

**i Quaderni delle Nanotecnologie**  
volume 4 **trattamenti superficiali**

**4**



in collaborazione con



CAMERA  
COMMERCIO  
INDUSTRIA  
ARTIGIANATO  
AGRICOLTURA  
PADOVA



CAMERA DI COMMERCIO  
INDUSTRIA ARTIGIANATO E AGRICOLTURA  
VENEZIA



## **La Collana**

*La Collana è composta da 9 Quaderni (modulari) che trattano applicazioni nanotecnologiche suddivise per argomenti:*

- Vol 01 "Introduzione alle Nanotecnologie"
- Vol 02 "Polimeri, Vernici, Adesivi"
- Vol 03 "Packaging"
- Vol 04 "Trattamenti superficiali"
  - Metalli*
  - Gioielli, Bigiotteria e Metalli Preziosi*
  - Polimeri*
  - Packaging*
  - Vetri*
  - Occhialeria*
  - Ceramici e Lapidei*
  - Pellami*
  - Legno*
  - Fibre Sintetiche e Naturali*
- Vol 05 "Metalli"
- Vol 06 "Vetri, Ceramiche, Materiali per costruzione"
- Vol 07 "Fibre e Tessuti"
- Vol 08 "Micro/Nano Elettronica, MEMS/NEMS, Batterie, Microfluidica, Lab on a Chip"
- Vol 09 "NANOFAB"

# ***i Quaderni delle Nanotecnologie***

## **volume 4 trattamenti superficiali**

*Metalli, Gioielli, Bigiotteria e Metalli Preziosi, Polimeri, Packaging, Vetri, Occhialeria, Ceramici e Lapidari, Pellami, Legno, Fibre Sintetiche e Naturali.*



---

*Questi Quaderni sono stati realizzati da Veneto  
Nanotech grazie al contributo delle Camere di  
Commercio di Padova e di Venezia*

**A cura di** *Ing. Galdino Baldon*

**Con la collaborazione di** *Ing. Enrico Benetti, Dott.ssa Federica Lodato*

**Consulenza scientifica** *Prof. Alvise Benedetti, Prof. Marino Quaresimin*

**Progetto grafico  
ed impaginazione** *Paolo Fontana/Signaletic*

**Stampa** *Tipografia La Garangola, Padova*

**I Edizione** *novembre 2006*

---

---

Il ruolo dell'infinitamente piccolo  
è infinitamente grande.

*Louis Pasteur*

---



*Veneto Nanotech ha voluto, con questa Collana, fornire alle aziende e alle imprese delle informazioni riguardanti le applicazioni delle nanotecnologie ai diversi comparti produttivi, tipici dell'impresa italiana.*

*Mancava, infatti, nel panorama della letteratura tecnico-divulgativa, una pubblicazione che descrivesse le applicazioni delle nanotecnologie, che sono uno degli esempi più tipici dell'industria emergente ad elevato contenuto tecnologico. In continua e rapida espansione, trovano oggi la loro applicazione in numerosissimi ambiti produttivi (meccanico, tessile, conciario, beni di lusso, occhiali, agro-alimentare, etc.) ma sono destinati a trovare impiego in diversi altri campi.*

*Per tale motivo la Collana, destinata al mondo delle imprese, non ha nessuna pretesa di esaustività bensì vuole essere uno strumento al servizio degli imprenditori, dei responsabili ricerca e sviluppo e di quanti vogliano avvicinarsi al mondo dell'infinitamente piccolo con informazioni che rispettino la scientificità degli argomenti trattati ma che vengono illustrati con un approccio di tipo divulgativo.*

*Nei Quaderni viene descritta la possibilità di applicare le nuove soluzioni all'interno di processi produttivi già esistenti e quindi vengono date informazioni pratiche per quelle aziende che volessero compiere quel salto qualitativo tanto auspicato e necessario per confrontarsi pienamente nella sfida globale.*

*I Quaderni sono stati realizzati grazie al contributo delle Camere di Commercio di Padova e di Venezia che sostengono e supportano varie iniziative di Veneto Nanotech a favore della divulgazione e del trasferimento tecnologico per le aziende.*

Luigi Rossi Luciani  
Presidente  
Veneto Nanotech ScpA





*Le Camere di Commercio di Padova e Venezia sono da tempo impegnate sui temi legati all'innovazione tecnologica. La Camera di Venezia direttamente, e la Camera di Padova tramite il Parco Scientifico Galileo, hanno intrapreso svariate iniziative per il coinvolgimento delle aziende che più necessitano di un trasferimento di tecnologia nei loro prodotti e processi aziendali.*

*Vanno segnalate, in questo ambito, le indagini di auditing aziendale per rilevare l'effettivo bisogno di innovazione delle imprese locali, consci del fatto che lo sviluppo delle imprese esistenti e la nascita di nuove realtà imprenditoriali è inscindibilmente legato all'introduzione delle innovazioni.*

*In tale ottica rientra anche il sostegno a Veneto Nanotech, una realtà molto importante in questo settore, un polo di attrazione di innovazione che deve essere uno strumento sempre più vicino alle imprese per collaborare con loro allo sviluppo di nuove strategie che facciano crescere sempre di più il sistema Veneto ed il sistema Italia.*

*Ben vengano dunque questi Quaderni che possono diventare un'importante strumento di diffusione delle iniziative che Veneto Nanotech attua anche con il prezioso ausilio del sistema camerale.*

Gr. Uff. Gianfranco Chiesa  
Presidente  
CCIAA di Padova

Ing. Massimo Albonetti  
Presidente  
CCIAA di Venezia

Scopo del presente Quaderno è quello di favorire la conoscenza delle nanotecnologie e delle loro applicazioni, con un approccio divulgativo, nel rispetto dei contenuti tecnici e scientifici. La realizzazione dell'intera Collana, comprendente ad oggi ben 9 Quaderni, è stata resa possibile grazie al contributo delle Camere di Commercio, Industria, Artigianato e Agricoltura di Padova e di Venezia e alla collaborazione con il CIVEN, Associazione delle Università di Padova, Venezia e Verona per le nanotecnologie.

Le fonti da cui si sono adattati i contenuti (immagini, tabelle, elenchi, testi e quant'altro), a cui si rimanda il lettore per gli approfondimenti, sono state sempre citate esplicitamente.

Per quanto si sia lavorato al fine di garantire la massima accuratezza per ciò che concerne le informazioni contenute nel Quaderno, quanto alle dosi, agli elementi e alle applicazioni riportate, non si riesce a garantirne la perfezione e l'eshaustività. Per eventuali approfondimenti si rimanda alla letteratura specializzata e alle fonti riportate.

Le informazioni contenute nel Quaderno sono tratte da testi scritti e da documenti liberamente disponibili sul web di cui si trovano tutti i dettagli in bibliografia: a volte le informazioni nel Quaderno sono state adattate al nuovo contesto e quindi non sempre riproducono fedelmente la versione originale della fonte.

L'utilizzazione dei marchi altrui nel Quaderno avviene in funzione meramente descrittiva.

Considerata la rapida evoluzione del settore, Veneto Nanotech non garantisce l'aggiornamento e la corrispondenza delle informazioni riportate aventi carattere previsionale.

La collaborazione alla revisione della presente Collana e/o alla stesura di nuovi Quaderni è benvenuta ed auspicata: le proposte sono da inviare all'indirizzo e-mail [nano@venetonanotech.it](mailto:nano@venetonanotech.it)

Si ringraziano il CIVEN, e in particolare il prof. Alvisè Benedetti, per il contributo scientifico dato nella redazione degli argomenti e per la revisione dei testi, Nanofab per il supporto tecnico nella realizzazione del Quaderno dedicato e il prof. Marino Quaresimin per l'incoraggiamento e la critica costruttiva.

Veneto Nanotech si riserva il diritto di modificare una o più parti dei presenti Quaderni in qualsiasi momento e senza preavviso.

# Sommario

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Cosa sono le nanotecnologie</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>I trattamenti superficiali</b>	<b>18</b>
3.1	Le tecniche	19
3.1.1	PVD	19
3.1.2	PECVD	21
3.1.3	CVD	24
3.1.4	Thermal Spray Coating	24
3.1.5	Sol-gel	26
3.2	Le applicazioni	28
3.2.1	Ricoprimenti superficiali su metalli	28
3.2.2	Ricoprimenti superficiali su gioielli, bigiotteria e metalli preziosi	31
3.2.3	Ricoprimenti superficiali su polimeri	33
3.2.4	Ricoprimenti superficiali per il packaging	34
3.2.5	Ricoprimenti superficiali su vetri	37
3.2.6	Ricoprimenti superficiali per l'occhialeria	41
3.2.7	Ricoprimenti superficiali su ceramici e lapidei	42
3.2.8	Ricoprimenti superficiali su pellami	44
3.2.9	Ricoprimenti superficiali su legno	46
3.2.10	Ricoprimenti superficiali su fibre sintetiche e naturali	49
<b>4</b>	<b>La ricerca nel Veneto</b>	<b>52</b>
<b>5</b>	<b>Veneto Nanotech S.c.p.A.</b>	<b>54</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografia e fonti</b>	<b>57</b>



## Introduzione

Il presente Quaderno è dedicato interamente alle applicazioni delle nanotecnologie in relazione ai trattamenti superficiali su materiali di diversa natura. Si inserisce all'interno della Collana "I Quaderni delle Nanotecnologie", ed approfondisce una tematica ben definita riportando esempi specifici in tali ambiti, poiché anche in questo settore le nanotecnologie consentono di realizzare applicazioni che permettono di innalzare il livello tecnologico dei prodotti "Made in Italy" per vincere il confronto con quelli dei nuovi paesi emergenti.

Le nanotecnologie non interessano un unico settore economico ma, grazie al loro carattere pervasivo<sup>1</sup>, sono presenti in quasi tutti gli ambiti. Possono essere considerate come una scienza trasversale, con effetti di training altamente benefici per tutta l'economia e possono rappresentare quel radicale salto innovativo tanto auspicato in questa fase storico-economica.

*<sup>1</sup> Pervasivo – che tende a diffondersi ovunque in modo omogeneo.*

Scopo di questa raccolta è di fornire alcune informazioni sulle nanotecnologie e di divenire un utile strumento per valutare la possibilità di inserire le nuove soluzioni offerte da tali scienze nei cicli produttivi o per iniziare un percorso di ricerca di nuove applicazioni.

Il Veneto vanta una tradizione secolare in specifiche aree di competenza che, grazie all'imprenditorialità sviluppatesi nel fertile tessuto socio-economico, ha visto la creazione di veri e propri Distretti produttivi riconosciuti a livello internazionale per l'eccellenza qualitativa. All'interno di quest'area, si sono sviluppate aziende che hanno saputo creare e diffondere marchi noti in tutto il mondo e che hanno contribuito a far conoscere ed apprezzare l'elevata qualità del "Made in Italy".

Considerato il carattere divulgativo dei Quaderni, si è utilizzato un approccio che favorisca la comprensione da parte di chi si accinge per la prima volta ad affrontare gli argomenti trattati, rimandando i dettagli tecnico scientifici alle fonti per ulteriori approfondimenti.<sup>2</sup>

*<sup>2</sup> Sempre all'interno di tale contesto, si sono utilizzati termini inglesi laddove d'uso comune o non esista una traduzione italiana; ci si è soffermati su tematiche ritenute fondamentali o più vicine alla produzione industriale del Triveneto, anche se sicuramente applicabili a una realtà territoriale più estesa.*

## 2. Cosa sono le nanotecnologie

Il prefisso «*nano*» deriva dal greco antico *νάνο* e contraddistingue ciò che è molto piccolo. Il termine moderno di "Nanotecnologia" fu coniato nel 1974 da Norio Taniguchi<sup>3</sup> e fu ripreso in seguito nel 1976 da Eric Drexler<sup>4</sup>, il quale definisce la nanotecnologia come "[...] una tecnologia a livello molecolare che ci potrà permettere di porre ogni atomo dove vogliamo che esso stia. Chiamiamo questa capacità "nanotecnologia", perché funziona sulla scala del nanometro, che equivale ad 1 miliardesimo di metro": in pratica il rapporto fra 1 nanometro ed 1 metro corrisponde, grossomodo, al rapporto di grandezza che esiste tra il diametro di una pallina da tennis ed il diametro del pianeta terra.

