

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

SCUOLA POLITECNICA

DIME

**Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Energetica,
Gestionale e dei Trasporti**



**TESI DI LAUREA
IN
INGEGNERIA MECCANICA**

Superfici LIS/SLIP per la riduzione di attrito

Relatore:

Chiar.^{mo} Prof. Ing. Alessandro Bottaro

Correlatore:

Dott. Ing. Alberto Lagazzo

Allievo:

Edison Kunxhiu

Settembre 2019

Superfici LIS/LIP per la riduzione di attrito

Sommario

L'oggetto di questo lavoro sono state le misurazioni e il confronto dell'attrito idrodinamico di alcuni dischetti ricavati dal substrato di alluminio di una superficie LIS di grandi dimensioni (3000 x 1000 x 5). La superficie è stata attaccata chimicamente con una soluzione acida per ottenere il tipico substrato micorstutturato. I provini ottenuti da questa lastra sono stati utilizzati per la misurazione dell'angolo di tilt e per condurre le prove reometriche le quali sono state quelle di maggiore interesse anche se non hanno prodotto dei risultati apprezzabili, dovuti alla geometria non ottimale dei provini. La creazione del substrato è solo il primo passo di questa ricerca. La lastra, dopo essere stata impregnata con olio di vaselina, verrà utilizzata per condurre le prove macroscopiche in vasca navale presso l'Università di Napoli. Nonostante il fatto che nelle prove reometriche non si sia ottenuta una riduzione di attrito rispetto al riferimento, abbiamo comunque deciso di condurre le prove in grande scala programmate per ottobre 2019, decisione favorita dal basso angolo di tilt sperimentato durante le prove eseguite in laboratorio.

LIS/SLIP surfaces for drag reduction

Abstract

The object of this work was the measurements and the comparison of the hydrodynamic friction of some diskettes obtained from the aluminum substrate of a large LIS surface (3000 x 1000 x 5). The surface was chemically attacked with an acid solution to obtain the typical micro-structured substrate. The specimens obtained from this plate were used to measure the tilt angle and to conduct rheometric tests which were those of greatest interest even if they did not produce appreciable results, due to the non-optimal geometry of the specimens themselves. The creation of the substrate is only the first step of this research. The slab, after having been impregnated with vaseline oil, will be used to conduct macroscopic tests in a naval tank at the University of Naples. Even though in the rheometric tests we did not achieve a reduction in friction, compared to the reference, we decided to conduct the large-scale tests scheduled for October 2019, a decision favored by the low tilt angle experienced during the tests performed in the laboratory.

Indice

<i>Sommario</i>	<i>II</i>
<i>Abstract</i>	<i>III</i>
1. <i>Introduzione</i>	<i>1</i>
2. <i>Superfici superidrofobiche</i>	<i>3</i>
2.1. <i>Effetto dell'energia superficiale sulla bagnabilità e angoli di contatto</i>	<i>3</i>
2.2. <i>Effetto della rugosità</i>	<i>5</i>
2.3. <i>Angoli di contatto dinamici</i>	<i>8</i>
2.4. <i>Alcuni metodi di fabbricazione delle superfici SH</i>	<i>11</i>
2.5. <i>Superfici LIS (Lubricant Impregnated Surfaces)</i>	<i>13</i>
2.6. <i>Applicazioni delle LIS</i>	<i>17</i>
2.7. <i>Superfici SLIP (Slippery Liquid-Infused Porous)</i>	<i>19</i>
3. <i>Realizzazione LIS e tecniche di misura</i>	<i>21</i>
3.1. <i>Preparazione del substrato in alluminio</i>	<i>21</i>
3.2. <i>Analisi e tecniche di misura</i>	<i>26</i>
3.3. <i>Prove reometriche</i>	<i>30</i>
4. <i>Risultati e Conclusioni</i>	<i>38</i>
4.1. <i>Risultati delle prove</i>	<i>38</i>
4.2. <i>Conclusioni</i>	<i>39</i>
5. <i>Bibliografia</i>	<i>40</i>

1. Introduzione

La riduzione di attrito porterebbe beneficio a una grande moltitudine di industrie. Ad esempio, il trasporto marittimo è ancora responsabile del 10% delle emissioni di carbonio a livello globale, nonostante esso sia il metodo più efficiente di trasporto dei beni dal punto di vista delle emissioni dei prodotti carboniosi [1]. La riduzione di attrito tra l'acqua del mare e la superficie dello scafo delle navi porterebbe a una riduzione del consumo di carburante e di conseguenza all'abbassamento delle emissioni e soprattutto porterebbe anche ad un abbassamento dei costi di esercizio. In più gli Stati Uniti hanno oltre due milioni di chilometri di oleodotti per il trasporto di petrolio e gas naturale che beneficerebbero dal trattamento superficiale di questi condotti. Ad oggi il metodo con miglior successo nella “drag reduction” (DR)¹ è l'uso dei polimeri nei flussi turbolenti (DRPs)². La concentrazione dei polimeri nel flusso è compresa tra 5 ppm e 30 ppm. Con questo metodo si sono ottenuti dei valori di DR anche superiori all'80% [2]. Questa tecnica però funziona solo nel flusso turbolento e inoltre l'additivo deve essere aggiunto in continuazione.

Un'alternativa all'uso dei polimeri nei flussi turbolenti sono le superfici super idrofobiche (SH). Le ricerche riguardanti questa tecnologia hanno avuto inizio nella prima decade del XX secolo. Nel 1907 Olliver osservò un angolo di contatto molto vicino ai 180° su superfici coperte di fuliggine, triossido di arsenico, e polvere di Licopodio³ [3,4,5,]. In seguito, Coghill e Anderson, nel 1923, dopo aver depositato dell'acido stearico ($C_{18}H_{36}O_2$ acido carbossilico)⁴, sulla superficie rugosa di galena (minerale, solfuro di piombo), osservò un angolo di contatto di circa 160° [6,7,8,9,]. Sulla base dei dati sperimentali sono stati proposti alcuni modelli empirici, Wenzel e Cassie – Baxter, che portano a capire la relazione tra la rugosità e l'idrorepellenza, e il fatto che una rugosità adatta e la bassa energia superficiale del materiale sono responsabili per la superidrofobicità. A partire dagli anni '30 il fenomeno della superidrofobicità ha avuto una continua attenzione concentrandosi soprattutto nello studio delle superfici SH già presenti in natura come ad esempio la foglia di loto, le piume delle anatre, ecc. e da allora si è cercato di riprodurre artificialmente queste superfici. D'altra parte, l'impeto di questa ricerca derivò anche dall'esigenza di migliorare le prestazioni dei materiali attraverso lavorazioni superficiali e trattamenti chimici. Le superfici SH sono spesso ottenute da lavorazioni di micromeccanica per ottenere delle micro/nano – scanalature, maglie o “spikes” dove rimane intrappolata dell'aria formando le cosiddette “air pockets”. È stato dimostrato sperimentalmente che questa tecnica favorisce la riduzione dell'attrito e produce una lunghezza di slittamento⁵ nell'ordine di centinaia di micron

¹ La drag reduction è la terminologia anglosassone per indicare la riduzione della forza d'attrito

² Drag Reduction Polymers

³ Il Licopodio è una pianta che si trova facilmente sulle Alpi e sugli Appennini dell'Italia Centrale. Questa pianta è utilizzata per una vasta gamma di sintomi fisici e psicologici. La parti utilizzate sono le spore sotto forma di polvere, appunto polvere di Licopodio, composta per il 50% da materie grasse

⁴ L'acido stearico è un acido grasso saturo a catena lunga. Esso trova largo utilizzo nella produzione di sapone, lubrificanti, cosmetici, colori, candele e pastelli ad olio

⁵ La lunghezza di slittamento è definita come la distanza al di sotto della superficie dove la velocità tende a zero

[10,11,12,]. Questo effetto è dovuto al fatto che la lavorazione meccanica della parete e la formazione delle air pockets riducono la superficie di contatto tra il fluido e la parete stessa. L'aria intrappolata in queste microcavità della superficie però, difficilmente rimane stabile. Essa può collassare come conseguenza della pressione nel condotto oppure per effetto della diffusione nel fluido di lavoro, trasformando la superficie da non bagnante a fortemente bagnante portando ad un aumento di attrito dovuto all'elevata rugosità della superficie. Mentre una superficie SH è una superficie composta da aria e solido, la cosiddetta superficie LIS⁶ è composta da solido, liquido e lubrificante. Queste superfici composite hanno un grande potenziale nella riduzione di attrito.

Il processo di accumulo di microrganismi, piante, alghe e altri animali sulle superfici sommerse, dall'inglese biofouling o bio-incrostazione marina, provoca un aumento dell'attrito degli scafi delle navi, deterioramento e corrosione delle navi stesse, diffusione di malattie nell'acquacoltura e la distribuzione di specie invasive che causano ingenti danni all'ecosistema costiero. L'incremento considerevole della resistenza d'attrito, insieme con l'aumento di peso causato dagli organismi ha come conseguenza una significativa riduzione della velocità e perdita di manovrabilità della nave. Pertanto, per mantenere la velocità richiesta per coprire le tratte nei tempi previsti sarà necessario un consumo di carburante maggiore con relativo aumento dei costi e delle emissioni di sostanze dannose per l'ambiente.

La necessità di trovare una soluzione a questi problemi ha pertanto stimolato la ricerca nel campo dei rivestimenti degli scafi delle navi contro il fouling marino concependo varie tecniche di eliminazione e/o riduzione di quest'ultimo. Fu proprio in questo ambito che iniziarono gli studi e gli sviluppi delle superfici LIS/SLIP⁷.

⁶ Lubricant impregnated surfaces

⁷ Slippery liquid – infused porous surfaces

2. Superfici superidrofobiche

2.1. Effetto dell'energia superficiale sulla bagnabilità e angoli di contatto

Una superficie superidrofobica è una superficie caratterizzata dalla presenza di sacche d'aria, o altro fluido lubrificante, atte a ridurre l'attrito tra esse ed un fluido di lavoro. Queste superfici sono definite in base alle loro condizioni statiche. Nella Fig. 2.1 viene mostrato il diverso comportamento di una goccia di acqua quando essa viene posizionata sopra due superfici di vetro identiche, una delle quali viene ricoperta con un materiale superidrofobico, ovvero nanotubi di carbonio⁸, che rendono la superficie non più perfettamente liscia.

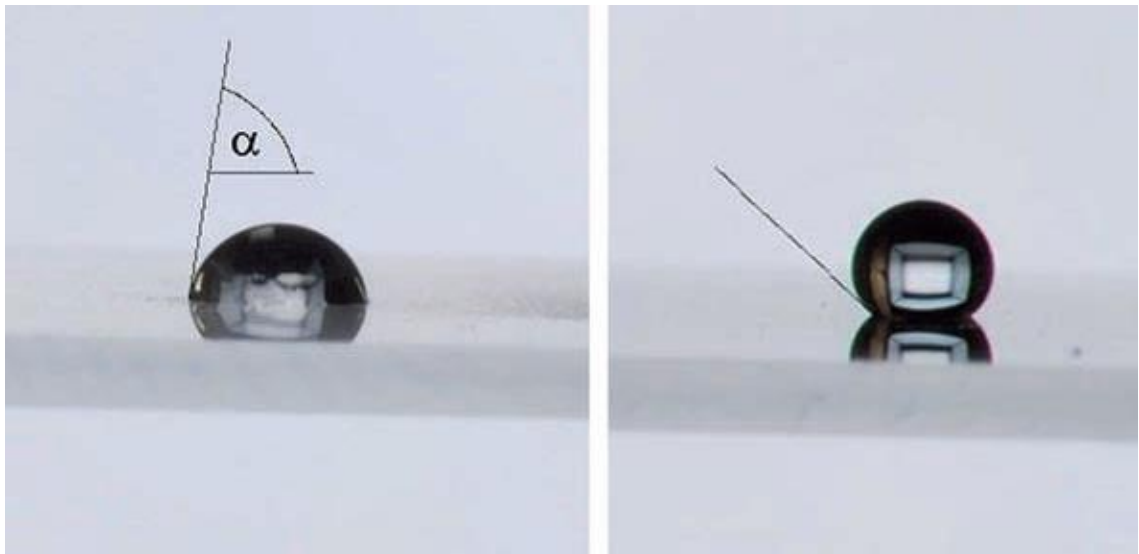


Fig. 2.1 – Una goccia di acqua depositata su una superficie di vetro (a sinistra) sperimenta un angolo di contatto α inferiore di 90° , mentre a destra la superficie è ricoperta con un materiale SH e la goccia d'acqua forma con essa un angolo di contatto più grande.

Le due immagini mostrano un angolo di contatto differente il quale dipende unicamente dalle caratteristiche dei materiali coinvolti.

