, G., 2004, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts.* John Wiley & Sons, Ltd, Chichester. [ISBN: 978-0-470-09307-8]

Thermo Fisher Scientific Inc., 2013, Nicolet iS50 Spectrometer – User Guide, disponibile presso http://www.quimica.uns.edu.ar/images/stories/descargas/Manuales%20LIUC/FTIR/FTIR%20-%20Guia%20de%20Usuario%20IR.pdf

Ürgen M., Çakir A.F., Eryilmaz O.L. and Mitterer C., 1995, Corrosion of zirconium boride and zirconium boron nitride coated steels. *Surface and Coatings Technology* **71**, pp. 60-66.

Varela Caselis J.L., Rubio Rosas E., Santamaría Juárez J.D., Galicia Aguilar J.A., Sánchez Cantú M., Olivares Xometl O. and Morales Sánchez M., 2018, The use of montmorillonite organoclay in preparation of UV-cured DGBA epoxy anticorrosive coatings. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **53**(5), pp. 362-369. [DOI: 10.1080/1478422X.2018.1474329]

Ringraziamenti

Desidero ringraziare i miei relatori, le professoresse Sabrina Grassini e Emma Angelini e il professor Marco Sangermano, per la disponibilità, la fiducia, la professionalità e anche per i sorrisi. Un ringraziamento sincero va a Leonardo, che mi ha seguita con molta pazienza in tutti questi mesi e che si è sempre dimostrato disponibile ad aiutarmi.

In questi anni al Politecnico ho ricevuti aiuti preziosi da tantissime persone. Non riuscirei a nominarle tutte, posso soltanto dire che sono profondamente grata di averle avute accanto.

Un grazie di cuore a chi ha sempre creduto in me.