Il termine nano indica il prefisso di un'unità di misura pari a  $10^{-9}$ : si tratta dunque di una tecnologia a livello atomico<sup>5</sup>. La scala di grandezza è tanto piccola al punto che non esiste più

<sup>3</sup> Norio Taniguchi -  
Professore presso  
l'Università delle Scienze  
di Tokyo

<sup>4</sup> Eric Drexler -  
Scienziato americano.

<sup>5</sup> Gli atomi di solito non godono di una buona reputazione: quando se ne sente parlare si pensa ad esplosioni terribili o a radiazioni pericolose. Questi aspetti riguardano solo le tecniche che utilizzano il nucleo dell'atomo. Le nanotecnologie riguardano il guscio atomico ed intervengono solo a quel livello.



Figura 1: Il rapporto fra 1 nanometro ed 1 metro corrisponde, grossomodo, al rapporto di grandezza che esiste tra il diametro di una pallina da tennis ed il diametro del pianeta Terra (nella foto non sono rispettate le dimensioni)[1]



una netta distinzione disciplinare fra le applicazioni ed i temi della chimica, della fisica, dell'ingegneria genetica e della quantistica.

La nanotecnologia agisce sulle connessioni fra gli atomi, dalle quali risulta la proprietà della materia. Per lavorare a tali dimensioni ( $10^{-9}$ ) si impiegano dei macchinari molto sofisticati che sono in grado di agire su singoli atomi. Il futuro aperto dalle nanotecnologie prevede l'assemblaggio di atomi e molecole in maniera automatica simile a quella che avviene in natura; uno dei pionieri dell'applicazione industriale delle nanotecnologie, Albert Franks, definì tali scienze come "quell'area della tecnologia dove le dimensioni e le tolleranze tra i 0,1 nm e i 100 nm (nm=nanometro) giocano un ruolo critico". Operare a tali livelli di definizione significa riuscire a studiare, assemblare e modificare i materiali a livello molecolare.

Attraverso l'uso delle nanotecnologie è possibile creare nuovi materiali funzionali, strumenti e sistemi con straordinarie proprietà derivanti dalla loro struttura, ed implementare qualità e caratteristiche di processi e prodotti esistenti.

I materiali nanostrutturati possono essere creati attraverso due approcci fondamentali: "bottom up" (dal basso verso l'alto) e "top down" (dall'alto verso il basso).

Quello *bottom up* si riferisce alla capacità di assemblare il materiale nanostrutturato a partire dalle nanoparticelle che lo costituiranno. In biologia, biomedicina e chimica si usa per lo più questo tipo di approccio.

Quello *top down* consiste, invece, nella costruzione di micro e nanostrutture a partire da un blocco massivo di materiale (*bulk*) con tecniche di tipo litografico<sup>6</sup> oppure riducendo con metodi fisici le dimensioni delle strutture iniziali, portandole a livello nanometrico. Tale metodo è quello più comunemente utilizzato per la creazione di materiali nanostrutturati e trova i principali impieghi in applicazioni elettroniche e metallurgiche. I due metodi sono impiegati a seconda di quelle che sono le applicazioni da realizzare.

<sup>6</sup> Litografia – la tecnica di produzione di strutture microscopiche, mediante un sistema fotoreattivo che viene inciso con fasci luminosi e che, una volta sviluppato, evidenzia o nasconde alcune parti della superficie per l'incisione o altri processi.

Le nanoscienze costituiscono il punto d'incontro fra discipline diverse quali la fisica quantistica, la chimica supramolecolare,

la scienza dei materiali e la biologia molecolare. Essendo delle scienze multidisciplinari, le nanotecnologie possono essere applicate trasversalmente ai più svariati settori industriali. Alcuni esempi d'applicazioni di materiali nanostrutturati, quali tessuti antimacchia, superfici antigraffio o autopulenti, cosmetici contenenti nanopolveri o aerogel nanostrutturati per l'isolamento termico sono già in commercio e si prevede che il mercato di prodotti funzionalizzati attraverso l'uso delle nanotecnologie possa crescere rapidamente nel prossimo decennio.

Finanziamenti pubblici e privati per ricerche nell'ambito delle nanotecnologie sono infatti in continua crescita e si prospetta che la loro ricaduta sul mercato mondiale possa portare i prodotti nanostrutturati a raggiungere un giro d'affari stimato intorno ai 600 miliardi di Euro entro il 2015 e ad una creazione di oltre 2 milioni di nuovi posti di lavoro (source: "National Science Foundation"). Le nanotecnologie rappresentano un salto innovativo radicale che a detta di molti analisti produrrà una nuova rivoluzione industriale paragonabile, se non di portata superiore, a quella generata dall'introduzione nel mercato dei semiconduttori nei primi anni '80.

### 3.

## I trattamenti superficiali

*<sup>7</sup> Questa tecnica e le precedenti menzionate verranno illustrate nel paragrafo successivo.*

Tecniche per la deposizione di film sottili su superfici metalliche, ceramiche e polimeriche trovano sempre maggior impiego. Per film sottili si intendono quei ricoprimenti con spessori che vanno da qualche nanometro a qualche decina di nanometri. Essi sono comunemente ottenuti attraverso tecniche PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), PVD (Plasma Vapour deposition), Thermal Spray Coating, CVD (Chemical Vapour Deposition)<sup>7</sup> che consentono di depositare strati nanometrici di materiali differenti. L'aderenza del film al substrato è resa possibile dalla formazione di legami fra le particelle depositate e lo stesso substrato.

Per applicazioni che richiedono al film minori proprietà meccaniche e maggiore flessibilità, si ricorre spesso alle tecniche sol-gel, basate sulla deposizione superficiale di materiali ibridi ottenuti dall'intercalazione di componenti organiche o inorganiche in una matrice polimerica (a titolo d'esempio si cita ORMOSIL® - organically modified silica, ORMOCER® - organically modified ceramics, Ceramers, Nanomers®) a temperature inferiori ai 150°C.

A seconda del trattamento superficiale, i substrati vengono ad acquisire proprietà anticorrosive, antigraffio, antifrizione, antiusura, antisporcio, anticondensazione, antistatiche, antiflesso, estetiche, di elevata durezza, di biocompatibilità, di elevata impermeabilità superficiale alla diffusione gassosa, ecc. Non si rendono, inoltre, più necessari successivi trattamenti di deposizione galvanica e verniciatura per proteggere o decorare i materiali metallici.[2]

I trattamenti superficiali nanostrutturati sono in forte espansione anche in virtù del loro impatto ambientale pressoché nullo.

---

## 3.1 Le tecniche

Nei paragrafi successivi verranno illustrate alcune delle tecniche più diffuse per realizzare i ricoprimenti superficiali.

### 3.1.1 PVD

Il processo PVD (Physical Vapour Deposition) consiste nella deposizione di film sottili di materiali metallici o ceramici su substrati di differente natura. Il processo può essere schematizzato in 3 fasi:

- 1) Il materiale da depositare è convertito in vapore con metodi fisici - tipicamente impiegando archi elettrici;
- 2) Il vapore è trasportato attraverso una regione di vuoto molto spinto fino a raggiungere il substrato;
- 3) Il vapore si condensa sul substrato scelto per formare il film sottile.[3]

Agendo sui vari parametri si possono ottenere film con differenti caratteristiche.

Attualmente tali processi sono impiegati per:

- la messa a punto di nuove composizioni di rivestimenti monostrato e multistrato, anche di spessore elevato;
- la messa a punto e l'ottimizzazione di rivestimenti "graded-layer"<sup>8</sup> e "multifaselayer"<sup>9</sup> su substrati dalle differenti proprietà meccaniche;
- la messa a punto di ricoprimenti per nuove applicazioni, quali rivestimenti antiusura e anticorrosione, per componenti meccanici di grande serie;
- rivestimenti anticorrosione a base di Al per celle a combustibile o per strutture aerospaziali;
- rivestimenti anticorrosione e decorativi per il trattamento in continuo di lamiere metalliche;

<sup>8</sup> Graded-layer – stratificazione a gradiente

<sup>9</sup> Multifaselayer – stratificazione multipla

<sup>10</sup> C-BN – carbonio-nitruro di boro.

<sup>11</sup> DLC – Diamond Like Carbon.

- rivestimenti decorativi ad ampio spettro di colori per componenti di grande serie (occhiali, orologi, etc.);
- rivestimenti biocompatibili per applicazioni odontoiatriche (per es. a base di Ti, Nb, O, N) ed ortopediche;
- rivestimenti a base di C-BN<sup>10</sup> o DLC<sup>11</sup> depositati a bassa temperatura per applicazioni ottiche e meccaniche;
- rivestimenti per funzionalizzare e modificare le proprietà di materiali ottici;
- rivestimenti a memoria di forma (es. a base di Ni-Ti).[4]

Le applicazioni maggiormente diffuse si prestano ai seguenti settori:

- **Ottica:** ottiche laser, vetri e specchi architettonici, rivestimenti assorbenti e riflettenti, vetri selettivi, ecc.;
- **Elettronica:** conduttori, contatti, isolatori, celle solari, ecc.;
- **Meccanica:** film lubrificanti, rivestimenti anti-usura, anti-erosione e anti-frizione, barriere di diffusione, rivestimenti duri per utensili;
- **Chimica:** rivestimenti anti-corrosione e catalitici, componenti di batterie, componenti per uso marino, ecc.;
- **Decorativo:** orologi, occhiali, bigiotteria, rubinetteria, edilizia, attrezzi da cucina, ecc.;
- **Biomateriali:** rivestimenti biocompatibili o inerti per protesi (es. protesi dentali), strumenti chirurgici.[4]

In campo decorativo si raggiungono elevate brillanzze ed un'ampia gamma di colori depositando TiN (nitruro di titanio), ZrN (nitruro di zirconio), TiCN (carbonitruro di titanio), CrN (nitruro di cromo), AlTiN (nitruro di titanio-alluminio).

In campo meccanico sono assai diffusi ricoprimenti in TiN su utensili da taglio in acciaio rapido ed in metallo duro; essi garantiscono una maggiore durata rispetto ai trattamenti convenzionali e riescono a ricoprire geometrie molto complesse. Non di minore importanza è la possibilità di ricoprire più volte lo stesso utensile riaffilato. Molto importanti sono pure i ricoprimenti PVD anticorrosione su stampi di pressofusione in ferro o alluminio.

In particolare i rivestimenti in TiN interessano in maggior misura le seguenti applicazioni:

---

- **Industria tessile:** boccole, guida fili, camme;
- **Industria della carta:** lame, cilindri da taglio;
- **Industria alimentare:** viti alimentazione, macine;
- **Industria biomedica:** rivestimenti biocompatibili per protesi e scheletrati dentali, per protesi ortopediche e per strumenti e utensili chirurgici;
- **Industria aeronautica e spaziale:** cuscinetti, ingranaggi;
- **Industria materie plastiche:** viti di estrusione, ugelli di iniezione, stampi di trasformazione materie plastiche;
- **Industria componenti decorativi:** orologi, occhiali, bigiotteria, rubinetteria, ecc. [4]

Nel capitolo riservato alle applicazioni si approfondirà ulteriormente l'argomento.

## 3.1.2 PECVD

Il processo di PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) consiste sostanzialmente nel depositare frammenti reattivi presenti in miscele di gas sulla superficie da ricoprire. Il processo avviene ponendo l'oggetto da ricoprire in camere all'interno delle quali si raggiungono condizioni di vuoto molto spinto e temperature generalmente inferiori ai 400 °C (può essere condotto anche a 30-40 °C). All'interno della camera viene immessa una miscela di gas che viene ionizzata allo stato di plasma<sup>12</sup> da un campo elettromagnetico a radio frequenza. Questo stato crea elettroni liberi che, durante le collisioni con le molecole gassose, producono dei frammenti reattivi chiamati radicali i quali, per attrazione elettrostatica, si legano alla superficie da ricoprire creando dei saldi legami chimici con essa e fra di loro. Agendo sui vari parametri, si possono ottenere strati con differenti caratteristiche.