⁸ Nel 1985 il chimico statunitense Richard E. Smalley ha scoperto che, in particolari situazioni, gli atomi di carbonio compongono delle strutture ordinate, che dopo un successivo rilassamento tendono a arrotolarsi su sé stesse ottenendo la tipica struttura cilindrica: questi sono i nanotubi di carbonio. Il diametro di un nanotubo è compreso tra un minimo di 0.7 nm e un massimo di 10 nm.

Il grado di bagnabilità di una superficie deriva dal bilancio delle forze adesive tra la superficie solida e il liquido, in questo caso acqua, e le forze interne coesive del liquido stesso. Poiché l'acqua ha una forte attrazione per se stessa, quindi caratterizzata da grandi forze intermolecolari, la bagnabilità è determinata dall'energia superficiale del solido, essendo definita quest'ultima come il lavoro per unità di area necessario ad aumentare la superficie dA della sostanza in contatto con la superficie, come si evince dalla equazione successiva.

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (2.1)$$

Con riferimento alla Fig. 2.2 effettuando un bilancio di forze statiche sulla linea di contatto solido – liquido – gas, Young [13] propose la seguente formula per determinare la forza di adesione per una superficie solida, piana e chimicamente omogenea.

$$A = \gamma_{SV} - \gamma_{VL} = \gamma_{VL} \cos \alpha \quad (2.2)$$

dove:

A = forza di adesione

α = angolo di contatto⁹

i pedici L, V, S si riferiscono rispettivamente alla fase liquida, vapore e solida.

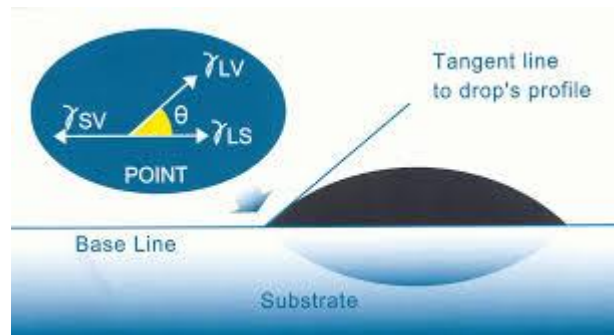


Fig. 2.2 – Bilanciamento delle forze statiche sulla linea di contatto

Per valori di α compresi tra 0° e 90° il liquido è fortemente attratto dalla superficie solida e il materiale è chiamato **idrofilo**. Al contrario, quando l'angolo formato è maggiore di 90° la superficie è detta **idrofobica** e se supera i 150° viene denominata **superficie superidrofobica (SH)**.

Quindi la prima condizione necessaria per una superficie SH è che il materiale deve avere una bassa energia superficiale.

⁹ L'angolo di contatto è una grandezza termodinamica descritta dall'angolo formato dall'incontro di un'interfaccia liquido – vapore con un'interfaccia liquido – solido o, meno tipicamente liquido – liquido. Tale grandezza è generalmente misurata per determinare la bagnabilità di una superficie. L'angolo di contatto per cui il sistema assume il minimo assoluto di energia libera prende il nome di *angolo di contatto di equilibrio*.

2.2. Effetto della rugosità

Generalmente la bagnabilità è classificata in tre diversi stati. Lo stato di Wenzel che rappresenta la situazione in cui la goccia del liquido penetra le asperità superficiali, lo stato di Cassie – Baxter in cui la goccia del liquido non penetra le varie scanalature o altre geometrie ricavate sulla superficie del materiale, il terzo stato invece, è uno stato intermedio di transizione dove il liquido penetra parzialmente le microstrutture¹⁰. Wenzel [14] fu il primo a studiare l'effetto della rugosità sulla bagnabilità del materiale. Egli provò che la tensione superficiale A dell'equazione di Young (equazione 2.2) deve essere sostituita da un'effettiva forza di adesione data dal prodotto di A per il fattore di rugosità r e fornì la relazione:

$$rA = \gamma \cos \alpha_w \quad (2.3)$$

dove:

r = rapporto (o fattore) di rugosità definito come il rapporto tra l'effettiva superficie di interfaccia e la sua proiezione planare.

α_w = angolo di contatto formato nello stato di Wenzel.

Poiché, la tensione superficiale A dipende soltanto dalla composizione chimica del materiale, l'effettiva forza di adesione varia in funzione di r .

Dalle precedenti considerazioni l'angolo di contatto di Wenzel α_w è dato dalla seguente relazione:

$$\cos \alpha_w = r \cos \alpha \quad (2.4)$$

Il modello di Wenzel è utile quando le dimensioni della goccia del liquido in esame sono almeno di una scala superiore alle microrugosità di parete che risultano dalla lavorazione superficiale della superficie stessa.

Nel modello descritto da Cassie & Baxter [15], tra le asperità della superficie è intrappolata dell'aria. In questo modo si riduce la superficie di contatto tra solido e liquido dove una parte di quest'ultimo crea un'interfaccia anche con le *air pockets*. Secondo questo modello per l'angolo di contatto α_F vale la relazione:

$$\cos \alpha_F = f_1 \cos \alpha - f_2 \quad (2.5)$$

dove i coefficienti f_1 e f_2 sono definiti rispettivamente come l'area totale della superficie di contatto liquido – solido per unità di area proiettata sotto il liquido, e l'area totale dell'interfaccia liquido – aria per unità di area proiettata sotto il liquido. Nel caso in cui $f_1 \rightarrow r$ e $f_2 \rightarrow 0$, l'equazione (2.5) coincide con l'equazione (2.4), quindi se le dimensioni delle asperità sono dell'ordine dei micrometri lo stato di Cassie – Baxter si trasforma nello stato di Wenzel. Questa fase di transizione è caratterizzata da una rapida riduzione dello stato di gas. Ciò accade quando la pressione del liquido all'interfaccia è superiore ad un valore

¹⁰ L'angolo di contatto descritto dall'equazione di Young può risultare impreciso, se non addirittura fuorviante, quando la superficie su cui poggia la goccia possiede caratteristiche chimico – fisiche particolari. In particolare, influenza direttamente l'angolo di contatto la rugosità del substrato su scala micrometrica che modifica la superficie d'interazione solido – liquido.

critico. Inoltre, la riduzione dello strato di gas è dovuta anche alla solubilità di esso nel liquido di lavoro, oppure a reazioni chimiche che avvengono tra le due sostanze (gas – liquido).

Da un esperimento fatto da Lee *et al*, [16] su una superficie microstrutturata e ricoperta con polidimetilsilossano¹¹, si osserva che la profondità δ che raggiunge il liquido nel punto centrale di un perimetro delimitato da quattro micropilastrici, è definita come segue:

$$\delta = \frac{\sqrt{2}s-d}{8R} \quad (2.6)$$

dove, R indica il raggio della goccia, s e d indicano rispettivamente, come mostrato in Fig. 2.3, la distanza delle asperità e il loro diametro.

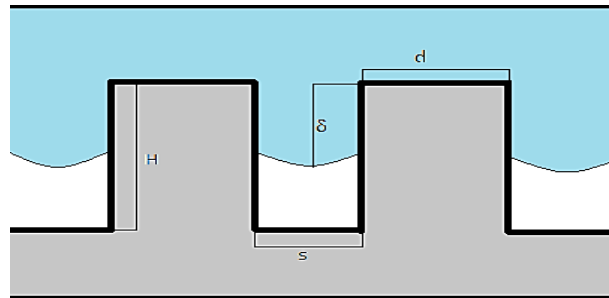


Fig. 2.3 – Rappresentazione di un'intersezione ortogonale di due micropilastrici

Inoltre, è stato valutato che finché il rapporto tra la distanza s tra i pilastri e il loro diametro d rimane inferiore a 1,81, la bagnabilità segue lo stato di Cassie – Baxter, quando questo rapporto è compreso tra 1,81 e 2,95 circa, si ha la fase di transizione. Sopra questo valore si segue lo stato di Wenzel. Questi risultati sono rappresentati graficamente nella Fig. 2.4.

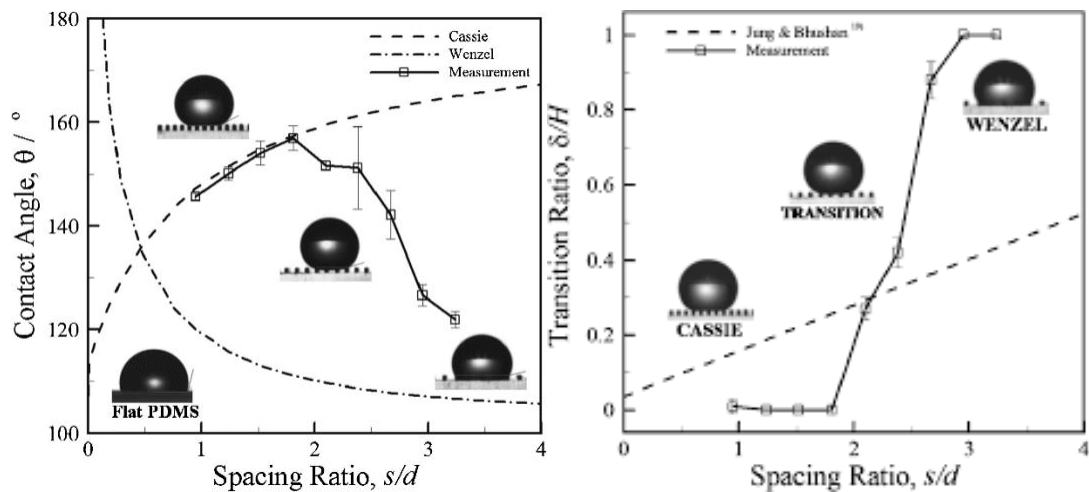


Fig. 2.4 – A sinistra confronto dell'angolo misurato sperimentalmente con quelli calcolati dalle formule teoriche di C – B e W. A destra è rappresentata la profondità che raggiunge la goccia dell'acqua in funzione del rapporto s/d

¹¹ Il polidimetilsilossano PDMS è costituito da una successione di atomi di silicio e di ossigeno. Il PDMS è caratterizzato da idrorepellenza e bassa energia superficiale.

I valori degli angoli di contatto misurati sperimentalmente sono piuttosto in accordo con quelli delle relazioni di Cassie – Baxter finché il rapporto s/d è circa 1,81, poi si osserva una rapida diminuzione il che suggerisce l'esistenza della regione di transizione.

2.3. Angoli di contatto dinamici

Quando un liquido non bagna completamente una superficie solida, alla linea di contatto trifase si forma uno specifico angolo di contatto α che soddisfa l'equazione di equilibrio statico di Young, e questo angolo può essere considerato come una misura dell'idrofobicità della superficie. Comunque, la bagnabilità non è determinata soltanto dall'angolo di contatto statico α , ma esiste un'altra proprietà importante, ovvero **l'isteresi dell'angolo di contatto**.¹²

Sotto l'influenza di una forza esterna, ad esempio la forza di gravità, nel caso di una goccia posizionata su una superficie solida inclinata di un certo angolo β , la sua forma diventa asimmetrica come si vede in Fig. 2.5, e l'angolo di contatto cambia. Esso non è più uguale da entrambi i lati della goccia stessa, ma si formano due angoli diversi θ_a e θ_r , chiamati rispettivamente angolo di avanzamento oppure dall'inglese *advancing angle*, e angolo di recessione o *reciding angle*. La differenza tra questi due angoli si chiama isteresi dell'angolo di contatto.

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (2.7)$$

L'origine dell'isteresi dell'angolo di contatto è stata discussa per molto tempo. La maggior parte dei modelli teorici si è concentrata sull'eterogeneità e rugosità superficiali. Sono stati discussi anche modelli termodinamici che individuarono l'origine dell'isteresi dell'angolo di contatto nell'esistenza di una forza di attrito. Infatti, secondo il modello descritto da Makkonen [17], il movimento di una linea è un processo dissipativo e coinvolge una forza resistente di attrito che trasforma l'energia superficiale dell'interfaccia in energia termica.

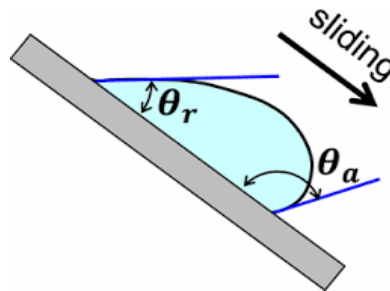


Fig. 2.5 – Goccia di liquido durante lo slittamento su una superficie solida

È stato osservato che il minimo angolo di inclinazione di una superficie¹³, sulla quale una goccia con tensione superficiale σ scivola/rotola giù spontaneamente, chiamato anche **angolo di tilt**, può essere correlato direttamente all'angolo di avanzamento e recessione dalla seguente relazione:

¹² L'isteresi dell'angolo di contatto non può essere misurato direttamente, esso viene identificato con la differenza tra l'angolo di avanzamento e l'angolo di recessione.