Con tale tecnica si possono depositare film sottili sia su substrati metallici che su substrati polimerici. Le applicazioni sono state in parte elencate nel paragrafo precedente, dedicato al PVD, e mirano fondamentalmente ad esaltare le seguenti proprietà:

<sup>12</sup> Plasma - quarto stato della materia

- anti-corrosione;
- anti-graffio;
- anti-frizione;
- anti-usura;
- estetiche....[5]

Le applicazioni riguardano soprattutto i ricoprimenti ceramici (carburi, nitruri, ecc.), i ricoprimenti in DLC (Diamond Like Carbon) e i ricoprimenti in ossidi di silicio (SiOx). Si rammenta che il DLC è un materiale interamente costituito da atomi di carbonio e presenta caratteristiche molto simili a quelle del diamante. Esso è quindi molto duro e trova applicazioni in rivestimenti superficiali antiusura. Gli ossidi di silicio sono materiali molto apprezzati nei ricoprimenti superficiali a scopi decorativi in quanto conferiscono proprietà antigraffio ed anti-corrosione alle superfici su cui vengono depositi.

Le tecniche PECVD hanno come obiettivo:

- la deposizione di film superconduttori, semiconduttori e isolanti per circuiti integrati;
- la formazione di strati ad elevata durezza destinati a ridurre l'usura di componenti meccanici;
- la produzione di strati protettivi contro la corrosione o l'ossidazione ad alte temperature;
- la deposizione di barriere di diffusione;
- la deposizione di barriere termiche;
- la deposizione anche nei pori di materiali ad elevata superficie specifica e sui materiali fibrosi;
- la produzione di materiali compositi formati da elementi difficili da sintetizzare;
- le applicazioni ottiche. [4]

Le tecniche PECVD permettono ad esempio:

- la messa a punto di tecniche modificate per l'abbassamento delle temperature di deposizione;
  - la produzione di fibre composite C-C per dischi freno e SiC-C-C per guarnizioni rotanti;
-

- la messa a punto di rivestimenti di Al e Al/Cr per applicazioni ad elevata temperatura (rivestimenti anticorrosione per palette turbina);
- la produzione di leghe metastabili;
- la deposizione di rivestimenti FGM (Functionally Graded Materials);
- il rivestimento di componenti in grafite con depositi protettivi di SiC;
- la messa a punto di rivestimenti a base di C-BN per applicazioni ottiche e meccaniche;
- la messa a punto di rivestimenti a base di DLC per applicazioni ottiche, elettroniche, meccaniche e protesi biocompatibili;
- lo sviluppo di rivestimenti di diamante PECVD a forte spessore (200-500 micron) per applicazioni estreme, quali la sostituzione degli utensili in diamante PCD massivo utilizzati attualmente nella lavorazione di materiali di difficile lavorabilità (es. gli MMC<sup>13</sup>);
- la messa a punto di rivestimenti SiO<sub>x</sub>. [4]

<sup>13</sup> MMC - materiali compositi a matrice metallica.

Nel capitolo riservato alle applicazioni si approfondirà ulteriormente l'argomento.



Figura 2: Macchina PECVD presso la Nanofab a Marghera (VE).



### 3.1.3 CVD

La tecnica CVD (Chemical Vapour Deposition) consiste nel depositare superficialmente sottili strati di metalli o ceramiche ottenuti da una miscela di gas posta ad elevate temperature (solitamente intorno ai 1000°C) e pressioni tali per cui possano avvenire i fenomeni di condensazione. Le miscele di gas maggiormente impiegate per condurre il processo contengono percentuali variabili di alogeni e idrogeno. Le reazioni chimiche che si verificano all'interno della miscela in regioni prossime al substrato da ricoprire vengono successivamente catalizzate dalla superficie e permettono la formazione del film sottile. Tali tipi di deposizione non possono essere condotti a temperatura e pressione ambiente.

Le tecniche CVD permettono ricoprimenti caratterizzati da:

- ottima aderenza del deposito sul substrato;
- elevato potere penetrante con la possibilità di ricoprire pezzi con forme complesse, cavità e porosità;
- facile variabilità della composizione dello strato di rivestimento;
- formazione di strati ad elevata densità (bassa porosità);
- possibilità di rivestire contemporaneamente forme e geometrie differenti.[4]

### 3.1.4 Thermal Spray Coating

Deposizioni superficiali attraverso tecniche Plasma Spray, che sono classificate come una parte dei processi di spruzzatura termica o Thermal Spray, vengono generalmente applicate su substrati metallici, polimerici, ceramici e metallo-ceramici. Esse accrescono generalmente le proprietà di barriera termi-

---

ca, la resistenza all'usura e alla corrosione.

Il processo di deposizione consiste nell'introduzione di una miscela nota di polveri in una miscela di gas ionizzati ad elevata temperatura all'interno di un'apposita camera. I granuli di polvere vengono accelerati a velocità prossime ai 400 m/s e vengono spruzzati direttamente sul supporto da ricoprire. Le particelle si deformano plasticamente a causa dell'impatto e vanno ad aderire con il substrato. Il processo dà origine ad una struttura lamellare molto densa.

I rivestimenti ottenuti attraverso la tecnica Thermal Spray Coating presentano le seguenti caratteristiche rispetto ai materiali massivi:

- una porosità intrinseca che è impossibile eliminare senza l'utilizzo di specifici trattamenti post-deposizione;
- una inadeguatezza a sopportare elevati carichi meccanici - è possibile modificare notevolmente le caratteristiche fisico-chimiche dello strato depositato attraverso appropriati post-trattamenti;
- una bassa resistenza ai carichi localizzati. [4]

Le principali applicazioni riguardano:

- rivestimenti anti-usura;
- rivestimenti anti-corrosione (ossidazione, corrosione chimica, corrosione atmosferica);
- rivestimenti isolanti (termico, elettrico o da radiazioni);
- produzione di superfici con particolari proprietà (superconduttrici, riflettenti o assorbenti la luce, con proprietà catalitiche, decorative, inerti, etc.)
- riparazione o ricostruzione di parti danneggiate. [4]

Nel capitolo riservato alle applicazioni si approfondirà ulteriormente l'argomento.

## 3.1.5 Sol-gel

Il sol-gel è un processo molto semplice, rapido ed economico per produrre materiali ceramici e vetrosi impiegabili come ricoprimenti di superfici metalliche, ceramiche o polimeriche.

Il processo può essere facilmente riassunto come la transizione di una soluzione liquida colloidale (sol) in una fase gel (gel) che in seguito viene essiccata. I materiali di partenza per la preparazione del sol sono sali inorganici metallici o composti metallo organici come gli alcossidi metallici. Il sol viene sottoposto a reazioni di idrolisi e di condensazione che lo portano a polimerizzare in gel.

Il gel, quando nelle prime fasi è ancora molto fluido, viene depositato con varie tecniche sulla superficie da ricoprire ed in seguito viene sottoposto ad un trattamento termico per farlo essiccare. Il film si presenta più o meno sottile a seconda della quantità di gel depositato.

Le tecniche maggiormente impiegate per effettuare i ricoprimenti sono:

- **Dip Coating:** il substrato da ricoprire è immerso in un contenitore che contiene il gel e viene in seguito estratto a velocità controllata. In questo processo sono molto importanti la pressione e la temperatura a cui avviene il ricoprimento.
  - **Spin Coating:** il gel viene distribuito sul substrato da ricoprire che in seguito è messo in rapida rotazione. La rotazione provoca l'uniforme distribuzione del gel sulla superficie.
  - **Spray Coating:** il gel è spruzzato direttamente sul substrato da ricoprire.
  - **Flow Coating:** il gel è versato direttamente sulla superficie da ricoprire e si distribuisce omogeneamente su di essa per effetto della forza di gravità.
-

Alla fine di tutte le tecniche sopracitate, segue un processo di essiccamento per conferire migliori proprietà meccaniche al film.

L'estrema versatilità del processo sol-gel consente anche di ottenere nanopolveri, fibre ceramiche, membrane inorganiche microporose, ceramiche e vetri monolitici massivi e aerogel (materiali estremamente porosi e leggeri).[2],[6]

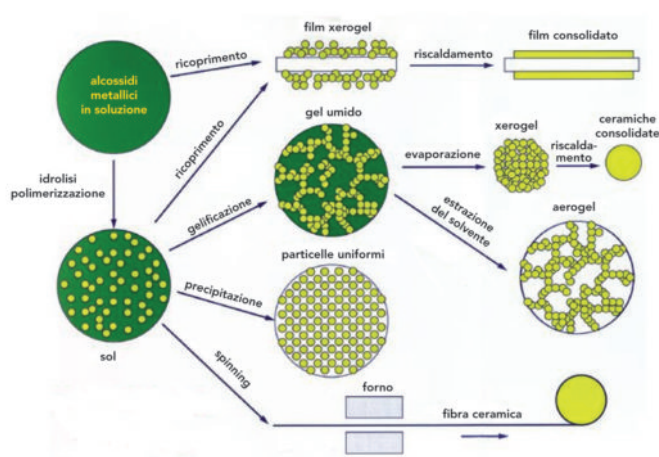


Figura 3: Varie tecniche sol-gel e relativi materiali prodotti.[6]

Nel capitolo riservato alle applicazioni si approfondirà ulteriormente l'argomento dei ricoprimenti superficiali sol-gel.

## 3.2

# Le applicazioni

Fra tutte le applicazioni dei trattamenti superficiali si è scelto di riportarne soltanto quelle più vicine alla realtà industriale del Nord-Est. Esse sono state suddivise nei seguenti argomenti:

- Ricoprimenti superficiali su metalli;
- Ricoprimenti superficiali su gioielli, bigiotteria e metalli preziosi;
- Ricoprimenti superficiali su polimeri;
- Ricoprimenti superficiali per il packaging;
- Ricoprimenti superficiali su materiali ceramici;
- Ricoprimenti superficiali su vetro;
- Ricoprimenti superficiali per l'occhialeria;
- Ricoprimenti superficiali sui materiali lapidei;
- Ricoprimenti superficiali sui pellami;
- Ricoprimenti superficiali su legno;
- Ricoprimenti superficiali su fibre sintetiche e naturali.

### 3.2.1

## Ricoprimenti superficiali su metalli

I ricoprimenti ceramici su substrati metallici possono combinare la resistenza all'usura ed alla corrosione tipica dei materiali ceramici con la duttilità e la tenacità dei metalli. Recentemente hanno conosciuto una grande diffusione i ricoprimenti in DLC (Diamond Like Carbon) e in SiOx (differenti ossidi di silicio).

I ricoprimenti in DLC (già introdotti nel paragrafo 3.1.2) tramite tecniche PECVD sono impiegati per ogni genere di particolare meccanico in movimento che necessiti di un'ottima resi-

stenza all'usura e di un basso fattore di frizione. Alcune interessanti applicazioni si hanno su alberi di trasmissione, particolari di motori a scoppio e di turbine a gas, componenti aeronautiche, giunti, pompe idrauliche e punte degli utensili. Questa ricopertura, inoltre, garantisce la resistenza alla corrosione in particolari ambienti e la biocompatibilità ne permette l'impiego in protesi ed in macchinari per l'impallaggio alimentare e farmaceutico. Viene praticata anche nei dischi ceramici delle cartucce dei miscelatori idrosanitari per migliorarne la finitura ed evitare l'impiego di prodotti a base di silicio o nelle ceramiche in genere per aumentarne la resistenza all'abrasione e la tenacità alla frattura.

Deposizioni DLC vengono anche effettuate su oggetti da cucina. In particolare i coltelli da cucina risultano più semplici da pulire e da asciugare, oltre che essere biocompatibili con gli alimenti con cui entrano in contatto.

I ricoprimenti in SiOx (introdotti nel paragrafo 3.1.2) vengono impiegati in miscelatori idraulici per conferire proprietà anticorrosive, antigraffio o anallergiche e in componenti in acciaio a contatto con fiamme (bruciatori, cappellotti, griglie) per evitare l'ingiallimento e l'iridescenza.

Film sottili di SiOx sono anche impiegati con funzione decorativa o per garantire la resistenza alla corrosione e la biocompatibilità dei materiali (come ad esempio i ricoprimenti SiOx sulle montature degli occhiali o sui gioielli).[5]

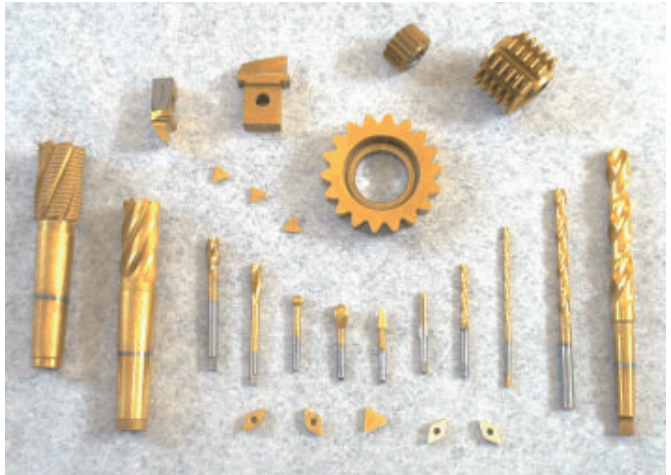
I ricoprimenti dei metalli con nanoparticelle di allumina e di YSZ (zirconia stabilizzata con yttria) tramite processi di Plasma Spray hanno di recente acquisito una grossa importanza commerciale. Le nanoparticelle dei due componenti non fondono assieme e la deposizione del film superficiale procede creando strati alternati di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (allumina) e YSZ. Tale ricoprimento migliora di molto la conduttività termica e quindi gli scambi termici.

Grande importanza rivestono poi i ricoprimenti su metalli tramite tecniche PVD come già descritto nel paragrafo 3.1.1. L'applicazione principe è la ricopertura con film sottili di TiN<sup>14</sup> sugli utensili.

<sup>14</sup> TiN - nitruro di titanio

Sono molto frequenti anche rivestimenti Thermal Spray su particolari metallici per migliorarne le proprietà meccaniche.

Figura 4: Utensili ricoperti da film sottili di TiN tramite tecniche PVD. Immagine cortesia di [www.ios.krakow.pl](http://www.ios.krakow.pl)

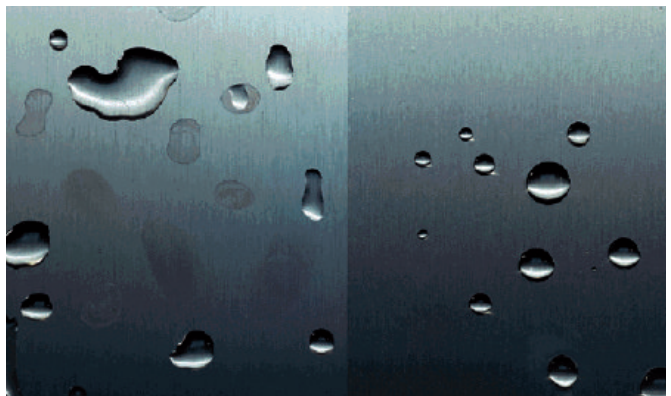


<sup>15</sup> Glass-like coating - rivestimento con materiali con proprietà molto simili al vetro

Interessanti risultano pure le ricoperture di metalli con glass-like coating<sup>15</sup> per conferire loro proprietà autopulenti. Tale ricoprimento si ottiene per mezzo di tecniche sol-gel.

Attraverso deposizioni superficiali sol-gel si possono inoltre ottenere migliori proprietà anticorrosive in metalli convenzionali quali acciai, ottoni, alluminio o bronzi. Il maggior costo di

Figura 5: Substrato in acciaio inossidabile ricoperto tramite sol-gel spraying di una pellicola ibrida-fluorinata resistente all'abrasione (parte a destra), che dimostra la facilità alla pulizia. (One2steel, Kuhfuss Sanitar Co., Germany.



tale processo è giustificato dal conseguimento di proprietà non ottenibili con altre tecniche di ricopertura. Le basse temperature di deposizione e la flessibilità del processo sol-gel consentono vaste applicazioni anche su superfici polimeriche.[2]

## 3.2.2 Ricoprimenti superficiali su gioielli, bigiotteria e metalli preziosi

Il maggior problema degli oggetti in argento è la tendenza ad ossidarsi se esposti ad aria o ad atmosfere ricche di composti solforici.

A contatto con l'aria l'argento sviluppa film dello spessore di circa 10-20 nm ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ) di ossido. In più, in presenza di composti solforici si sviluppano in superficie solfati d'argento insolubili che opacizzano il materiale. Oltre al difetto estetico, negli oggetti ossidati si verifica un incremento della resistenza elettrica quando il metallo è impiegato come conduttore. I trattamenti convenzionali contro l'ossidazione fin'ora adottati, hanno presentato parecchi svantaggi. L'avvento delle nanotecnologie ha permesso di mettere a punto una tecnica di ricoprimento superficiale dell'argento tramite film sottili di polimeri depositati tramite l'impiego di plasmi. Tale processo ha risolto tutte le problematiche riscontrate con i ricoprimenti protettivi convenzionali (deposizioni elettrolitiche).

Le deposizioni superficiali nanostrutturate, inoltre, hanno :

- Permessi il mantenimento del colore originale nei gioielli in argento;
- Ridotti i fenomeni di reazioni allergiche;
- Incrementata la resistenza all'abrasione;
- Mantenuta inalterata la resistenza del film ad eventuali fasi



- di lavorazione successive;
- Incrementato la resistenza ai prodotti per la pulizia;
- Incrementato la compatibilità con gli alimenti (impieghi in posateria);
- Aumentato la resistenza alla corrosione;
- Ridotto l'impatto ambientale. [7]

Molto promettenti sono i risultati ottenuti dai ricoprimenti trasparenti con ossidi di silicio. Essi sono impiegati nelle montature dei gioielli e sono resi necessari in quei metalli nei quali è richiesta impermeabilità ai gas, agli acidi e ai solventi o nelle leghe contenenti nichel al fine di renderle antiallergiche.[8]

I piercing in acciaio inox hanno evidenziato in parecchi casi delle reazioni allergiche. L'applicazione di materiali non biocompatibili nel corpo umano può portare alla liberazione di ioni metallici citotossici. I principali elementi che causano allergie sono il nichel, il cobalto, il cromo ed il molibdeno. Essi non possono essere eliminati in quanto sono componenti indispensabili per conferire alla lega la necessaria lavorabilità. Per ovviare all'inconveniente è necessario conferire alla superficie un'elevata resistenza alla corrosione ed un'elevata finitura. Ciò è possibile attraverso i ricoprimenti superficiali nanostrutturati precedentemente descritti.[9]

In alternativa si rende necessario fabbricare i piercing impiegando materiali totalmente biocompatibili, come ad esempio i metalli amorfi<sup>16</sup>.

<sup>16</sup> Amorfo - sostanza solida priva di struttura cristallina.

Film nanostrutturati possono essere, inoltre, applicati sull'intera superficie di gioielli completi di gemme quali diamanti, rubini, smeraldi, opali e zirconi senza modificare l'apparente aspetto delle pietre. In tale maniera i ricoprimenti possono essere effettuati anche dopo l'incastonatura delle gemme o direttamente su vecchi gioielli, evitando le talvolta costose fasi di smontaggio/assemblaggio delle pietre.

---



Figura 6: Gioielli.  
Immagine cortesia di  
www.contigioielli.it.

### 3.2.3 Ricoprimenti superficiali su polimeri

Le superfici dei polimeri sottoposte a trattamenti al plasma possono migliorare la bagnabilità, l'idrorepellenza o la repellenza ad olii e grassi (ad es. se trattate con  $SF_6$ <sup>17</sup>). In alternativa, sui polimeri, si possono depositare film metallici per migliorare le proprietà meccaniche e l'aspetto estetico oppure, come proposto da Exatec<sup>18</sup>, si possono sostituire i cristalli delle automobili con pannelli in policarbonato sui quali vengono depositati film sottili tramite tecniche sol-gel. Cerasec (Eschenbach, Germania) è un ricoprimento sol-gel per lenti d'ingrandimento in PMMA<sup>19</sup> che garantisce elevata resistenza all'abrasione e buona adesione senza modificare l'indice di rifrazione delle lenti stesse. Nanomers® è applicabile sulle pareti in polistirene<sup>20</sup> delle cabine doccia per conferire proprietà autopulenti e antigraffio.

<sup>17</sup>  $SF_6$  - esafluoruro di zolfo

<sup>18</sup> Exatec - Joint Venture fra General Electric Plastics e Bayer AG

<sup>19</sup> PMMA - polimetilmetacrilato.

<sup>20</sup> Polistirene - materiale plastico rigido ed economico.

Le deposizioni di sol-gel possono, inoltre, conferire proprietà:

- antistatiche;
- antiriflesso;

- di barriera ai vapori;
- di barriera ai gas (in particolar modo l'ossigeno negli impieghi di packaging alimentare);
- di barriera ai sapori (negli impieghi di packaging alimentare. L'argomento verrà ripreso nel capitolo successivo).[2],[5]

Le superfici polimeriche si prestano bene ai ricoprimenti con nanocomposti ceramici, in special modo con i silicati. I principali vantaggi possono essere così riassunti:

- Migliorano le proprietà meccaniche;
- Si riduce la permeabilità all'acqua ed ai gas;
- Si riduce il coefficiente di espansione termica;
- Aumenta la durezza e la resistenza all'usura;
- Migliora la protezione superficiale. [10]

I ricoprimenti in DLC ottenute tramite tecniche PECVD su polimeri permettono l'acquisizione di proprietà antiadesive e di buona resistenza all'usura.

Come ultimo esempio si cita il forte impegno nella ricerca e lo sviluppo di celle solari a base polimerica ricoperte da film sottili di  $\text{CuInGaSe}_2^{21}$  e di  $\text{CdTe}^{22}$ .

<sup>21</sup>  $\text{CuInGaSe}_2$  - materiale semiconduttore.

<sup>22</sup>  $\text{CdTe}$  - tellururo di cadmio (materiale semiconduttore)

## 3.2.4 Ricoprimenti superficiali per il packaging

Il ricoprimento con film sottili di ceramici per la modifica delle proprietà dei materiali plastici si è dimostrato un processo molto interessante. I ceramici sono ibridi inorganico-organici che uniscono le proprietà di tenacità, flessibilità ed adesione al substrato tipiche dei polimeri alle proprietà di barriera, durezza, resistenza ai solventi, resistenza all'abrasione e resistenza alla fiamma tipica dei vetri ceramici. I ceramici sono prodotti con tecniche sol-gel e vengono depositati direttamente sul substrato da ricoprire per formare film sottili nanocompo-

siti. Presentano innumerevoli vantaggi, quali il basso costo dei materiali di partenza, l'ampia versatilità nella scelta dei materiali, le blande condizioni di applicazione, le tecnologie di applicazione ben consolidate, la trasparenza e la possibilità di includere in un unico ricoprimento più funzioni. Solitamente essi sono depositati su substrati polimerici quali PMMA (polimetilmetacrilato), PC (policarbonato), PET (polietilentereftalato) e PVC (polivinilcloruro) impiegando il tetraossilano (TEOS) quale precursore inorganico, e PEO (polietilenoossido), PCL (policaprolattone), PVOH (alcol polivinilico) o EVA (etilene vinilacetato) come componenti organici. Le tecniche di deposizione più usate sono il dip coating, il roll coating, e lo spin coating. Ad esempio, dopo un trattamento di questo tipo, il PMMA raddoppia la resistenza alla fiamma e aumenta la resistenza al graffio; il PC aumenta la resistenza al graffio; il PVC diminuisce la cessione di plastificanti e il rapporto di trasmissione dell'ossigeno (OTR – permeabilità all'ossigeno); il PET diminuisce drasticamente il rapporto di trasmissione dell'ossigeno ed incrementa la resistenza dielettrica.[11]

Un'altra applicazione nel settore del packaging è il ricoprimento biodegradabile commestibile. In questo caso il film è usato come ricoprimento da applicare direttamente sull'alimento. Attualmente in un film commestibile possono essere presenti come elementi base i lipidi, le resine, i polisaccaridi e le proteine.