¹³ β_{slide} è il minimo angolo di inclinazione di una superficie per il quale, la goccia posizionata sopra di essa, inizia a muoversi spontaneamente in presenza di un campo gravitazionale

$$\frac{mg \sin \beta_{slide}}{w} = \sigma(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (2.8)$$

dove:

g = accelerazione di gravità

m = massa della goccia

w = larghezza della goccia

Nel 2007 Jeng – Yang Chang et al. [18] fecero un esperimento per vedere gli effetti della topografia superficiale sugli angoli di contatto dinamici. Essi utilizzarono una superficie con asperità regolari quadrate di dimensioni $(a \times a \times h)$ separate tra di loro dalla distanza d . La Fig. 2.6 è stata ricavata con microscopio elettronico a scansione (SEM) e mostra una parte della superficie in esame¹⁴.

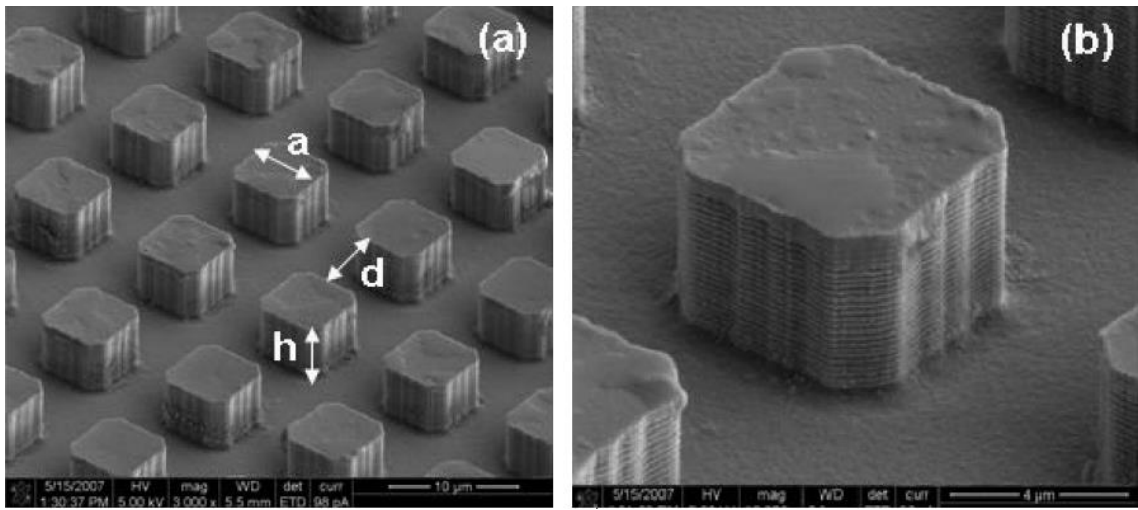


Fig. 2.6 – Immagini SEM di una superficie con micro-asperità.

(a)- 3000 x ; (b) - 10 000 x

Il coefficiente di rugosità e la frazione solida, in funzione delle dimensioni caratteristiche delle microstrutture sono dati da:

$$r = \frac{(a+d)^2 + 4ah}{(a+d)^2} \quad (2.9)$$

$$f_1 = \frac{a^2}{(a+d)^2} \quad (2.10)$$

Considerando costante la frazione solida $f_1 = 0,250$ e prendendo in esame diverse strutture con altezza variabile dei pilastri, si osservò che la variazione di θ_a e θ_r si poteva classificare in funzione di r in due regioni:

- quando $1 < r < 1,35$ θ_a aumenta con l'aumentare della rugosità superficiale e θ_r diminuisce, ovvero il sistema cade nello stato di Wenzel.

¹⁴ Come mostrato nella fig. 2.6 a è il lato della superficie di base delle strutture ottenute tramite fotolitografia e h è l'altezza di esse distanziate da una distanza d .

- Per $r > 1,35$ sia θ_a che θ_r rimangono costanti, ovvero il sistema si trova nello stato di Cassie – Baxter.

Mantenendo costante l'altezza dei micropilastri ma variando questa volta prima la distanza tra di essi e poi la frazione solida si nota che l'isteresi dell'angolo di contatto diminuisce con l'aumentare della distanza d ma aumenta all'aumentare della frazione solida f_I ¹⁵.

¹⁵ f_2 è definita come l'area totale della superficie di contatto liquido – solido per unità di area proiettata sotto il liquido.

2.4. Alcuni metodi di fabbricazione delle superfici SH

Esistono diversi metodi per costruire differenti gradi di rugosità superficiali. In genere sono stati sviluppati due approcci diversi, ovvero chimico e fisico. Qui sotto sono elencati alcuni tra i metodi più utilizzati.

- **Solidificazione di cera** è un metodo usato per la prima volta da Onda *et al.* [19] per costruire una superficie frattale¹⁶. Una superficie di vetro è immersa in un dimero di alchil chetene (AKD) fuso, a 90 °C e poi è stata raffreddata in presenza di azoto secco. L'AKD è un tipo di cera il cui angolo di contatto su una superficie piana è di 109° Quando questa cera solidifica, subisce una crescita frattale, e si trasforma da idrofobica a superidrofobica con un angolo di contatto di circa 174° [20].
- La **litografia** è un metodo utile per produrre superfici ruvide con strutture regolari. Recentemente sono stati sviluppati e utilizzati il laser a femtosecondi e la litografia a nanostampa che favoriscono l'estrema precisione e qualità delle lavorazioni. In generale la litografia non è adatta a costruire superfici SH di grandi dimensioni.
- La **deposizione da vapore** è una tecnica che meglio imita l'effetto loto¹⁷. Essa utilizza i nanotubi di carbonio attraverso la deposizione chimica da vapore (CVD)¹⁸, oppure deposizione chimica da vapore assistita da plasma potenziato (PECVD)¹⁹. Quest'ultima permette di ottenere una distribuzione ordinata e controllata dei nanotubi di carbonio. Oltre alla deposizione chimica esiste anche la deposizione fisica da vapore (PVD)²⁰ per creare film oppure strutture ordinate. Ad esempio, con questo metodo si possono ottenere superfici SH di n-esatriocontano [21].
- **Metodo dello stampo**: membrane porose con diametri variabili possono servire come modello per la produzione di strutture ordinate. Ad esempio, Jiang *et al.* [22] attraverso un semplice processo di estrusione, utilizzando come sagoma una membrana di ossido di alluminio anodico, crearono una superficie con nanofibre allineate di poliacrilonitrile²¹.
- La **ricostruzione di polimeri** è un metodo semplice ed economico per la creazione di film porosi di polimeri che portano alla produzione di superfici SH. Erbil *et al.* [23] crearono uno strato liquido di polipropilene con l'utilizzo di solventi adatti, che a seguito dell'evaporazione di questi ultimi si generò un film poroso tipo gel con un angolo di contatto di circa 160°.

¹⁶ Un *frattale* è un oggetto geometrico dotato di omotetia, ovvero si ripete nella sua forma allo stesso modo su scale diverse, e dunque ingrandendo una qualunque sua parte si ottiene una figura simile all'originale

¹⁷ L'effetto loto sta ad indicare la struttura gerarchica micro/nanometrica della superficie delle foglie della pianta del loto. Quindi l'idrofobicità delle foglie di loto fa sì, che pur avendo queste piante come habitat fiumi e laghi fangosi, non sono mai sporche.

¹⁸ Chemical vapour deposition

¹⁹ Plasma enhanced chemical vapour deposition

²⁰ Physical vapour deposition

²¹ Il poliacrilonitrile, spesso indicato con l'acronimo PAN, è ottenuto dalla polimerizzazione dell'acrilonitrile. L'uso di questo polimero è principalmente rivolto alla produzione di fibre sintetiche resistenti all'invecchiamento. Il PAN viene usato anche come precursore per ottenere fibre di carbonio di alta qualità.

- **Elettrochimica:** Zhang *et al.* [24] depositarono un ammasso di nanofilamenti di oro su una matrice di polielettrolita multistrato. Si osservò che la rugosità superficiale delle nanostrutture dipende dal tempo e dalla tensione di deposizione.
- **Elettroidrodinamica ed elettrospinning:** Il primo metodo è utile per creare micro/nanofilamenti o particelle da una grande varietà di materiali. Il secondo metodo richiede l'utilizzo di materiali con elevato peso molecolare.
- Esistono altri metodi come ad esempio **il metodo del plasma, sintesi idrotermica, ecc.**

2.5. Superfici LIS (Lubricant Impregnated Surfaces)

Una superficie LIS (Lubricant Impregnated Surface) è costituita da un liquido lubrificante che si stabilizza grazie alle forze capillari su una superficie solida porosa o micro/nano strutturata, permettendo alla goccia di muoversi con grande facilità come evidenziato dalla bassissima isteresi dell'angolo di contatto ($< 1^\circ$). Mentre una goccia su una semplice superficie solida (non LIS) dà origine ad una linea di contatto trifase (aria, liquido e solido), il contatto tra una goccia di liquido e una superficie LIS è più complesso. Smith *et al.* [25] mostrano che una goccia in contatto con una LIS può assumere dodici diversi stati termodinamici che dipendono dalle proprietà del fluido di lavoro, del lubrificante, dalla lavorazione superficiale del substrato solido e dall'ambiente circostante. Prima di procedere con la descrizione dei diversi stati bisogna introdurre il concetto dello **cloak** e dello **wetting ridge**.

Si ha il fenomeno dello cloak quando il lubrificante si espande su tutta la superficie della goccia. Questo fenomeno avviene quando il parametro di diffusione ($S_{ow(a)}$) dell'olio sulla superficie del liquido in presenza dell'aria è maggiore di zero. Tale parametro è definito come:

$$S_{ow(a)} = \gamma_{aw} - \gamma_{oa} - \gamma_{ow} \quad (2.11)$$

dove γ è la tensione superficiale all'interfaccia tra le varie sostanze.

Lo spessore del lubrificante è dovuto al bilancio tra la pressione disgiunta repulsiva e la pressione di Laplace, quest'ultima è dovuta alla curvatura della goccia. La pressione di Laplace è definita in funzione del raggio R della goccia e della tensione superficiale:

$$P_L = \frac{2\gamma}{R} \quad (2.12)$$

La pressione disgiunta²² come mostra la seguente relazione, è funzione dello spessore del film h e della costante di Hamaker²³ A_h , che quantifica interazioni tra aria e fluido di lavoro attraverso il film lubrificante.

$$P_d = \frac{A_h}{6\pi h^3} \quad (2.13)$$

Quando invece una goccia è in contatto con un liquido lubrificante attorno ad essa si forma una cresta di lubrificante (wetting ridge). Schellenberg *et al.* [26] dopo vari esperimenti su diverse superfici stabilirono che l'altezza che raggiunge la cresta è dovuta al bilancio tra la pressione idrostatica e la pressione di Laplace e si può esprimere con la seguente espressione:

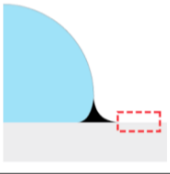
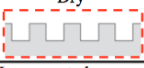
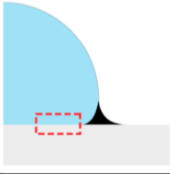
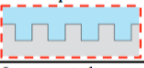
$$z = e^{\frac{-r}{tc}} \quad (2.14)$$

²² La pressione disgiunta è una forza dovuta alla forza attrattiva tra due superfici, divisa per l'area delle superfici.

²³ La *teoria di Hamaker* è una teoria approssimativa che descrive le interazioni tra particelle macroscopiche. La teoria fu formulata da Hugo Christiaan Hamaker che calcolò l'interazione tra due sfere e tra una sfera e una parete piana.

dove r è la posizione radiale e l_c è la lunghezza capillare. Questo fenomeno è importante poiché la maggior parte della dissipazione viscosa avviene nello wetting ridge.

Quando una goccia viene posizionata su una superficie LIS, ci sono tre possibili configurazioni per quanto riguarda l'interfaccia al di fuori della goccia e altre tre configurazioni per l'interfaccia sotto la goccia. Queste configurazioni sono rappresentate nella tabella 2.1 con l'energia superficiale totale per ciascuna configurazione.