In generale, a seconda delle proprietà che si vogliono far assumere a questi film, si impiega una specifica combinazione degli elementi precedentemente elencati. Le differenti combinazioni possono aumentare l'effetto di barriera ai gas (principalmente O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) e al vapor acqueo o migliorare l'adesione del film alle superfici degli alimenti.

Spesso per funzionalizzare e caratterizzare l'uso di questi film si impiegano plasticizzanti come il glicerolo o agenti di cross-linking, antimicrobici, antiossidanti, o strutturanti. In particolare, i plasticizzanti sono in grado di aumentare la permeabilità al vapor acqueo, fattore molto importante per una corretta conservazione di alcuni alimenti freschi.

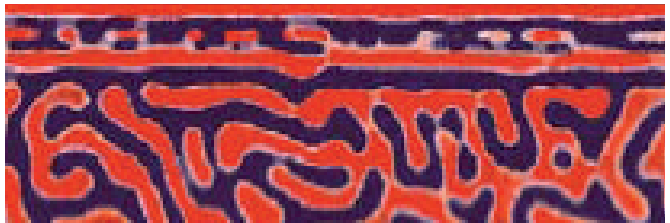
Gli agenti antimicrobici ed antiossidanti vengono incorporati per contrastare il proliferare di patogeni anaerobici quali il botulino o la salmonella. Tipicamente si adottano come composti antimicrobici ioni metallici, in particolar modo le nanoparticelle di argento.[12]

L'inserimento di nanoparticelle ceramiche all'interno dei film impiegati nel packaging migliora le proprietà meccaniche e di barriera ai gas.

Presso il Centro Polimeri dell'Università di Sheffield, una delle attività chiave è la sintesi di polimeri con specifiche funzionalità, adatte in particolare ad applicazioni nel settore del packaging. Per il packaging esterno si stanno studiando dei film multistrato nei quali lo strato interno sia idoneo al contatto con gli alimenti mentre quello esterno sia ottimizzato per essere resistente all'umidità o idoneo ad essere stampato.[13]

Grande interesse, non solo nelle applicazioni dedicate al packaging alimentare, stanno riscontrando la possibilità di metallizzare le superfici polimeriche attraverso tecniche PECVD. Tale tecnica garantisce una perfetta aderenza fra il ricoprimento metallico ed il substrato polimerico ed evita il fastidioso effetto di scollamento fra i due strati.

*Figura 7: Polimero che evidenzia nella struttura le proprietà di barriera. Immagine cortesia di FaraPack Polymers, Polymer Centre e dell'Università di Sheffield.*



## 3.2.5 Ricoprimenti superficiali su vetri

Fin dall'antichità il vetro è noto all'uomo, che ha imparato a produrlo e a trasformarlo in una sostanza che si adatta ai diversi usi. L'evoluzione tecnica ha consentito di creare fibre di vetro ad elevata resistenza, contenitori leggeri in vetro, vetri-ceramica, vetri fotocromatici, vetri termoisolanti, vetri altamente resistenti, vetri atti a contenere le scorie nucleari, biovetri impiegati nella rigenerazione ossea, guide fotoniche ed amplificatori per fibre ottiche.

I molteplici impieghi, alcuni dei quali sono stati precedentemente citati, rendono il vetro un materiale molto interessante e che ben si presta ad essere ingegnerizzato.

Le nanotecnologie sono in grado di modificare la superficie di questo materiale per creare nanostrutture in grado di conferirgli nuove proprietà. La superficie inizialmente pulita del vetro tradizionale, infatti, può - in seguito al normale uso - contaminarsi con materiale organico, appannarsi, insudiciarsi, imbrattarsi e anche corrodarsi. Specifiche nanostrutture, ottenibili con i ricoprimenti superficiali, sono in grado di superare brillantemente l'insorgere di questi fenomeni.

Il contatto fisico della superficie del vetro con corpi estremamente duri può creare microcricche<sup>23</sup>, graffi e ruvidità. Anche in questo caso i ricoprimenti consentono di rendere la superficie molto resistente all'azione meccanica di corpi abrasivi.

<sup>23</sup> *Microcricche - microfratture in seguito a stress meccanici.*

In altre parole, i ricoprimenti superficiali cercano di rendere passive le superfici vitree nei confronti delle interazioni dell'ambiente esterno che compromettono le prestazioni e la durata nel tempo.

<sup>24</sup> *Ingegnerizzare - stabilire, programmando la produzione, metodi e processi con cui trasformare materie prime in prodotti finiti.*

Di seguito si esamineranno alcune applicazioni delle superfici di vetro ingegnerizzate<sup>24</sup>.

La deposizione di film sottili su superfici vetrose rappresenta uno degli esempi di maggiore interesse fra le applicazioni delle nanotecnologie ai materiali vetrosi. Sono state sviluppate differenti tipologie di ricoprimenti per conferire alle superfici le seguenti proprietà:

- Proprietà anti riflesso - ricoprimenti sui vetri dicroici nelle telecamere e macchine fotografiche, sulle lenti degli occhiali, ecc.;
- Proprietà di isolamento termico - ricoprimenti sulle finestre degli edifici, sulle pareti dei parascintille di caminetti e stufe, ecc.;
- Proprietà anti graffio - ricoprimenti sui cristalli degli autoveicoli, sulle lenti degli occhiali, ecc.;
- Vetri anti batterici - ricoprimenti sui contenitori e sugli attrezzi da cucina, sui contenitori impiegati in biologia e in medicina, ecc.;
- Vetri anti graffiti - ricoprimenti sui cristalli dei mezzi pubblici, sulle vetrature delle stazioni, ecc.;
- Vetri anti appannamento - ricoprimenti sulle lenti degli occhiali, sugli specchi di bagni e piscine, ecc.;
- Anti ghiaccio - ricoprimenti sui cristalli delle automobili o degli aerei, ecc..

<sup>25</sup> *Lab on a chip - chip molto complessi che impiegando dispositivi micromeccanici e*

*micro/nanoelettronici possono effettuare analisi chimiche su fluidi organici.*

*Figura 8: Esempio di comportamento idrofobico autopulente di un vetro. Immagini cortesia di [www.nanotec.com.au](http://www.nanotec.com.au)*

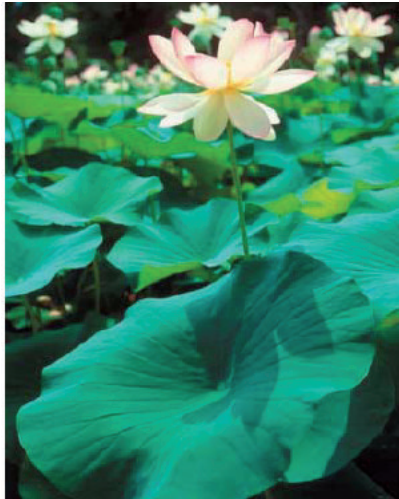
Una nuova classe di ricoprimenti è stata progettata con funzioni autopulenti; sono stati, inoltre, sviluppati vetri con impieghi nel campo delle biotecnologie (lab on a chip<sup>25</sup> e come protesi ossee).[14]



Pilkington<sup>26</sup> e PPG Industries<sup>27</sup> hanno prodotto finestre autopulenti basate sulle proprietà idrofiliche e fotocatalitiche dei ricoprimenti a base di nanoparticelle di diossido di titanio. Quest'ultimo rompe i legami chimici dei materiali organici che vanno a depositarsi sulla superficie e facilita l'azione successiva di rimozione, rendendo la superficie autopulente. Tali superfici, inoltre, si asciugano molto più rapidamente rispetto a quelle tradizionali. Su un vetro autopulente, infatti, si forma un sottile velo omogeneo d'acqua, mentre sui vetri convenzionali si formano goccioline che risultano più difficili da asciugare. [15]

Anche in natura molte superfici sono autopulenti. L'esempio più evidente è fornito dal fiore di loto, che rimane asciutto e pulito sebbene cresca nelle "umide" acque paludose.

Le proprietà di repellenza all'acqua ed allo sporco sono dovute a piccole protuberanze nanometriche disposte sulla superficie delle foglie che conferiscono la necessaria rugosità superficiale. Tali protuberanze impediscono allo sporco di aderire, il che facilita la sua rimozione a contatto con l'acqua. Lotus-effect® è un vetro prodotto da Ferro Corporation e simula, grazie ad un trattamento al silano, la nanostruttura superficiale repellente all'acqua presente in natura. Con tale



<sup>26</sup> Pilkington - azienda multinazionale

<sup>27</sup> PPG Industries - azienda multinazionale

Figura 9: Il fiore di loto pulisce le sue foglie grazie all'effetto loto.[1]

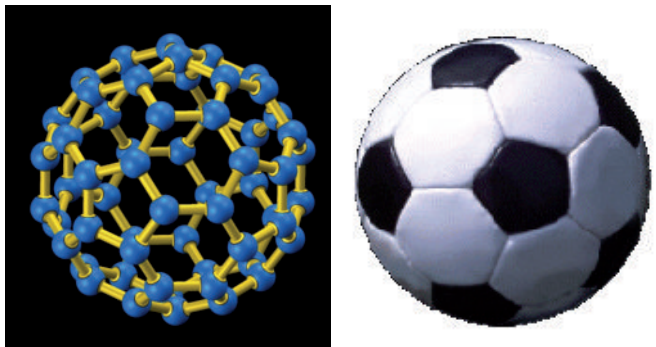


nanostruttura si conferiscono alla superficie anche proprietà antiappannamento ed antiriflesso.[16]

Di notevole importanza commerciale risultano essere anche i ricoprimenti superficiali del vetro tramite film sottili depositati attraverso tecniche sol-gel che conferiscono alle superficie proprietà antigraffio, antiriflesso, antiappannamento e decorative. Fra i più noti ricoprimenti antiriflesso su vetri si citano IROX<sup>®</sup>, AMIRAN<sup>®</sup>, CALOREX<sup>®</sup>. Sempre attraverso le tecniche sol-gel è possibile ricoprire i cristalli conferendo loro eccellenti risultati cromatici, pur garantendone la trasparenza.

Stanno riscuotendo grosso successo commerciale i ricoprimenti superficiali su occhiali speciali usati contro l'azione accidentale di fasci laser concentrati. Essi vengono nanostrutturati con fullereni, strutture costituite da atomi di carbonio che sono disposti spazialmente in modo da creare una gabbia di forma sferica. Quest'ultima ha una forma simile a quella di un pallone-

*Figura 10: La struttura del fullerene C<sub>60</sub> assomiglia molto ad un pallone da calcio. L'immagine di sinistra è cortesia di <http://www.stonybrook.edu/chemistry/>.*



na da calcio ed un diametro che varia da qualche decina a qualche centinaio di nanometri.[2]

Sulla superficie dei vetri si possono anche creare micro e nanostrutture tramite stampaggio a caldo con rulli. I vetri così trattati possono essere applicati sulle celle solari fotovoltaiche per renderle più efficienti.[14]

---

## 3.2.6 Ricoprimenti superficiali per l'occhialeria

Le nanotecnologie possono essere applicate a montature e lenti per l'occhialeria.

La montatura metallica può essere realizzata con metalli amorfi per conferirgli leggerezza, estrema elasticità, indeformabilità, robustezza e completa biocompatibilità.

In alternativa si può ricorrere alla deposizione di film sottili di SiOx sulle montature realizzate con metalli e tecniche convenzionali. I ricoprimenti superficiali sono indispensabili per proteggere la pelle dai fenomeni allergici causati dal rilascio del nichel presente nel metallo e necessario per facilitare le fasi di lavorazione e finitura. Essi sono biocompatibili e consentono di creare una efficace barriera al passaggio del nichel ma anche di altre sostanze. In particolare, il ricoprimento in SiOx conferisce alla montatura doti di barriera al passaggio di gas, di acidi organici ed inorganici, di basi e di solventi. Svolge anche funzioni anti usura. [17]

Il ricoprimento tramite film sottili di SiOx è molto impiegato anche sulle montature realizzate con polimeri per conferire loro proprietà anti usura e di barriera al passaggio di sostanze corrosive.