Interface	Configuration	Total interface energy per unit area	Equivalent Criteria
 Oil-Solid-Air	<i>A1</i> Dry 	$E_{A1} = r \gamma_{sa}$	$E_{A1} < E_{A2}, E_{A3} \quad S_{os(a)} < -\gamma_{oa} \left(\frac{r-1}{r-\phi} \right) \quad \theta_{os(a)} > \theta^*$
	<i>A2</i> Impregnated, emerged 	$E_{A2} = (r-\phi)\gamma_{os} + \phi \gamma_{sa} + (1-\phi)\gamma_{oa}$	$E_{A2} < E_{A1}, E_{A3} \quad -\gamma_{oa} \left(\frac{r-1}{r-\phi} \right) < S_{os(a)} < 0 \quad 0 < \theta_{os(a)} < \theta^*$
	<i>A3</i> Encapsulated 	$E_{A3} = \gamma_{oa} + r \gamma_{os}$	$E_{A1} < E_{A2}, E_{A3} \quad S_{os(a)} \geq 0 \quad \theta_{os(a)} = 0$
 Oil-Solid-Water	<i>W1</i> Impaled 	$E_{W1} = r \gamma_{sw}$	$E_{W1} < E_{W2}, E_{W3} \quad S_{os(w)} < -\gamma_{ow} \left(\frac{r-1}{r-\phi} \right) \quad \theta_{os(w)} > \theta^*$
	<i>W2</i> Impregnated, emerged 	$E_{W2} = (r-\phi)\gamma_{os} + \phi \gamma_{sw} + (1-\phi)\gamma_{ow}$	$E_{W2} < E_{W1}, E_{W3} \quad -\gamma_{ow} \left(\frac{r-1}{r-\phi} \right) < S_{os(w)} < 0 \quad 0 < \theta_{os(w)} < \theta^*$
	<i>W3</i> Encapsulated 	$E_{W3} = \gamma_{ow} + r \gamma_{os}$	$E_{W3} < E_{W1}, E_{W2} \quad S_{os(w)} \geq 0 \quad \theta_{os(w)} = 0$

Tab 2.1 – Configurazioni di bagnabilità di una superficie LIS ed energia all'interfaccia. L'energia totale dell'interfaccia è calcolata sia per configurazioni al di fuori della goccia sia per quelle sotto la goccia ed è stata calcolata sommando i contributi individuali per ciascuna interfaccia.

La configurazione stabile sarà quella che in base alle caratteristiche del fluido di lavoro, lubrificante e superficie solida, presenta l'energia superficiale totale più bassa. Secondo il caso in cui si verifichi oppure non si verifichi il fenomeno dello cloak, ci sono 12 possibili stati termodinamici che dipendono da come il lubrificante interagisce con la superficie solida in presenza di aria e acqua come mostrato nella Fig. 2.7.

Gli assi presentano i valori normalizzati dei coefficienti di diffusione, quello verticale in presenza di aria e quello orizzontale in presenza di acqua. Considerando ad esempio quello verticale, quando $\frac{S_{os(a)}}{\gamma_{oa}} < -\frac{r-1}{r-\phi}$, l'olio non impregna nemmeno le microstrutture fino a quando $\frac{S_{os(a)}}{\gamma_{oa}} = -\frac{r-1}{r-\phi}$. Al di sopra di questo valore, inizia ad avere il luogo l'impregnazione fino a quando, superato lo zero, le microstrutture sono ricoperte da uno strato più o meno spesso di olio lubrificante. Negli stati in cui esse non sono completamente ricoperte (A3 - W2, A2 - W2, A2 - W3)²⁵ le gocce presentano una mobilità che dipende dalla configurazione

²⁴ ϕ rappresenta la frazione solida, ovvero corrisponde a f_l usato precedentemente

²⁵ Le configurazioni denominate con la lettera A indicano le tre possibilità che si possono avere al di fuori della goccia A1 (no impregnazione, cioè secca), A2 (impregnazione con caratteristiche emergenti), A3 (impregnazione con caratteristiche ricoperte dal lubrificante). Con la lettera W invece si indicano le

superficiale del solido mentre, nei casi in cui sono completamente ricoperte, si ha bassa adesione e di conseguenza un rotolamento della goccia per piccoli angoli di inclinazione della superficie solida.

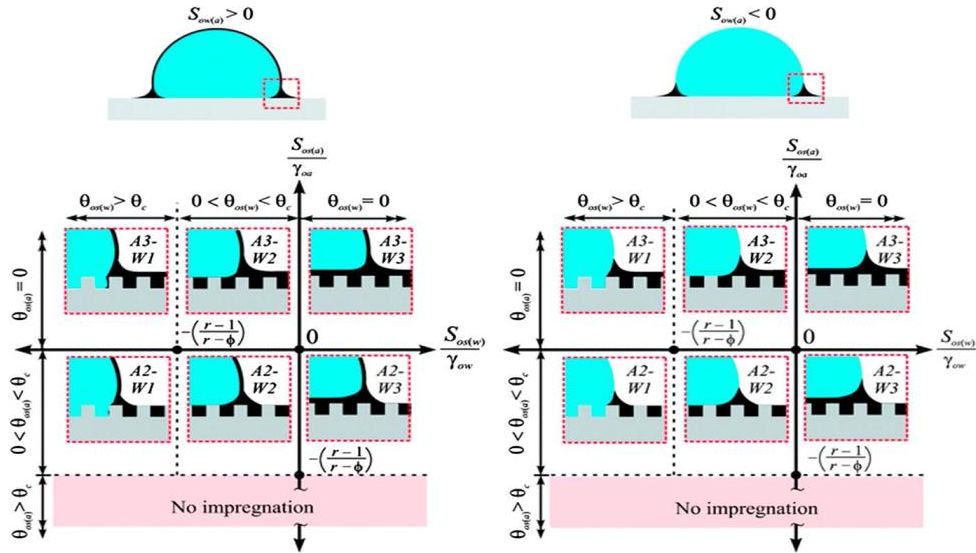


Fig. 2.7 – Rappresentazione di diversi stati termodinamici possibili. A sinistra il caso in cui il lubrificante ricopre la goccia e a destra il caso in cui non avviene il cloak. Per ciascun caso ci sono 6 diversi stati possibili.

Smith *et al.* [25] inoltre, riuscirono a valutare una proporzionalità fra la velocità della goccia (centro di massa della goccia) e altri parametri geometrici e caratteristici dei liquidi:

$$\frac{V_i}{V} \sim \left(1 + \frac{\mu_o}{\mu_w} \frac{h_{cm}}{t}\right) \quad (2.15)$$

dove:

V_i = velocità dell'interfaccia olio-acqua

V = velocità del movimento della goccia

μ_o = viscosità dinamica dell'olio

μ_w = viscosità dinamica dell'acqua

h_{cm} = altezza del centro di massa della goccia

t = spessore del lubrificante

Alcuni di questi parametri sono schematizzati nella figura 2.8.

caratteristiche al di sotto della goccia ovvero, W1 (il liquido bagna completamente le microstrutture), W2 (il liquido non bagna completamente le microstrutture ma poggia in parte sulla superficie solida e in parte sul lubrificante), W3 (il liquido non bagna la superficie solida ma esiste un'unica interfaccia con il film lubrificante).

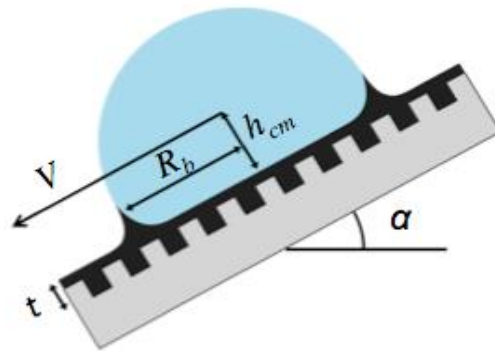


Fig. 2.8 – Rappresentazione di una goccia di acqua in movimento su una LIS mostrando alcuni parametri nella considerazione sovrastante

Poiché $\frac{\mu_o}{\mu_w} \frac{h_{cm}}{t} \gg 1$ e $\frac{V_i}{V} \ll 1$, risulta che l'interfaccia si muove ad una velocità minore rispetto al centro di massa perciò la goccia rotola e non scivola.

2.6. Applicazioni delle LIS

Condensazione

In un impianto a vapore per la produzione di energia elettrica, il condensatore è uno dei componenti che contribuisce in modo assai rilevante sull'efficienza dell'impianto stesso. Su una tipica superficie il vapore condensa sotto forma di film liquido, il quale però agisce come una barriera termica per le condensazioni successive. In alternativa al film liquido il vapore può condensare sotto forma di gocce che rotolano/scivolano via per gravità [27, 28]. Inizialmente per favorire la condensazione a goccia i ricercatori si erano concentrati sulle superfici SH le quali permettevano una bassa adesione delle gocce sulle pareti. Tuttavia, le proprietà di queste superfici si deteriorano durante la condensazione, grazie alla perdita delle air pockets e la condensazione avviene tra le microstrutture. Inoltre, il fenomeno della nucleazione può portare alla formazione di una goccia di grandi dimensioni le quali penetrano nelle asperità superficiali. Con le superfici LIS si supera il problema della condensazione all'interno delle microstrutture; inoltre la presenza del lubrificante imprime una maggiore mobilità alle gocce.

Anand *et al.* [29] osservarono che per una superficie SH la mobilità ha inizio quando la goccia raggiunge le dimensioni di pochi millimetri, invece in presenza del lubrificante una goccia di diametro pari a circa 20 micron si muove ad una velocità di circa un millimetro per secondo. Inoltre, si osservò che sotto le stesse condizioni di lavoro la condensazione ha inizio prima in una superficie LIS piuttosto che in una superficie SH.

Anti-gelo

Kulinich e Farzaneh [30] osservarono che le superfici SH sono in grado di ridurre la formazione di ghiaccio. Varanasi *et al.* [31] dimostrarono che la brina che si forma sulle superfici SH conduce all'adesione del ghiaccio. Kim *et al.* [32] fecero un esperimento su come avviene la formazione e l'accumulo di ghiaccio e brina su un campione di alluminio con eccesso di lubrificante. Durante il test di brinamento essi inclinarono il campione di 75° e osservarono che su quella superficie non si forma il ghiaccio e rimangono residui di acqua. Inoltre, la LIS ha meno accumulo di ghiaccio poiché a quell'angolo di inclinazione del campione l'acqua rotola via facilmente prima di congelare.

Antincrostazione

Una superficie dalla quale contaminanti come la polvere o altre particelle possano essere rimosse facilmente da un liquido è denominata autopulente. Una superficie con questa caratteristica è la superficie SH con bassa isteresi dell'angolo di contatto sulla quale le gocce rotolano via agevolmente, ma la bassa durabilità di queste superfici fa sì che non siano adatte ad ampi utilizzi. Le superfici LIS sono ben adatte ad applicazioni di self-cleaning e hanno la capacità di respingere una grande varietà di liquidi. Inoltre, l'angolo di inclinazione affinché una goccia di liquido rotoli via è molto basso. Il fenomeno del *biofilm* è molto prevalente nelle applicazioni mediche e nel campo navale. In quest'ultimo campo, la formazione del biofilm è dovuta alle piante che si attaccano allo scafo delle navi. Xiao *et al.* [33] studiarono l'adesione dell'alga marina *Ulva linza*; dopo due ore di esposizione il numero di queste alghe che si erano attaccate sulle LIS era inferiore rispetto a quelle che si erano attaccate in una semplice superficie di vetro e inoltre la forza di adesione è molto minore.

Per quanto riguarda il campo medico i batteri accumulati in un catetere possono evolversi e resistere agli agenti antibatterici. Inizialmente le superfici antifouling erano disegnate in modo da ridurre l'accumulo dei batteri utilizzando i gruppi funzionali come poliglicoletilene, zwitterioni²⁶ ecc. Successivamente si osservò che le superfici LIS respingevano il sangue. Epstein *et al.* [34] mostrarono che queste superfici riducevano l'accumulo di batteri anche del circa 97%.

Altre applicazioni

Un'altra applicazione è quella delle superfici attive. Chen *et al.* [35] dimostrarono che la bassa isteresi dell'angolo di contatto delle superfici LIS, permette alle gocce di un liquido con all'interno particelle magnetiche di muoversi in presenza di un campo magnetico. Successivamente, Khalil *et al.* [36] crearono una superficie LIS dove il lubrificante è un fluido super magnetico. Questo lubrificante presenta un coefficiente di diffusione $S_{os(w)} > 0$ perciò ricopre tutta la superficie esterna della goccia. In presenza di un campo magnetico il fenomeno del cloaking mette in movimento le gocce del liquido di lavoro.

Un altro metodo per manipolare le gocce è l'applicazione di una differenza di tensione e questa tecnica è stata applicata agli schermi elettronici e nei sistemi microfluidici.

Un altro campo di applicazione è ad esempio il campo ottico dove l'interfaccia lubrificante – aria riduce meglio il riflesso rispetto all'interfaccia solido – aria.

²⁶ I poliglicoletilene e zwitterioni sono composti chimici che formano una pellicola protettiva inibendo l'attacco batterico.

2.7. Superfici SLIP (Slippery Liquid-Infused Porous)

Nonostante anni di ricerca, le superfici SH sono afflitte da problemi che limitano le loro applicazioni pratiche. Esse falliscono in ambienti di alta pressione, quando subiscono danni fisici e soprattutto hanno un alto costo di produzione. Aizenberg *et al.* [37] si ispirano alla pianta brocca *Nepenthes*²⁷, per costruire delle superfici SLIP (Slippery Liquid – Infused Porous Surfaces), che al contrario della foglia di Loto non usano le micro e nanostrutture superficiali per respingere i liquidi ma le usano per bloccare un liquido creando un film che poi si comporta come una superficie repellente. Nella *Nepenthes* questo film, in quanto repellente agli olii che si trova nelle zampe degli insetti, li fa scivolare giù nel liquido digestivo. Una superficie SLIP, quindi, consiste in un film di liquido lubrificante intrappolato nei micro/nano pori o strutture del substrato. Questa nuova superficie che si crea è liscia e a livello molecolare è senza difetti, è autocorrettiva in quanto penetra immediatamente nel punto in cui il substrato è danneggiato.

La costruzione di queste superfici si basa su tre criteri:

- Il liquido lubrificante deve aderire in maniera stabile al substrato.
- Il solido deve essere perfettamente bagnato dal lubrificante piuttosto che dal fluido di lavoro.
- Il lubrificante e il fluido di lavoro devono essere immiscibili.

Il primo criterio è soddisfatto usando un substrato rugoso a livello nanometrico che combinato con le affinità chimiche facilita la completa bagnabilità e adesione da parte del lubrificante. Per soddisfare il secondo criterio, cioè la creazione di un film stabile che non viene portato via dal fluido di lavoro, devono essere soddisfatte le seguenti equazioni [38]:

$$\Delta E_1 = r (\gamma_B \cos \theta_B - \gamma_A \cos \theta_A) - \gamma_{AB} > 0 \quad (2.16)$$

$$\Delta E_2 = r (\gamma_B \cos \theta_B - \gamma_A \cos \theta_A) + \gamma_A - \gamma_B > 0 \quad (2.17)$$

dove E_1 e E_2 sono le energie totali all'interfaccia tra la superficie solida e lubrificante, rispettivamente in presenza e non, di un fluido di lavoro. γ_A e γ_B sono le tensioni superficiali del liquido e del lubrificante e γ_{AB} è la tensione all'interfaccia liquido – liquido. θ_A e θ_B sono gli angoli di contatto su una superficie solida dei due liquidi, e r è il fattore di rugosità.

Le caratteristiche delle SLIP dipendono principalmente dal film di lubrificante e la struttura solida porosa gioca un ruolo secondario ma, è di importanza cruciale per la stabilità del lubrificante. Gli esperimenti fatti in ambiente pressurizzato mostrano che le SLIP sono capaci di respingere l'acqua e gli idrocarburi liquidi fino ad una pressione di 676 atm circa, che corrisponde ad una pressione idrostatica di 7 km, mentre la massima pressione sopportata da una superficie SH è circa 7 atm [39].

²⁷ *Nepenthes* è una pianta carnivora tropicale presente negli altipiani boscosi con temperature calde e un tasso di umidità molto alto. Questa pianta presenta foglie verdi brillanti alle cui estremità si formano i caratteristici *ascidi*, trappole simili a brocche protette da un coperchio, *opercolo*. Al loro interno per un quarto di volume, è contenuto un liquido composto da acqua ed enzimi digestivi.

Alcuni studi recenti hanno dimostrato un'ottima prestazione antincrostazione delle SLIP per un ampio range di organismi marini. Prima del 2003 agli scafi navali si applicava un rivestimento di tributilstagno (TBT)²⁸ con caratteristiche autopulenti. Questo trattamento preveniva l'accumulo di specie marine ma aveva delle ripercussioni tossiche e provocava danni all'ecosistema marino, finché nel 2008 fu proibito su scala globale. A questo punto ci fu un ritorno alle vernici a base di rame che erano meno tossiche ma anche meno efficienti rispetto al TBT, ma successivamente anche queste furono proibite. Questi eventi portarono alla necessità di sviluppare rivestimenti non tossici per l'ambiente marino e proprio in questo ambito si svilupparono le superfici SLIP. Nel 2012 questa nuova tecnologia vinse un premio R & D 100 Awards²⁹ [40].

²⁸ Il tributilstagno è un composto chimico impiegato per la formulazione di vernici speciali utilizzate negli scafi delle navi. Questo composto è un potente interferente endocrino accusato di alterare la differenziazione sessuale in molti animali acquatici e probabilmente anche nell'uomo. I pesci che vivono in acque contaminate da questa sostanza spesso presentano anomalie genetiche.

²⁹ Il premio R & D 100 Awards riconosce i 100 prodotti più significativi in campo tecnologico dell'anno precedente, spesso definito "Oscar della Tecnologia".

3. Realizzazione LIS e tecniche di misura

In questo capitolo si descriveranno le procedure utilizzate per la preparazione delle superfici LIS da analizzare e, i metodi e strumenti di misurazione utilizzati nel corso degli esperimenti. Lo scopo di questo lavoro è costruire dei campioni di grande scala da analizzare in vasca marina affinché si ottengano informazioni più verosimili per poter prevedere il comportamento delle LIS nel loro campo di applicazione.

3.1. Preparazione del substrato in alluminio

In questo esperimento abbiamo utilizzato come substrato una lastra di alluminio serie 1000 di dimensioni in millimetri 3000 x 1000 x 5 e caratterizzata dal codice 5H24. La serie 1000 indica lamiere di alluminio industrialmente puro, almeno 99%. A causa delle sue basse caratteristiche meccaniche non viene impiegato per componenti strutturali atti a sopportare grandi sollecitazioni e sforzi. Questa serie può essere usata come conduttore per la sua elevata conducibilità elettrica, ma il suo impiego principale è la placcatura delle leghe leggere, come quelle Al/Cu, che sono particolarmente sensibili ai fenomeni di corrosione. La placcatura costituisce infatti il sistema più efficace per proteggere dalla corrosione le leghe leggere: essa consiste nel rivestire i semilavorati con alluminio ad elevato grado di purezza il quale, oltre ad avere una buona resistenza alla corrosione, esercita anche una azione elettrochimica difensiva. Infatti, in caso di attacco chimico, il rivestimento, che ha comportamento anodico, passa in soluzione, mentre la parte interna resistente viene protetta. Le caratteristiche meccaniche possono essere aumentate, entro certi limiti, mediante incrudimento³⁰. Stabilita la composizione di lega, l'altro fattore fondamentale che influenza le caratteristiche meccaniche e tecnologiche della lastra di alluminio, è costituito dai trattamenti termici e meccanici a cui essa viene sottoposta; in relazione a questo, le leghe di alluminio si dividono in due gruppi principali: leghe da tempra³¹ o da incrudimento strutturale, (serie 2000, 6000, 7000) e leghe da incrudimento per deformazione plastica (serie 1000, 3000, 5000 e 8000). L'incrudimento per deformazione plastica è determinato dalla modifica della struttura cristallina derivante da una deformazione plastica, essa si ottiene con la laminazione o la trafilatura, ma anche in fase di lavorazione con la piegatura, l'imbutitura, la svasatura o la martellatura. L'incrudimento comporta un aumento della resistenza

³⁰ L' incrudimento è un fenomeno metallurgico per cui un materiale metallico risulta rafforzato in seguito a una deformazione plastica a freddo. Spesso tale fenomeno è sfruttato in alcuni trattamenti (come la pallinatura) per migliorare le caratteristiche del materiale, come la durezza e la resistenza meccanica (l'effetto è trascurabile, invece, sul modulo di elasticità E).

³¹ Il trattamento di tempra in generale consiste nel brusco raffreddamento di un materiale dopo averlo portato a temperatura di austenitizzazione. Questo processo è molto comune per i metalli, ma è utilizzato ad esempio anche per il vetro.

meccanica, della durezza e una diminuzione dell'allungamento. La durezza provocata dall'incrudimento può essere eliminata o ridotta con il trattamento termico di ricottura³².

Per quanto riguarda il codice 5H24, il numero 5 indica un ottimo grado di rifinitura superficiale in una scala che va da 1 a 5, mentre l'H24 indica che l'incrudimento è avvenuto per lavorazione plastica, ovvero laminazione, e il grado di incrudimento del nastro laminato è superiore a quello desiderato per cui, dopo laminazione, il nastro viene parzialmente ricotto in modo da raggiungere il grado desiderato.

Una volta arrivata al dipartimento DICCA della Scuola Politecnica, la lastra non risultava perfettamente liscia ma presentava varie rigature a seguito delle operazioni di trasporto e altre cause accidentali. Per questo motivo è stata necessaria un'operazione di levigatura con carta abrasiva. Inizialmente abbiamo utilizzato la cartavetro con numero di grana P80 modo da poter eliminare completamente le rigature presenti sulla lastra e successivamente è stata utilizzata quella con numero di grana P400, quindi, grana molto fine per rendere la superficie più omogenea possibile. Nella figura sottostante si mostra la differenza tra prima e dopo la levigazione della lastra.



Fig. 3.1 – A sinistra la lastra con le rigature prima della levigazione, a destra la stessa lastra, come mostra il codice 5H24, dopo la levigatura con la cartavetro P400 e la sgrassatura.

Dopo questo processo di levigatura abbiamo proseguito con una rapida pulizia / sgrassatura con alcool per poter eliminare la sporcizia e la polvere creata dal processo di levigatura. Una volta compiuti questi due passaggi importanti la lastra era pronta per procedere con l'immersione nella vasca con l'acido cloridrico (HCl).

La vasca è una struttura metallica ricoperta con un materiale termoplastico resistente all'acido. Essa è stata fornita da Ecoimpianti Technologies³³. Le sue dimensioni sono leggermente superiori a quella della lastra e come si vede nella figura 3.2 la base tende ad

³² La ricottura di una lega metallica è un trattamento termico che consiste nel riscaldamento ad una temperatura superiore a quella di austenitizzazione seguito dalla permanenza di durata opportuna e da un lento raffreddamento solitamente in forno.

³³ La Ecoimpianti Technologies è specializzata nella costruzione e montaggio di impianti industriali chimici completi sia in Italia che all'estero.

allargarsi per conferire più stabilità alla struttura. Inoltre, nella parte bassa è presente una valvola attraverso la quale sarà possibile effettuare lo scarico dell'acido.

La soluzione acida invece ci è stato fornito dalla Zetalab³⁴, e dalle analisi risulta una soluzione al 10% così come era stata richiesta. Queste analisi di verifica sono state fatte per non compromettere la prova e sono scaturite dalla difficoltà del fornitore di fornirci una quantità pari a 200 litri di soluzione nei tempi stabiliti.



Fig. 3.2 – La figura mostra la vasca che è stata utilizzata e le venti taniche di acido da 10 litri ciascuna posizionate sul bancale

L'acido cloridrico è un acido minerale forte che si ionizza in una soluzione acquosa ed è uno dei liquidi più corrosivi esistenti. Si presenta incolore e dall'odore e dall'azione irritante. Spesso la soluzione al 10% prende il nome di acido muriatico.

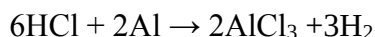
Prima di procedere con il riempimento della vasca con la soluzione acida, essa è stata posizionata in modo perfettamente orizzontale attraverso l'utilizzo di una classica livella a bolla. Per sollevare la lastra da terra e calarla nella vasca è stata utilizzata una gru a bandiera a muro con capacità massima di 500 kg.



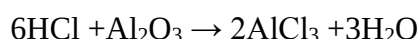
Fig. 3.3- A sinistra la gru utilizzata per il sollevamento della lastra, a destra l'utilizzo della livella e del carrello sollevatore per posizionare la vasca

Una volta immersa la lastra nella soluzione acida la relazione che si instaura è la seguente:

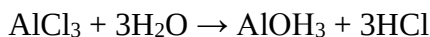
³⁴ Zetalab si occupa della vendita di strumenti e sostanze per centri di ricerca, laboratori scientifici e università



Dai due reagenti iniziali si ottengono come prodotti il cloruro di alluminio che è un sale più idrogeno. Quest'ultimo si dovrebbe liberare nella soluzione acquosa sotto forma di bollicine. Inizialmente questo processo non avviene poiché alle molecole di alluminio che costituiscono la superficie della lastra si lega l'ossigeno presente in atmosfera formando uno strato sottilissimo di ossido di alluminio (Al_2O_3). Lo strato superficiale protegge il metallo sottostante dalla corrosione dovuta ai diversi agenti esterni. La prima reazione che si instaura quindi, appena calata la lastra è la seguente:



A sinistra abbiamo il cloruro di idrogeno e l'ossido di alluminio. Come prodotto si ottiene sempre il cloruro di alluminio ma al posto dell'idrogeno si crea acqua dovuto alla presenza dell'ossigeno nei reagenti. Questo è il motivo per cui inizialmente non si vede la liberazione di bollicine di gas sulla superficie libera della soluzione. La quantità in massa di acqua che si forma è talmente limitata da non modificare minimamente la concentrazione della soluzione acida. Man mano che l'ossido di alluminio si consuma inizia ad instaurarsi la reazione tra l'alluminio puro e l'acido. Questo lo possiamo capire dalle prime bollicine di idrogeno che salgono sulla superficie per poi osservare un costante aumento di gas. Il cloruro di alluminio che si forma dalle due reazioni si scioglie nella soluzione, e se la quantità di questo sale fosse alta la soluzione assumerebbe un colore giallastro. Contemporaneamente si ha anche produzione di idrossido insolubile secondo la reazione:



Questa polvere di colore scuro va a depositarsi parzialmente sulla superficie della lastra conferendole un colorito grigio opaco, come sarà mostrato nelle figure successive. Dopo 60 minuti, la lastra è stata tirata fuori facendo attenzione ai colpi accidentali per non rovinare la superficie che si è venuta a creare e successivamente è stata lavata con acqua per rimuovere i residui di soluzione acida.