Le lenti possono essere ricoperte tramite film sottili con varie tecniche per conferir loro proprietà antiriflesso, antiappannamento e di schermo a specifiche radiazioni (raggi solari, radiazioni prodotte da corpi incandescenti, fasci laser, ecc.).

Una delle principali caratteristiche di una lente ottica è il suo indice di rifrazione. Questo comporta che, nell'ingegnerizzare un ricoprimento antiriflesso su una lente, il film sottile applicato abbia un indice di rifrazione idoneo e costante su tutta la superficie. Tale caratteristica è resa possibile da film nanostrutturati. Tipicamente lo spessore dei ricoprimenti è inferio-

re ai 130 nm e le nanostrutture vengono prodotte per mezzo di tecniche sol-gel. Tali ricoprimenti presentano un'elevata qualità grazie alla possibilità di monitorare costantemente il processo durante le varie fasi e sono impiegate principalmente in fotonica per realizzare le guide d'onda ed i demultiplexer.[18]

Specifici ricoprimenti nanostrutturati vengono anche applicati ad occhiali protettivi da lavoro per conferire proprietà anti-graffio e di filtro alle radiazioni emesse da corpi incandescenti, come nel caso degli schermi protettivi utilizzati in saldatura. Per la protezione degli occhi degli operatori ai laser si usano lenti speciali ricoperte con film nanostrutturati a base di fullereni (come descritto nel paragrafo precedente). In questo caso l'azione di filtro è svolta solo nei confronti dei raggi laser.

Per impieghi sportivi si ricoprono spesso le visiere di caschi, le lenti delle maschere da sci, da nuoto e da sub per conferire loro proprietà anti appannamento, antiriflesso, anti-graffio e anti UV.

## 3.2.7 Ricoprimenti superficiali su ceramici e lapidei

Le principali cause di deterioramento dei materiali lapidei sono la corrosione chimica da inquinanti aggressivi, l'escursione termica e la cristallizzazione di soluzioni saline assorbite dall'ambiente. Un ulteriore fattore di deterioramento è rappresentato da infiltrazioni d'acqua ed accumulo di umidità.[19]

Le nanotecnologie trovano vasti impieghi per la protezione dei marmi, delle pietre naturali e dei cementi contro gli agenti esterni sopracitati, ma anche contro gli effetti dello sporco, delle alghe, dei muschi e dei raggi UV.

A tale scopo si impiegano protettivi da applicare sulla superficie del materiale a base di copolimeri acrilico fluorinati. Tali polimeri possono essere depositati tramite tecniche PECVD (Plasma Enhanced Vapour Deposition) o per "spray coating" (spruzzatura a freddo).

Nanoprotect CS® è un prodotto spruzzabile realizzato dall'azienda Nanotec Ltd e sta riscuotendo un grosso successo commerciale. E' un trattamento che conferisce alla superficie doti di repellenza all'acqua e modifica le molecole superficiali del materiale fornendogli un effetto autopulente, senza tuttavia creare una barriera sigillante. L'effetto autopulente consiste nell'impedire alle goccioline d'acqua di essere assorbite, permettendo loro di scorrere via facilmente ed asportare al contempo tutte le particelle di sporco.

Trattamenti superficiali di questo genere, oltre a preservare la traspirabilità del substrato, consentono di evitare la corrosione chimica da parte di agenti inquinanti e la cristallizzazione di soluzioni saline assorbite dall'ambiente. Essi aderiscono saldamente al substrato e resistono alle azioni di rimozione meccanica ed agli sbalzi termici. Sono generalmente trasparenti e si possono applicare su pannelli in calcestruzzo pre-compresso, pareti di edifici, tubi in cemento, marmi, graniti, mattoni, ecc.[20]

Molto interessanti sono i risultati ottenuti attraverso i trattamenti superficiali delle tradizionali piastrelle ceramiche con plasmii freddi. Le superfici di piastrelle e ceramiche così trattate acquisiscono un elevato comportamento di repellenza all'acqua e ad altri liquidi. Esse possono essere anche ricoperte con nanopolveri di materiale vetroso CZS e  $\text{SiO}_2$ <sup>28</sup> tramite processi di Plasma Spray. In tal modo aumenta notevolmente la resistenza all'abrasione e la tenacità alla frattura rispetto ai convenzionali trattamenti. Presso i laboratori NANOFAB sono in corso ricerche in tale campo.

<sup>28</sup>  $\text{SiO}_2$  - silice.

Le nanoparticelle stanno guadagnando una crescente attenzione grazie alle loro peculiari proprietà chimico-fisiche e vengono quindi utilizzate in molti settori per fabbricare nuovi materiali funzionali. Un esempio è l'integrazione di nanopar-

ticelle di  $\text{SiO}_2$  in cementi da costruzione; grazie alla microstruttura che si presenta più uniforme e compatta della tradizionale, l'idrorepellenza di tali materiali risulta migliorata. Le nanoparticelle di  $\text{SiO}_2$ , inoltre, presentano ottime proprietà di assorbimento nei confronti di cristalli di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ <sup>29</sup> che hanno un'azione di degrado nei confronti dei cementi.[21]

<sup>29</sup>  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  - idrossido di calcio.

Figura 11: Effetto super idrofobico ed autopulente di una superficie lapidea. [20]



## 3.2.8 Ricoprimenti superficiali su pellami

I processi conciari tradizionali dei pellami possono presentare molti svantaggi. Innanzitutto includono trattamenti chimici che possono essere tossici per gli operatori e producono reflui difficilmente smaltibili ed altamente inquinanti per l'ambiente.

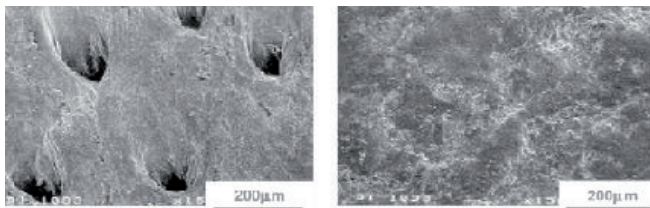
Attraverso le nanotecnologie, ed in particolare per mezzo di trattamenti al plasma, le pelli acquisiscono doti di idrorepellenza, bagnabilità superficiale e resistenza alla decolorazione, semplificando in tal modo il processo di concia. I risultati rag-

giunti sono eccellenti: i pellami acquisiscono le proprietà richieste, senza alterare le loro proprietà organolettiche e chimico-fisiche. Risultano migliorate la resistenza meccanica e la traspirabilità. Il trattamento superficiale con plasmi freddi non richiede l'impiego di solventi o di altri prodotti chimici, non risultando perciò dannoso per l'ambiente e la salute.[22]

Treatments with plasmas of He/O<sub>2</sub> make the surface of the skin more uniform and favor the coloring phases while those with plasmas CF<sub>4</sub><sup>30</sup> increase the hydrophobicity and improve the resistance to discoloration.

Immagini al SEM (Scanning Electron Microscope) di una sezione di pellame trattata con plasmi di He/O<sub>2</sub> mostrano la superficie prima e dopo il trattamento. Da un attento esame si osserva che la pelle non trattata presenta una superficie all'apparenza soffice e cosparsa di profondi micropori, un tempo sede del bulbo pilifero. In seguito al trattamento, i pori si ridimensionano fino a scomparire del tutto e l'uniformità superficiale migliora.

<sup>30</sup> - CF<sub>4</sub> - tetrafluoruro di carbonio.



*Figura 12: Immagini SEM di crosta nappa naturale sulla sinistra, e di crosta nappa che ha subito un ciclo di trattamenti al plasma sulla destra. [23].*

Nei trattamenti con plasmi CF<sub>4</sub> anche la morfologia della struttura al di sotto della superficie si modifica, rendendo la pelle interamente impermeabile all'acqua. L'impermeabilità così sviluppata migliora l'adesione fra i vari strati della pelle e quindi aumenta la resistenza alla decolorazione anche in seguito ad azioni ripetute di strofinamento.[23]

I migliori risultati si sono avuti sui pellami più delicati, quali le pelli pieno fiore anilina, gli scamosciati ed i nubuck (o nabuk), ma il trattamento funziona su tutti i tipi di pelle indipendentemente dalla rifinitura applicata.[22]

Le nanotecnologie si possono applicare anche sugli utensili impiegati per la lavorazione dei pellami o dei piccoli componenti metallici applicati sulle borse, sulle scarpe e sulle valigie. Il processo tecnologico di incisione e di disegno di questi piccoli componenti richiede utensili di elevata precisione, di lunga durata e che garantiscano un'elevata qualità di rifinitura. I ricoprimenti superficiali di CrN<sup>31</sup>, tramite trattamenti al plasma, conferiscono agli utensili impiegati nelle varie fasi di lavorazione l'elevata durezza richiesta per garantire la qualità voluta del prodotto finale. La parte tagliente dell'utensile ricoperto ha una vita utile 3 volte superiore.[24]

<sup>31</sup> CrN - nitruro di cromo.

## 3.2.9 Ricoprimenti superficiali su legno

Il legno è uno dei materiali biologici più usati negli edifici essendo impiegato per realizzare elementi strutturali, pavimenti, pareti, arredamenti, tetti, ecc. I trattamenti introdotti dalle nanotecnologie possono migliorare di molto la durata o la stabilità dimensionale di questo materiale, che spesso sono fattori che ne limitano l'impiego. In tal senso sono efficaci contro l'attacco da parte di muffe, di funghi, di batteri, di insetti, delle fiamme, dell'umidità e degli sbalzi termici.

Nel mercato sono già presenti trattamenti e prodotti che preservano la durata del materiale nel tempo, ma sono spesso altamente tossici per l'uomo o dannosi per l'ambiente. Sorge quindi l'esigenza di nuovi prodotti atossici realizzati grazie all'impiego delle nanotecnologie.

L'azienda Nanophase Technologies produce il prodotto Nanotec® che, spruzzato sopra una superficie lignea, è in grado di preservarla dagli attacchi dei parassiti e dei batteri. Contiene nanopolveri di CuO e ZnO (ossido di rame e di zinco) che sono in grado di penetrare facilmente attraverso la

struttura porosa del legno. Il trattamento può essere effettuato anche su superfici esterne ed è di lunga durata.[25]

Un'altra applicazione molto efficace è il rivestimento nanostrutturato AMP® che ritarda la combustione del legno e il propagarsi delle fiamme. Il prodotto, dopo essere stato spruzzato sulla superficie da proteggere, crea un film sottile che sprigiona acqua e gas ignifughi in caso d'incendio. Esso diminuisce anche la formazione di fumo in caso di combustione. E' prodotto dall'azienda ANC Ltd e può essere applicato, oltre che su legno, anche su metalli, cementi, plastiche e schiume isolanti.[26]

La deposizione di polihexamethyldisiloxane (PHMDSO) attraverso trattamenti al plasma può rendere le superfici lignee idrorepellenti. Da test di laboratorio si nota come una goccia d'acqua posta sulla superficie formi con essa un angolo di contatto inferiore a 15 gradi prima del trattamento e superiore a 130 gradi dopo il trattamento. Un angolo così elevato indica che la superficie è divenuta idrorepellente. Il procedimento dura appena 10 minuti ed il ricoprimento polimerico mostra un'elevata aderenza e stabilità termica.[27]

Impiegando plasmi è possibile anche depositare dei sottili film protettivi sulla superficie del legno per aumentarne la durata nelle applicazioni all'esterno. Sostanze quali l'ossido di zinco, il 2-idrossibenzofenone e la grafite vengono incorporate in una fase liquida di polidimetilsilossano ad elevato peso molecolare. Il liquido viene depositato sulla superficie ed in seguito solidificato da un plasma a radio frequenza (30 kHz). Il ricoprimento che viene a formarsi è così in grado di proteggere la superficie del legno dagli eventi atmosferici.[28]

L'adesione fra le giunture incollate di elementi strutturali in legno aumenta di circa il 20% se le superfici da incollare vengono pretrattate con la tecnica "Dielectric Barrier Discharge"<sup>32</sup>. Il processo è insensibile al grado di umidità relativa del legno ed è molto economico e rapido. Si presta ad essere impiegato su tutti i tipi di legno, anche i meno resistenti, e viene condot-

<sup>32</sup> *Dielectric Barrier Discharge - trattamento che impiega plasmi.*



to ad una temperatura di circa 35 °C.[29]

A causa dell'elevata sensibilità del legno all'acqua, che ne fa variare le dimensioni, si sono creati dei prodotti impregnanti di semplice ed immediata applicazione che rendono la superficie idrorepellente. Le contrazioni ed espansioni del legno, infatti, sono la principale causa della formazione delle crepe e del distacco delle vernici di finitura.