Fig. 3.4 – A sinistra il momento del sollevamento, e a destra il lavaggio della lastra. La vasca viene svuotata attraverso la sua valvola di scarico e l'acido esausto reinserito nelle taniche e stoccato in attesa di ritiro e smaltimento dalla ditta autorizzata.

Dalla lastra è stata asportata una piccola sezione nella parte superiore di essa per eseguire successivamente le prove di rugosità e da essa si ricaveranno anche i dischetti per le prove reometriche.

Ricapitolando, la sequenza delle operazioni eseguite per la creazione del substrato della LIS sono stati i seguenti:

- Riempimento della vasca con la soluzione
- Levigatura e sgrassatura della lastra
- Sollevamento della lastra è calata nella vasca
- Trascorsi 60 minuti, sollevamento della lastra e lavaggio
- Rimozione dell'acido
- Misure di rugosità e test al reometro



Fig. 3.5 – Immagini relative alle reazioni chimiche che avvengono durante la corrosione. A sinistra la lastra è stata appena calata nella vasca e la reazione che sta avendo luogo è quella tra l'ossido di alluminio e il cloruro di idrogeno, infatti non sono presenti bollicine di idrogeno sulla superficie libera poiché come prodotto oltre al cloruro di alluminio si ottiene acqua. Nell'immagine a destra la reazione che sta avvenendo è quella tra l'alluminio e il cloruro di idrogeno. Osservando la superficie, sembra che la soluzione stia "bollendo", in realtà, questo effetto è dovuto alla risalita dell'idrogeno (H_2 gas) che si è formato dalla reazione dei due reagenti.

3.2. Analisi e tecniche di misura

Un passaggio che abbiamo ritenuto importante prima di procedere con le prove nella vasca navale dell'Università di Napoli, è fare un confronto con i dischetti attaccati chimicamente in laboratorio e impregnati con olio. Per fare questo confronto è necessario fare con la nostra superficie le stesse analisi e prove che sono state fatte con i dischetti, e paragonare i risultati. Ovviamente affinché i risultati siano paragonabili le analisi che si faranno dovranno essere eseguite con le stesse modalità con cui sono state eseguite nei dischetti da laboratorio nel 2016. Questi dischetti le cui dimensioni sono 50 millimetri di diametro e 2 millimetri di spessore, sono stati ricavati da un ritaglio di alluminio, anche questo serie mille, lavorato al tornio. Dalla nostra lastra corrosa in vasca è stato asportato un rettangolo da cui sono stati ricavati i dischetti, anche in questo caso con lavorazione al tornio.

Il primo confronto riguarda le analisi al microscopio elettronico a scansione. Nelle figure 3.6 si mostrano le topografie superficiali che si sono create dall'attacco chimico. Le immagini sono state ricavate ad una tensione di 15 kV e alla pressione di 1 Pa.

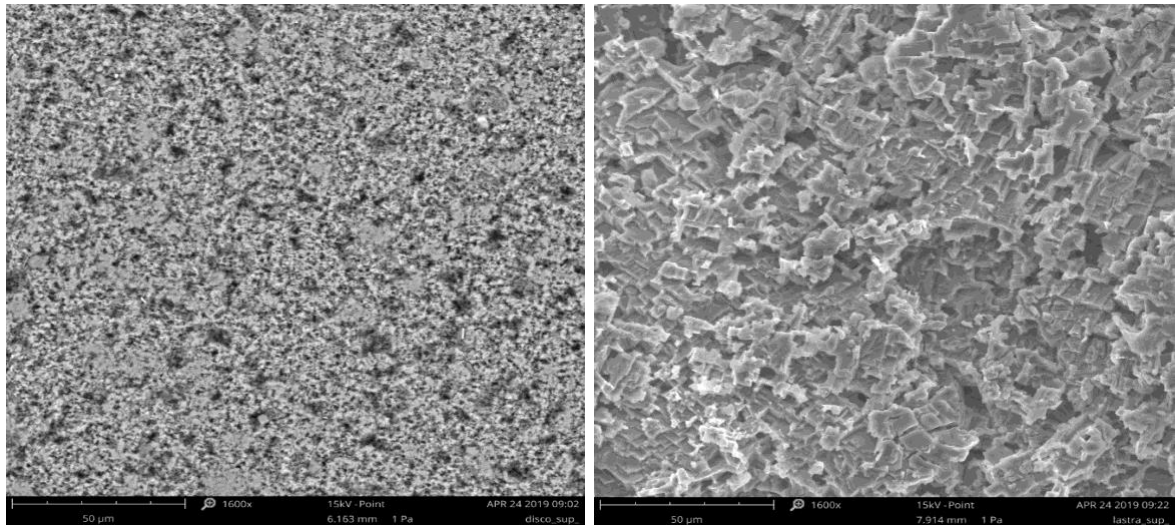


Fig. 3.6 – Immagini SEM 1600 x – A sinistra è rappresentata la superficie di uno dei dischetti corrosi in laboratorio nel 2016, a destra invece è la superficie ricavata dalla lastra corrosa per 60 min. nella vasca.

La figura 3.7 mostra le sezioni a seguito dell'immersione in resina epossidica. Particolare interesse suscita la presenza microcavità in cui può andare ad accumularsi l'impregnante utilizzato. Da un primo confronto visivo si può dire che la superficie della lastra che si è creata presenta delle microstrutture che sono ben definite e si distinguono meglio, con lo stesso ingrandimento, rispetto ai dischetti

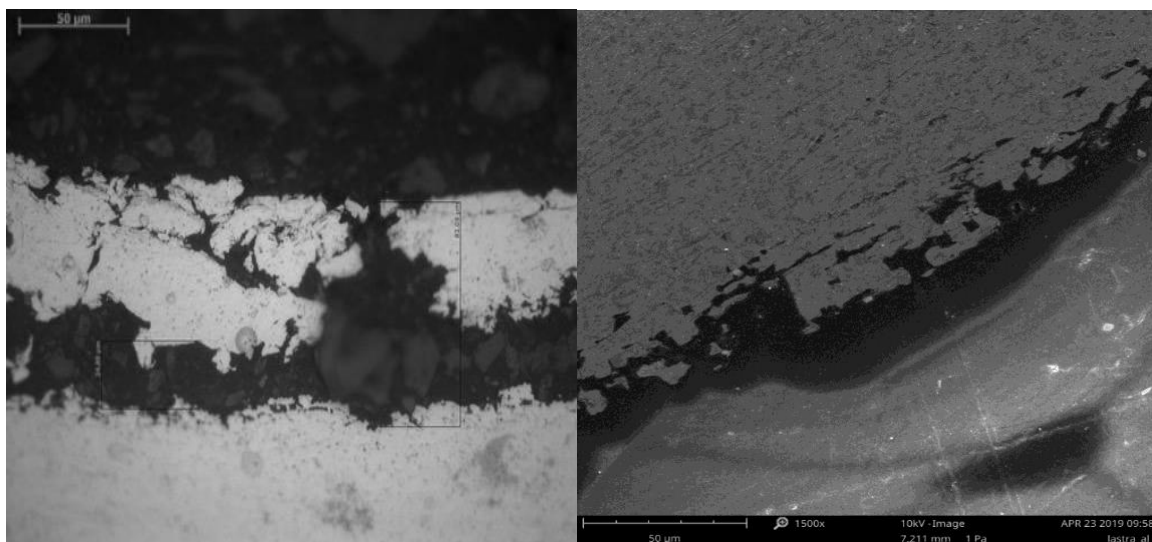


Fig. 3.7 – Immagini SEM – A sinistra sezione trasversale del campione dal laboratorio 500 x, a destra sezione trasversale della nostra superficie ricavata dalla lastra 1500 x.

Il passo successivo è ricavare le LIS dal substrato di alluminio. Per questo abbiamo utilizzato come lubrificante olio di vaselina. Con l'aiuto di un pennello abbiamo cosperso la superficie con il lubrificante e poi lasciato riposare, affinché l'olio in eccesso scivoli via per gravità. Questo passaggio è stato ripetuto più volte per assicurarci che tutte le cavità siano impregnate con il lubrificante. Le LIS ottenute sono state osservate al microscopio ottico osservando la formazione di un reticolo di olio che va a riempire le zone più basse della superficie.

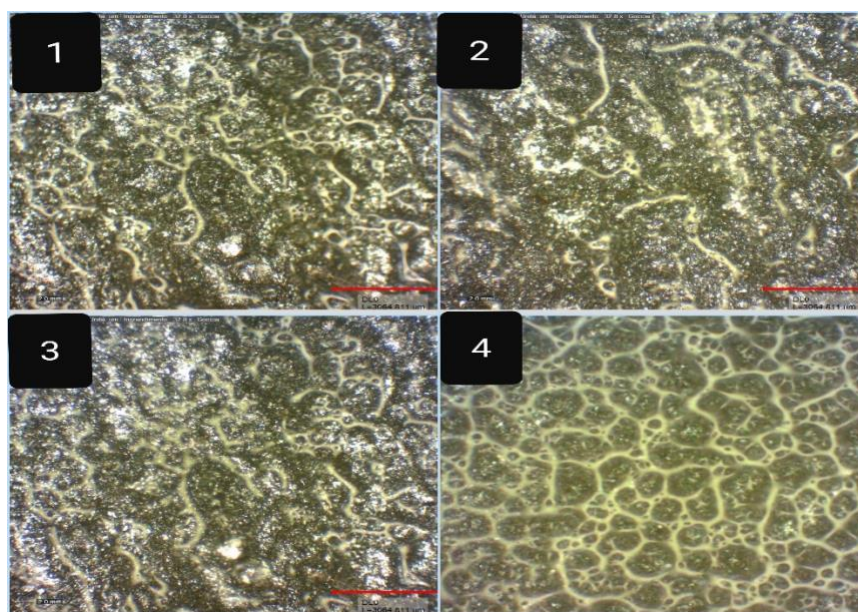


Fig. 3.7 – La figura mostra come si presenta la superficie LIS, con il substrato ricavato dalla lastra, al microscopio ottico. La quarta immagine della composizione invece è la LIS con il substrato creato in laboratorio.

Una volta creata la LIS è stato misurato l'angolo di tilt. Riprendendo la definizione di quest'angolo, descritta precedentemente, esso è legato all'isteresi dell'angolo di contatto tramite l'equazione (2.8) riportato nuovamente in seguito, in cui la parte sinistra dell'equazione rappresenta il contributo della forza di gravità mentre quella di destra rappresenta quello legato alla tensione superficiale.

$$\frac{mg \sin \beta_{slide}}{w} = \sigma(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (3.1)$$

Dal momento che l'isteresi è direttamente proporzionale all'angolo di tilt, minimizzare l'isteresi, a parità di altri parametri, significa ottenere una fuga del liquido a inclinazioni molto basse e quindi un coefficiente di attrito minore.

Per ottenere la misura dell'angolo di tilt abbiamo adottato una procedura che consisteva nell'avere un riferimento fisso orizzontale sullo sfondo e una sbarra verticale solidale con un piano inclinabile. Tutto lo schema è rappresentato nella Figura 3.9

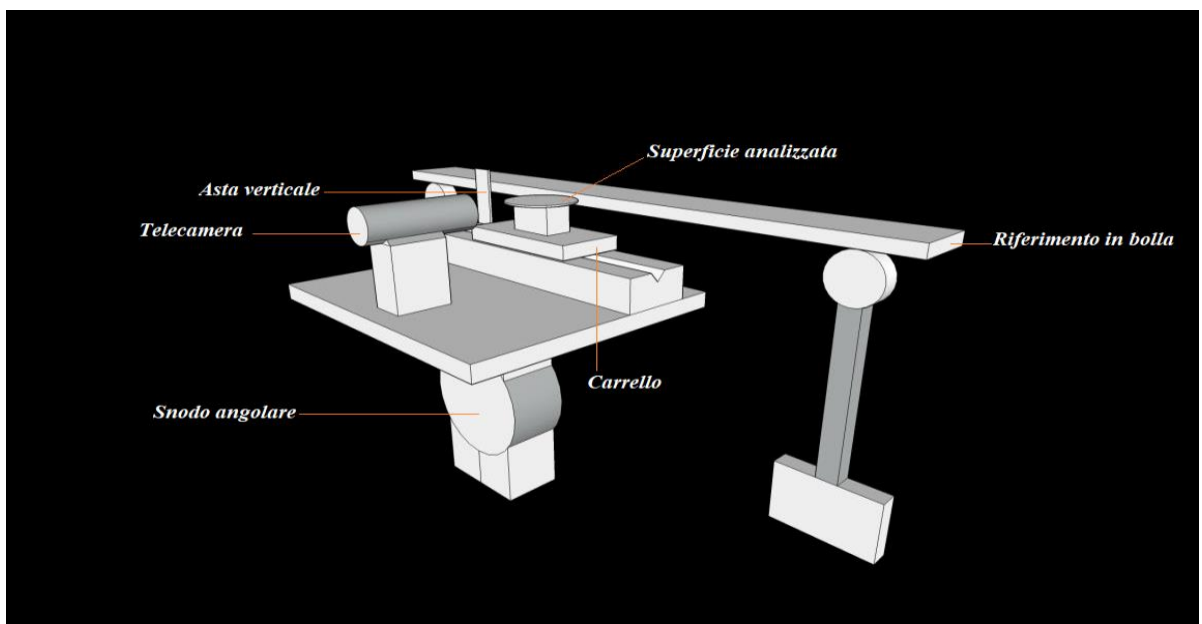


Fig. 3.9 – Schema dell'apparecchiatura utilizzata. Lo snodo angolare consente al piano sovrastante di essere inclinato di un angolo a piacere, il carrello permette di scegliere se inquadrare il campione o l'asta verticale per la misura dell'angolo.

Mediante l'inquadratura con la telecamera Dynoscope si fissa un angolo di riferimento ad inclinazione nulla, misurata con l'ausilio di due livelle teoriche. L'angolo zero si ottiene direttamente dall'immagine, costruendo con l'utilizzo di un software due rette parallele rispettivamente al riferimento fisso orizzontale e alla sbarra verticale e misurando l'angolo formatosi. Le cifre significative fornite dal software sono 3, ma considerando le imprecisioni di allineamento, che viene effettuato manualmente, è significativa solo la prima di esse, in quanto risulta l'unica replicabile.

I test sono stati fatti sia in direzione trasversale sia longitudinale (lungo le linee di laminazione). L'angolo di scorrimento minimo è di circa 10-12 gradi per entrambe le direzioni, leggermente più alto per la direzione trasversale.

Per gli angoli di quindici e trenta gradi è stato ripreso dalla telecamera lo scorrimento della goccia d'acqua sia in direzione trasversale che longitudinale. In seguito, saranno riportati alcuni fotogrammi delle riprese video. La velocità di scorrimento è più elevata lungo la direzione longitudinale rispetto a quella trasversale. Questo lo si apprezza per un angolo di 15 gradi mentre per l'angolo di 30 gradi la differenza è quasi trascurabile.

La goccia d'acqua ci mette circa 14 secondi per attraversare l'inquadratura della telecamera quando essa scorre in direzione ortogonale alle linee di laminazione. In riferimento alla Figura 3.10 la goccia compare sulla destra del fotogramma 1 al quarto secondo del video, al tredicesimo secondo ha percorso metà dell'inquadratura e al diciottesimo secondo si vede che scompare sulla sinistra nel fotogramma 3.

Per quanto riguarda la direzione longitudinale, figura 3.11, la goccia ci mette poco più di 6 secondi per attraversare il campo visivo. All'inizio del video si vede la comparsa di metà della goccia, dopo 3 secondi essa si trova a metà percorso, e scompare quasi del tutto tra il sesto e il settimo secondo.



Fig. 3.10 – Fotogrammi della velocità di scorrimento in direzione trasversale



Fig. 3.11 – Fotogrammi della velocità di scorrimento in direzione longitudinale

I dati di angolo di tilt sono paragonabili a quelli dei campioni di laboratorio anche se un po' più elevati e con una velocità un po' più bassa, quindi ci si aspetta che l'efficienza della nostra LIS sia anch'essa un po' più bassa.

Per una superficie di quindici gradi su lastra non trattata la goccia non scorre, inizia a muoversi oltre i quarantacinque gradi, quindi ben al di sopra della nostra superficie.

3.3. Prove reometriche

Tra tutte le analisi preliminari sulla LIS, quelle di maggior interesse sono le prove al reometro.

Nelle nostre esperienze abbiamo utilizzato il reometro Physica Anton Paar MCR 301, (l'apparato è schematizzato nella Figura 3.12). Il sistema è realizzato in modo da ridurre al minimo il numero delle variabili indipendenti che influenzano le misurazioni di coppia. Esso monta un motore sincrono con un encoder incrementale ad alta risoluzione ottica ($< 1 \mu\text{rad}$), cuscinetti ad aria compressa alimentati mediante apposito compressore ad una pressione pari a 5 bar, che minimizzano l'attrito della coppia cinematica e un tachimetro per misurare la velocità di rotazione. Tutto il sistema propulsivo viene montato su giunti flessibili, così da eliminare le vibrazioni causate dalla rotazione del rotore.

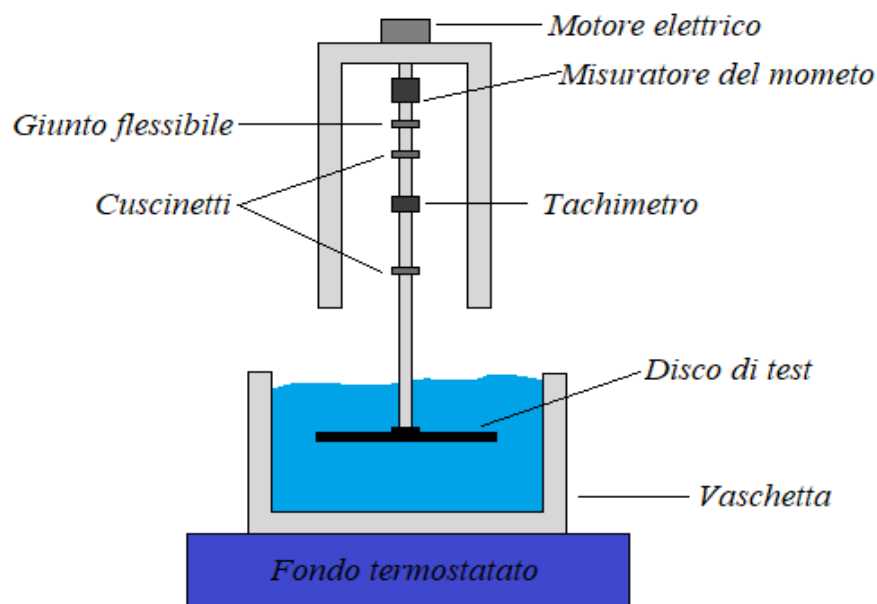


Fig. 3.12 - Rappresentazione schematica del sistema a disco rotante in totale immersione

La misura di coppia che si ottiene ha la risoluzione dello 0.1 nNm in un range di misure, che va da un fondo scala pari a $0.05 \mu\text{nNm}$ fino ad un valore massimo di 200 mNm . Il reometro può funzionare con velocità di rotazione continua che varia tra i 10^{-7} rpm e 3000 rpm e in oscillazione rotazionale con frequenza tra i 10^{-5} e 100 Hz e con una risoluzione dello $0.01 \mu\text{rad}$. L'azionamento del motore elettrico sfrutta un apparato che opera in retroazione, e, grazie a sensori e centralina elettronica, consente di attuare un controllo sulle variabili meccaniche. Per ridurre i momenti dinamici che si accentuano ad alte velocità di rotazione, il rotore è stato progettato e realizzato con tolleranze molto fini, per garantire che la struttura sia giroscopica, e in seguito è stato sottoposto a processo di equilibratura statica e dinamica. Possono inoltre essere misurate le forze normali agenti sull'asse in un range di misure tra lo 0.01 N e i 50 N con una risoluzione dei 2 mN . L'apparato monta anche un termostato con un sistema a Peltier in modo da garantire una termoregolazione in un ventaglio di temperature che va dai -40 ai $200 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocità di riscaldamento massima di 60 K/min .

e una velocità di raffreddamento massima di 50 K/min [41]. Per poter interagire con il reometro, si ha in dotazione il programma Rheoplus, sviluppato dalla casa produttrice; esso ci permette di settare a pc le modalità di prova ed ottenere i dati oggetto delle misurazioni anche in tempo reale, grazie all'interfaccia grafica. In particolare, i dati per noi più rilevanti sono stati i grafici della coppia in funzione della velocità angolare.

Come fluido per le prove è stato impiegato acqua comune. Per poter effettuare l'immersione si è utilizzato una vaschetta di forma rettangolare avente dimensioni 19 cm di larghezza, 33 cm di lunghezza e 19 di altezza, dimensioni dettate dallo spazio massimo disponibile tra la colonna di supporto del reometro e il piano di misura. Si è pertanto, scelto di adottare il contenitore più ampio possibile entro quei limiti in modo da aumentare la massa d'acqua e ridurre al massimo gli effetti del confinamento del fluido in uno spazio finito, tra cui l'interazione del flusso, in direzione radiale uscente, con le pareti. Durante le prove si è riempita la vaschetta con un volume indicativo di 9,5 L.

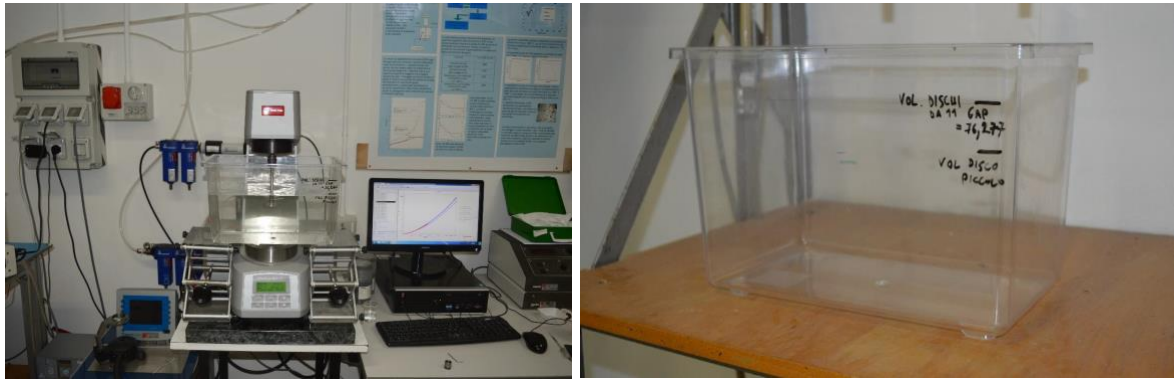


Fig. 3.13 – Reometro Physica Anton Paar MCR 301 e vaschetta utilizzati in laboratorio per misurare la coppia necessaria a far giare il dischetto immerso in acqua ad una velocità stabilita dalla legge oraria adottata.

Per condurre le prove si è adottato una rampa lineare (quindi operando in regime di accelerazione costante) con velocità di rotazione del rotore crescente da 0 a 3000 rpm in 300 secondi. La legge oraria che si è adottata consente di avere un range molto ampio di variazione del numero di Reynolds associato al moto fluido e di osservare il modo in cui si modifica il momento all'aumentare della velocità di rotazione in modo continuo. La variabile misurata e acquisita è la coppia resistente, pari esattamente alla coppia torcente necessaria per mantenere il rotore in rotazione alla velocità desiderata grazie al controllo attuato dalla centralina; la macchina fornisce un valore medio di momento per ogni giro compiuto, dopo aver effettuato un campionamento multiplo, in modo che ci sia una riduzione degli effetti che contribuiscono al rumore di fondo.

Per l'elaborazione dei dati si è però scelto di adimensionalizzare la coppia introducendo un coefficiente di momento C_M , di cui è riportata l'equazione.

$$C_M = \frac{2M}{\frac{1}{2}\rho\omega^2 R^2} \quad (3.2)$$

Dove:

R è il raggio del disco

ρ è la densità dell'acqua

ω è la velocità di rotazione angolare

Il fattore 2 al numeratore è dovuto al contributo di entrambe le superfici del disco superiore e inferiore; è trascurato il contributo della superficie laterale³⁵.

Anziché la velocità angolare ω si è preferito utilizzare il numero di Reynolds (Re) come parametro, secondo la relazione:

$$Re = \frac{\omega R^2}{\nu} \quad (3.3)$$

con ν la viscosità cinematica dell'acqua e R il raggio del rotore [42].

Come inconveniente presentato da questa struttura va ricordato il contenitore in cui è alloggiato il fluido: l'interazione tra disco, fluido e recipiente potrebbe causare delle incertezze in merito alla misura delle varie grandezze (tra cui la velocità di rotazione) a causa dell'instaurarsi dei cosiddetti effetti di bordo; questi ultimi, sempre presenti, possono tuttavia essere limitati con l'adozione di un recipiente molto grande (assimilabile a un fluido libero, senza restrizioni).