Nanoseal Wood (prodotto dall'azienda Nanotec Pty Ltd) è un impregnante idrofobo che dopo essere spruzzato penetra a fondo nelle porosità del legno, creando superficialmente una nanostruttura repellente all'acqua. Si tratta dell'effetto loto già presentato nel capitolo dedicato ai ricoprimenti superficiali sui vetri. Il prodotto non crea una barriera sigillante, quanto piuttosto una superficie nanostrutturata idrorepellente che consente una agevole traspirazione del substrato. L'effetto loto consente anche la facile rimozione dello sporco superficiale e garantisce la protezione dagli attacchi di muschi ed alghe che necessitano di superfici molto umide per poter crescere. Il prodotto è stabile ai raggi ultravioletti e resistente all'invecchiamento dovuto ad agenti atmosferici.[30]

I trattamenti superficiali al plasma non vengono impiegati solo sulle superfici del legno, ma anche sugli utensili dei macchinari per la sua lavorazione. I coltelli e le seghe impiegati dai macchinari per tagliare tronchi e pannelli sono prodotti in leghe di acciaio che necessitano trattamenti superficiali indurenti, atti ad aumentare la durata in esercizio. A tale scopo si ricorre a varie tecniche: i migliori risultati si ottengono con un pretrattamento di nitrurazione superficiale a cui fa seguito una deposizione di  $\text{Cr}_x\text{N}^{33}$  ottenuta con trattamenti al plasma a bassa temperatura. Gli utensili aumentano così la loro resistenza all'usura mostrando un allungamento della vita media di oltre 2 volte.[31]

<sup>33</sup>  $\text{Cr}_x\text{N}$  - nitruri a base di cromo

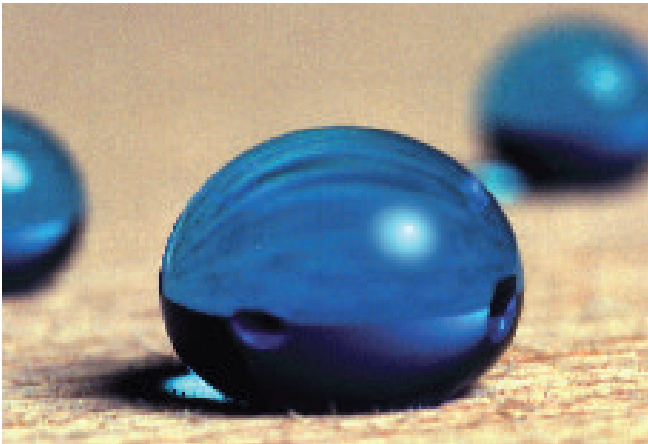


Figura 13: Immagine di superficie lignea resa idrofobica. [30]

## 3.2.10 Ricoprimenti superficiali su fibre sintetiche e naturali

Il trattamento con plasmi freddi consente alle superfici di fibre e tessuti di acquisire nuove proprietà evitando trattamenti chimici ad umido ed interessando unicamente la parte esterna del materiale. Nei trattamenti con plasmi, i consumi energetici sono bassi, quelli d'acqua trascurabili e l'impatto ambientale risulta praticamente nullo.

Il plasma forma legami permanenti tra gli elementi chimici depositati sulla superficie dei manufatti tessili ed il substrato, favorendo le reazioni di polimerizzazione. In tal modo si ottiene la modifica delle proprietà superficiali.

Riuscire a svolgere tali tecniche a pressione atmosferica, ha reso possibile impiegarle nei processi di produzione industriale. In tal modo i manufatti tessili vengono ad acquisire o a migliorare proprietà quali bagnabilità, antistaticità, idrore-

pellenza, anti-infeltrente, antimacchia, antipiega, antibatterica e possono, inoltre, essere metallizzati. Sono conferite alle fibre migliori caratteristiche estetiche senza alterarne la sensazione al tatto.

Attraverso tecniche al plasma si possono trattare sia fibre naturali (lane e cotone) che fibre sintetiche. I processi rendono le fibre ed i tessuti idrofili permettendo notevoli vantaggi nelle fasi di lavorazione elencate di seguito:

- Fase di tintura
  - Riduzione delle fasi di preparazione;
  - Riduzione della concentrazione di coloranti nelle ricette di tintura;
  - Riduzione dei tempi di fissaggio dei colori;
  - Miglioramento della resistenza dei colori;
  - Maggiore uniformità dei colori;
- Fase di imbozzimatura/sbozzimatura;
  - Riduzione dei tempi di lavorazione;

Si ottengono ulteriori vantaggi, quali:

- Aumento della resistenza alla lavorazione dei filati;
- Maggior stabilità dimensionale dei tessuti;
- Effetto anti-infeltrente;
- Riduzione del micronaggio del filo. [32]

In alternativa, le tecniche sol-gel permettono d'impregnare i tessuti e gli indumenti con sostanze organiche ed inorganiche funzionalizzate con gruppi perfluorinati, che conferiscono impermeabilità all'acqua, repellenza agli sporchi e facilità di pulizia.[5]

I ricoprimenti superficiali con film sottili si possono anche applicare ai componenti dei macchinari per la lavorazione delle fibre e dei tessuti.

Ricoprimenti in DLC (Diamond Like Carbon) tramite tecniche PECVD vengono usati nell'industria tessile principalmente per incrementare la durata dei pettini di orditura, delle ancie, dei

---

**small technology  
big applications**

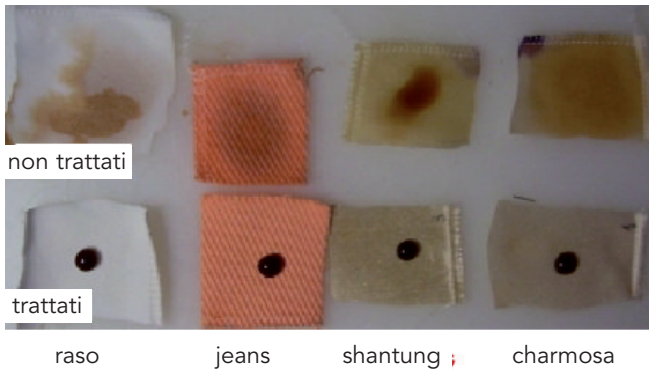


Figura 14: Tessuti trattati con plasmii freddi. Caffé su tessuti. Immagine cortesia di Dip. di Chimica Università di Bari e Plasma Solution s.r.l.

rivestimenti di guida fili e frena fili nei macchinari per le lavorazioni di filati molto abrasivi. Grazie alle basse temperature di deposizione dei film non si danneggiano i dettagli dei componenti in oggetto.

## 4. La ricerca nel Veneto

<sup>34</sup> I dati riportati vogliono essere un esempio della ricerca in Veneto e l'informazione non ha carattere esaustivo, considerata l'evoluzione costante della materia e della ricerca stessa.

In Veneto si effettuano programmi di ricerca presso gli Atenei, gli Enti di Ricerca ed Istituti collegati, che riguardano gli argomenti trattati nel presente Quaderno.

Veneto Nanotech ha effettuato una mappatura di tali progetti e di seguito se ne riportano alcuni<sup>34</sup>:

Associazione  
Titolo della Ricerca

CIVEN  
Sviluppo di processi per la nanofabbricazione di materiali per l'industria micromeccanica e biomedica attraverso tecniche di deposizione e rimozione locale a fascio ionico

Settori di interesse  
Titolo della Ricerca  
Settori di interesse

Industria elettronica  
Nanostrutture per sensori chimici e biochimici  
Aziende che utilizzano dispositivi e sensori per il controllo della qualità ambientale, per la diagnostica clinica e per l'automotive

Titolo della Ricerca

Metodi e tecniche per la realizzazione e la caratterizzazione di film sottili e nanostrutturati su matrice metallica

Settori di interesse

Tutti quei settori in cui vengono utilizzati metalli (acciai, alluminio, magnesio, ecc.) in cui è richiesta una resistenza alla corrosione

Titolo della Ricerca

Messa a punto di coating su polimeri od altri materiali per conferire proprietà funzionali

Settori di interesse

Produzione di particolari in polimeri stampati per iniezione, estrusione e termoformatura per utilizzi in ambienti esterni. Gli usi sono indicati per vari ambiti: sport, automotive, giardinaggio, edilizia, accessori moda

Titolo della Ricerca  
Settori di interesse

Sviluppo di nanocompositi polimerici con funzionalità mirate  
Automotive, industria della gomma e della plastica in generale, industria del packaging alimentare e tecnico

Titolo della Ricerca

Nano-metrologia e preparazione di standard per attivare una procedura di certificazione degli strati depositati

Settori di interesse

Tutti quei settori in cui si depositano dei ricoprimenti superficiali sottoforma di film sottili

Titolo della Ricerca  
Settori di interesse

Monitoraggio e risk assessment delle nanotecnologie in ambiente produttivo  
Tutti i settori produttivi che impiegano le nanotecnologie

**Ateneo** Università degli Studi di Padova  
**Argomento** Nuovo sviluppo della metodologia sol-gel per la protezione e conservazione di vetrate storiche  
Nanostrutture a base di ossido per sensori chimici innovativi  
Bagnabilità delle superfici micro e nano strutturate  
Incrementare le proprietà ottiche non lineari di fibre microstrutturate con innovativi nanomateriali dopanti

**Consorzio** Consorzio Interuniversitario Nazionale "La Chimica per l'Ambiente"  
**Argomento** Film autoassemblati e stabilizzati di molecole organiche

**Ateneo** Università degli Studi di Venezia Cà Foscari  
**Argomento** Caratterizzazione chimica di materiali nanostrutturati e nanopolveri mediante tecniche analitiche avanzate  
Preparazione, caratterizzazione e studio delle proprietà funzionali di materiali nanostrutturati: vetri, vetroceramici, catalizzatori, materiali porosi e ceramici  
Vetri dopati con metalli per applicazioni magnetiche e fotoniche  
Sintesi e caratterizzazione di nanoparticelle d'oro su differenti supporti  
Ricoprimenti superficiali con film sottili tramite tecniche PECVD  
Materiali nanostrutturati su base vetrosa per applicazioni fotoniche e sensoristiche

**Ateneo** Università degli Studi di Verona  
**Argomento** Celle solari a film sottili di  $\text{CuInGaSe}_2$  e  $\text{CdTe}$   
Sintesi, caratterizzazione e proprietà strutturali di nuovi solidi inorganici  
Spettroscopia ottica di ioni lantanidi in vetri e vetroceramiche a base di ossidi  
Crescita e spettroscopia ottica di monocristalli attivati con ioni lantanidi per applicazioni laser  
Preparazione e caratterizzazione di ossidi semplici o misti in forma nanocristallina  
Materiali biocompatibili innovativi

## 5. Veneto Nanotech S.c.p.A.

Il Veneto è la sede del Distretto tecnologico per le nanotecnologie in considerazione della presenza di forti competenze scientifiche e produttive, nonché di grandi potenziali applicativi. Il Veneto, infatti, vanta uno dei più elevati indici di imprenditorialità a livello nazionale ed un'alta concentrazione di imprese nei settori maggiormente interessati alle nanotecnologie, che sono risultati elementi fondamentali nella scelta della Regione quale sito ideale per lo sviluppo di questa realtà.

Il Distretto è stato promosso dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR); partecipano all'assetto societario numerosi enti pubblici ed aziende, fra cui le Università di Padova, Venezia (Cà Foscari e IUAV) e Verona, la Regione Veneto ed altre amministrazioni ed enti locali.

Nel 2003 è stata costituita Veneto Nanotech società consortile per azioni che ha l'obiettivo di coordinare le attività del Distretto, creare eccellenza a livello internazionale nell'ambito della ricerca, favorire l'applicazione delle nanotecnologie e lo sviluppo di nuove imprese nel settore di focalizzazione e diffondere una cultura "nanotecnologica".

Si pone, quindi, come interlocutore a livello istituzionale e come referente per gli istituti di ricerca e le aziende interessate ad innovare per creare prodotti ad elevato contenuto tecnologico.

La missione di Veneto Nanotech è di sovrintendere all'intera organizzazione e coordinamento del Distretto delle nanotecnologie, tramite:

- l'elaborazione delle linee strategiche di indirizzo per tutte le attività del Distretto;

- lo sviluppo delle capacità di previsione sulle principali linee evolutive della ricerca scientifica in ambito nanotecnologico;
- l'identificazione dei settori a più alto potenziale di sviluppo imprenditoriale nel settore delle nanotecnologie;
- la promozione ed il sostegno di programmi di progetto, di studio e di ricerca di interesse del comparto industriale del territorio;
- l'attivazione di iniziative di diffusione delle nanotecnologie e della formazione specifica in tale ambito scientifico.

Veneto Nanotech gestisce un budget iniziale di 58-60 milioni di Euro su un periodo di 5 anni e nel medio termine ha l'obiettivo di generare un circolo virtuoso di istituti di ricerca, aziende innovative ed investitori pubblici e privati che promuovono lo sviluppo di imprenditorialità nel settore delle nanotecnologie nel territorio.

Nell'ambito di Veneto Nanotech operano due istituzioni:

- **CIVEN** (Consorzio Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie) è un'associazione costituita tra le Università di Padova, Venezia e Verona, che opera nel campo della ricerca di base ed applicata e nel campo della formazione (organizza il Master in Nanotechnologies). Attualmente il CIVEN sta sviluppando alcuni progetti di ricerca a lungo termine che interessano ampi settori delle nanotecnologie.
- **NANOFAB**, Nanofabrication Facility, situata presso il Parco Scientifico Tecnologico di Marghera (Venezia). I laboratori sono attrezzati con avanzatissimi macchinari per la ricerca applicata e il trasferimento di prodotto e di processo. Nanofab è uno dei primi laboratori europei progettato per promuovere il trasferimento tecnologico e favorire l'introduzione delle nanotecnologie nella produzione industriale.

Fra le varie iniziative promosse a favore dell'attrazione di talenti ed a supporto delle start up altamente tecnologiche



nella Regione, Veneto Nanotech organizza “**Nanochallenge Business Plan Competition**”. E’ una competizione internazionale che mette in palio un premio finale di 300.000 Euro da investire per la creazione di start up che sviluppino l’idea imprenditoriale vincente. E’ la prima competizione europea dedicata alla nanotecnologia ed è aperta a partecipanti di tutto il mondo.

A Veneto Nanotech è stato assegnato, inoltre, il compito di identificare le tematiche di ricerca, raccogliendo le esigenze di innovazione delle aziende locali. In tal modo, Veneto Nanotech è il principale collegamento fra il Ministero dell’Università e della Ricerca e le aziende interessate ad ottenere parte dei fondi necessari per le attività di ricerca e sviluppo altamente tecnologiche, garantendo che tali fondi siano impiegati per incrementare progetti di sviluppo nel tessuto socioeconomico locale. In questo senso, il MIUR provvede ad emanare appositi bandi tematici, il cui contenuto tiene conto dei suggerimenti e delle proposte provenienti dalla Regione del Veneto e da Veneto Nanotech.

## 6. Bibliografia e fonti

- [1] "La Nanotecnologia – Innovazione per il mondo di domani", Commissione Europea, 2004,  
[http://europa.eu.int/comm/research/rtdinfo/index\\_fr.html](http://europa.eu.int/comm/research/rtdinfo/index_fr.html)
- [2] "Sol-gel Process", lectures Prof. Brusatin & Prof. Martucci, University of Padova, 2005
- [3] <http://www.semiconfareast.com>
- [4] [www.quipo.it/surftec](http://www.quipo.it/surftec)
- [5] "Thin film deposition methods: chemical methods (PE-CVD)" lectures Prof. G. Moretti, University of Venice, 2005
- [6] [www.chemat.com](http://www.chemat.com)
- [7] "Tarnish protection of Silver jewels by plasmopolymer coatings", T.Frey, M.Kogel, Elsevier, Surface and Coatings Technology 173-174 (2003) 902-904
- [8] " Nuove possibilità per la protezione di montature di occhiali con le nanotecnologie", R. Canton, La rivista del colore – verniciatura industriale, n°35 aprile 2002
- [9] "Characterisation of metallic piercings", C.R.F.Azevedo, Pergamon, Engineering Failure Analysis 10 (2003) 255-263
- [10] "Mechanical and thermal properties of nanostructured materials" lectures Prof. T. Valente, Rome University "La Sapienza", 2005
- [11] "Impiego di coatings ibridi organici-inorganici per la modifica di proprietà di materiali plastici", Gruppo Materiali Polimerici, Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Modena
- [12] "Microbiological safety of controlled and modified atmosphere packaging of fresh and fresh-cut produce", J.N.Farber, L.J.Harris, M.E.Parish, L.R.Beuchat, T.V.Suslow, J.R.Gorney, E.H.Garrett, F.F.Busta, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, vol.2 (supplement), 2003
- [13] [www.azonano.com](http://www.azonano.com)
- [14] "Glass surfaces: old, new and engineered", C.G.Pantano, Department of Materials Science and Engineering Materials Research Institute University Park, Pa

16802;

[15] [www.pilkington.com](http://www.pilkington.com)

[16] "Learning from the Lotus Flower – Selfcleaning coating on glass", Martin Baumann, Lutz Poth, Gerhard Tunker, Fero Color Glass & Performance material

[17] " Nuove possibilità per la protezione di montature di occhiali con le nanotecnologie", R. Canton, La rivista del colore – verniciatura industriale, n°35 aprile 2002

[18] "Self assembled nanostructures for antireflection optical coatings", Yang Zhao, Guangzhao Mao, Jinsong Wang, Wayne State University, U.S.A.

[19] "Tailoring new fluorinated acrylic copolymers as protective coatings for marble", L.Toniolo, T.Poli, V.Castelvetto, A. Manariti, O. Chiantore, M. Lazzari, Elsevier, Journal of Cultural Heritage 3 (2002) 309-316

[20] "Nanoprotect CS", [www.nanotec.com.au](http://www.nanotec.com.au)

[21] "Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano SiO<sub>2</sub>", Elsevier, Tao Ji, Cement and Concrete Research 35 (2005) 1943-1947

[22] "Applicazione delle tecnologie al plasma freddo per conferire idrorepellenza alle pelli", Conciaricerca Italia s.r.l.

[23] "Surface modification of natural leather using low pressure parallel plate plasma", Jai Hyuk Choi, Eung Suok Lee, Hong Koo Baik, Se-Jng Lee, Ki Mon Song, Myung Keun Hwang, Chang Su Hud, Elsevier, Surface and Coating Technology 171 (2003) 257-263

[24] "Novel applications of CrN (PVD) coatings deposited at 200 °C", B.Navinsek, P.Panjan, Elsevier, Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 919-926

[25] [www.nanophase.com](http://www.nanophase.com)

[26] [www.advancednanocoatings.com](http://www.advancednanocoatings.com)

[27] "Hexamethyldisiloxane-Plasma Coating of Wood Surfaces for Creating water Repellent Characteristics, A.R.Denes, M.A.Tshabalala, R.Rowell, F.Denes, R.A.Young, Walter de Gruyter, 2005

[28] "Reduction of Weathering Degradation of Wood Through Plasma-Polymer Coating", A.R.Denes, R.A.Young

[29] "Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure", P.Rehn, A.Wolkenhauer,

- M.Bente, S.Forster, W.Viol, Elsevier, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 515-518
- [30] "Nanoseal Wood" Datasheet, Nanotec Pty Ltd
- [31] "Modification by composite coatings of knives made of low alloy steel for wood machining purposes", P.Beer, J.Rudnicki, L.Ciupinski, M.A.Djouadi, C.Nouveau, Elsevier, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 434-439
- [32] Brochure GRINP s.r.l.– Thin film technology, sistemi e processi, Torino
- [33] [www.pvd-coatings.co.uk](http://www.pvd-coatings.co.uk)
- [34] " Powder preparation", lectures Dr. E. Borsella, UTS FIS, CR ENEA Frascati (Rome), 2005
- [35] "Chemical synthesis of powders", lectures Prof. Martucci, University of Padova, 2005
- [36] "Film polimerici nanostrutturati", NIS Università di Torino
- [37] "Application of nanotechnology for high performance textiles", Lei Qian, Juan P. Hinestroza, JTATM – Journal of Textile and Apparel, Technology and Management, Volume 4, Issue 1, Summer 2004
- [38] Seminario "Le nanotecnologie nel settore tessile ed abbigliamento", E. Mantovani, Nanotec IT-Roma
- [39] "Strumentazione di base per il potenziamento del laboratorio di alta tecnologia tessile", Politecnico di Torino
- [40] "Tessuti tecnici innovativi da processi plasmochimici", P.Favia, P. Rossini, F. Fracassi, R. D'Agostino, Dip. di Chimica Università di Bari – Plasma Solution s.r.l.
- [41] "Opportunities for advanced ceramics to meet the needs of industries of the future", D.W. Freitag, D.W. Richerson, U.S. Advanced Ceramics Association and Oak Ridge National Laboratory for the Office of Industrial Technologies Energy Efficiency and Renewable Energy U.S. Department of Energy
- [42] "Advanced ceramics in glass production: needs and opportunities", U.S. Advanced Ceramics Association and Oak Ridge National Laboratory for the Office of Industrial Technologies Energy Efficiency and Renewable Energy U.S. Department of Energy, 1999
- [43] "Physical and gas permeation properties of a series of

novel ibrid inorganics-organics composites based on a synthesized fluorinated polyimide”, C.J.Cornelius, Blacksburg, Virginia, 2000

[44] “Biodegradabile starch/clay nanocomposite films for food packaging applications”, M.Avella, J.J.d.Vlieger, M.E.Errico, S.Fischer, P.Vacca, M.G.Volpe, Elsevier, Food Chemistry 93 (2005) 467-474

[45] “High durable coatings for automotive polycarbonate glazing”, D.Katsamberis, K.Browall, C.Iacovangelo, M.Neumann, H.morgner, Elsevier, Progress in organic coatings 34 (1998) 130-134

[46] “Plasma surface engineering in automotive industry – trends and future prespective”, Th.Lampe, S.Eisenberg, E.R.Cabeo, Elsevier, Surface and coatings technology 174-175 (2003) 1-7

[47] [www.azzurroframes.it](http://www.azzurroframes.it)

[48] [http://eserver.bell.ac.uk/semicd/semi\\_p/index.htm](http://eserver.bell.ac.uk/semicd/semi_p/index.htm)

[49] [www.demauroparavia.it](http://www.demauroparavia.it)

[50] <http://it.wikipedia.org>

Ci si scusa se, per cause del tutto indipendenti dalla nostra volontà, si fosse omessa o erroneamente citata qualche fonte.

*per informazioni*

**Veneto Nanotech ScpA**

via S. Crispino, 106

35129 Padova (Italy)

tel +39 049 7705500

fax +39 049 7705555

[www.venetonanotech.it](http://www.venetonanotech.it)

[info@venetonanotech.it](mailto:info@venetonanotech.it)

Finito di stampare nel mese di marzo 2007

---



**Veneto Nanotech scpa**

*via S. Crispino, 106*

*35129 Padova (Italy)*

*tel +39 049 7705500*

*fax +39 049 7705555*

*[www.venetonanotech.it](http://www.venetonanotech.it)*

*[info@venetonanotech.it](mailto:info@venetonanotech.it)*