Le prove sono state eseguite nella configurazione piatto - piatto. Per la riproducibilità dei dati ogni prova è stata eseguita più volte ed è stato calcolato il valore medio della variabile. Risulta fondamentale un perfetto allineamento del disco con il rotore poiché se ciò non avvenisse si avrebbe una valutazione non corretta della coppia motrice dovuta alla diversa velocità rotazionale periferica del disco. Per realizzare la configurazione è stata cosparsa la sostanza fissante, silicone, e appoggiato il disco sopra di esso. Il tutto è stato montato sul reometro e il rotore è stato abbassato fino a toccare la base di acciaio per poi comprimere il disco, facendo uscire il fissante in eccesso. Questo metodo di realizzazione consente di ovviare alla maggior parte dei problemi di allineamento orizzontale, evitando così gli sfasamenti rotazionali in quanto, essendo il fissante un gel viscoso, durante la fase di compressione, va a riempire le disuniformità presenti tra disco e rotore.

Durante la corrosione della superficie, l'intera lastra è stata immersa nell'acido senza tagliare una porzione da utilizzare come riferimento, e per costruire quest'ultimo sono stati levigati i dischetti corrosi e utilizzati come riferimento "bianco".

Le prove al reometro sono state eseguite con i seguenti dischetti:

- Lastra Al levigato: corrisponde al dischetto corrosivo e successivamente levigato con la carta vetro utilizzato come riferimento bianco.
- Lastra Al no olio: corrisponde al disco corrosivo ricavato dalla lastra (non LIS).
- Lastra Al LIS: il disco corrosivo della lastra serie 1000 impregnato con olio di vaselina.

³⁵ Il contributo della superficie laterale viene trascurato soltanto quando lo spessore del sistema rotante è limitato. Quando si ha la configurazione a due o tre strati, il contributo dello spessore diventa assai rilevante nella valutazione della coppia motrice. Perciò, per la costruzione dei grafici e per confrontare i risultati sono stati utilizzati i valori normalizzati delle variabili utilizzate.

I risultati sono stati elaborati con il foglio di calcolo Excel e diagrammati. Nel caso in cui il disco che si sta analizzando costituisce direttamente il rotore si sono utilizzati i dati così come ricavati dalle formule riportate in precedenza, altrimenti se la prova è stata svolta nella configurazione 2 layers³⁶, quindi la superficie in esame non costituisce direttamente il rotore ma è incollato ad esso, lo spessore totale della struttura rotante aumenta e la forza d'attrito del sistema diventa maggiore. In questo caso nell'elaborazione dei dati è stato utilizzato il coefficiente di momento normalizzato calcolato secondo la formula:

$$C_{Mnorm} = C_M - [(0.0917 * h)]C_M \quad (3.4)$$

dove h è lo spessore del dischetto e il coefficiente 0,0917 è stato calcolato in funzione del raggio e dello spessore dei dischetti [43].

Dal grafico in figura 3.14 si osserva che la superficie denominata “lastra Al no olio” presenta il coefficiente più elevato. Questo è dovuto al fatto che la rugosità della superficie è elevata, quindi lo strato limite che si va a creare è piuttosto spesso e di conseguenza siamo in presenza di un'elevata forza d'attrito.

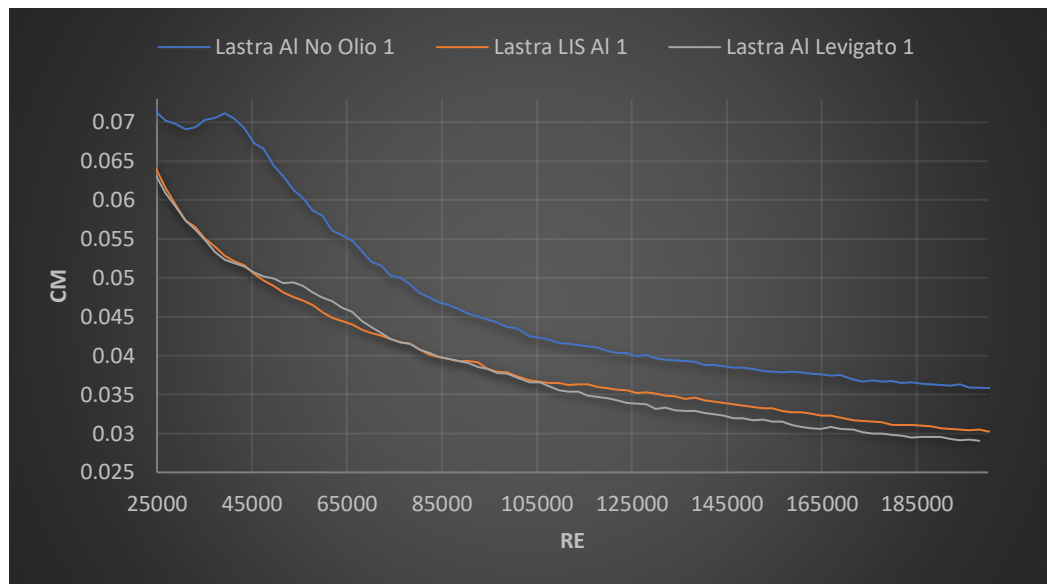


Fig. 3.14 – Grafico dei risultati delle prove reometriche della lastra serie mille

Per quanto riguarda la LIS, fino a $Re = 105000$ segue l'andamento del disco levigato (riferimento bianco), eccetto per un intervallo compreso tra i $45000 < Re < 70000$, dove presenta un coefficiente di momento inferiore del riferimento. Per $Re > 105000$ il C_M della LIS diventa maggiore. Un andamento simile riporta anche il secondo campione per $Re > 95000$ circa. Questo è dovuto al fatto che il riferimento creato da noi levigando il dischetto potrebbe aver eliminato gli errori di planarità e i bordi rialzati che si erano tenuti durante il lavoro al tornio per ricavare i dischetti stessi.

³⁶ Configurazione piatto - piatto a due strati.

Confrontando i dati reometrici della lastra serie 1000 con i dati dei dischetti da laboratorio analizzati nel 2016, a questo punto, come già ci si aspettava, la nostra LIS presenta il C_M più alto tra tutte le curve.

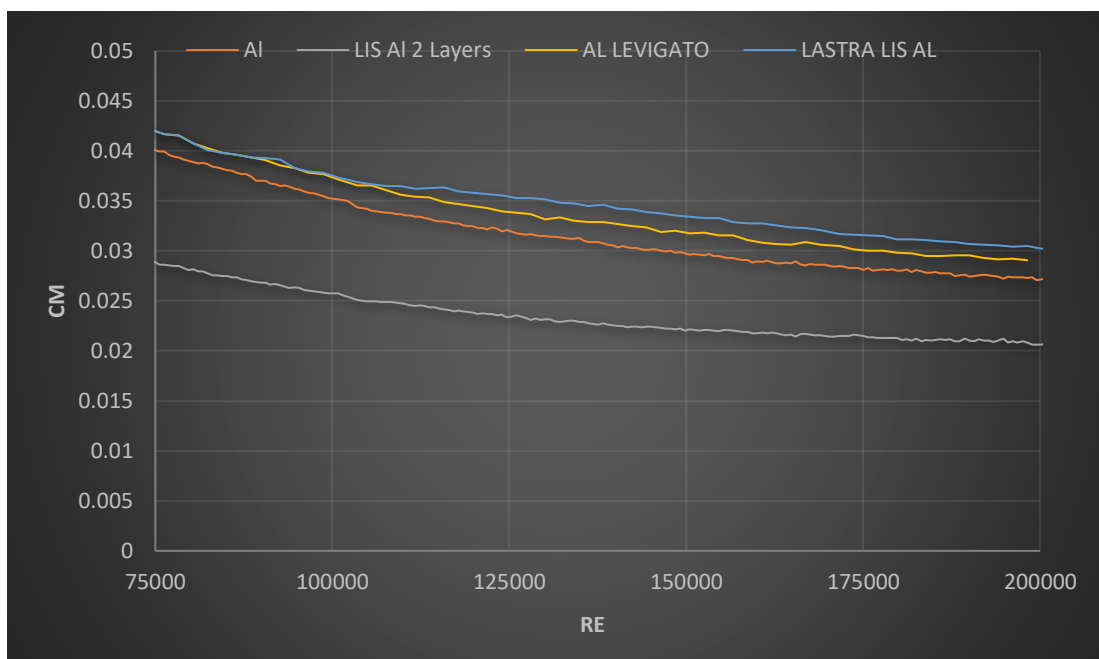


Fig. 3.15 – Rappresentazione dei dati reometrici della lastra serie mille con i campioni da laboratorio anno 2016

Un aspetto interessante risulta essere il fatto che tutte le curve dei risultati dei dischetti ricavati dalla lastra, stanno al di sopra del riferimento dell'anno 2016. Questo ci porta alla conclusione che questi risultati peggiori rispetto alle prove fatte negli anni precedenti fossero dovuti alla geometria dei dischetti ricavati dalla lastra per lavorazione al tornio; essi non hanno una geometria perfetta, presentano dei bordi rialzati e quindi non sono perfettamente lisci e planari. Sono leggermente piegati e non hanno uno spessore uniforme, infatti quando ruotano si crea un moto ondulatorio. Questi sono tutti fattori che fanno aumentare il coefficiente di momento. Il motivo per cui non si è riusciti ad ottenere una geometria perfetta è che quando è stata assottigliata la superficie non hanno potuto lavorare con estrema precisione per evitare di esercitare sforzi di compressione elevati sulla superficie schiacciando le creste create dalla corrosione.

Dai risultati non soddisfacenti ottenuti dalla lastra serie 1000 abbiamo deciso di eseguire un'altra prova al reometro con nuovi dischi di alluminio.

Oltre alla lastra che è stata trattata nella vasca abbiamo anche una lastra con le stesse sue dimensioni però serie 5000. Quest'ultima serve come riferimento per le prove che si condurranno nella vasca navale a Napoli. Da questa lastra è stato campionato un rettangolo e fresato, assottigliandolo a 2 mm, da cui sono stati ricavati i dischetti. Questi sono stati corrosi per un totale di 1 ora ad intervalli di 30, 45 e 60 minuti. Ad ogni intervallo la superficie è stata esaminata al SEM (figura 3.16) e solo dopo i 60 minuti di corrosione la superficie della serie 5000 risultata simile a quella della serie 1000 (figura 3.17).



Fig. 3.16 – Immagini al SEM della superficie serie 5000 dopo 30 min a sinistra e 45 min a destra.

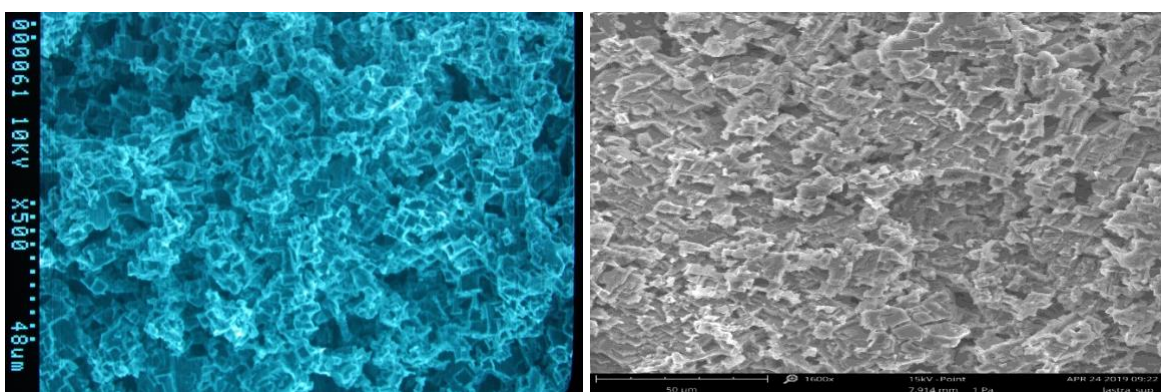


Fig. 3.17 – Immagini al SEM, confronto tra la superficie serie 5000 a sinistra e la superficie serie 1000 a destra. Entrambe sono state lasciate nell'acido per 60 min, e come si può osservare le superfici risultano simili.

Come dimostra il grafico nella figura 3.18, risultati ottenuti al reometro sono molto soddisfacenti.

Il riferimento 5000 ha riportato un C_M inferiore rispetto al riferimento del 2016.

La LIS 5000 però risulta leggermente superiore alla LIS serie 1000 da laboratorio.

È importante notare l'andamento delle curve al variare del numero di Reynolds. Per Re prossimi a 75000 le due curve della serie 5000 risultano molto vicine tra loro e all'aumentare del numero di Re le due curve tendono ad allontanarsi. La curva blu (LIS 5000) mantiene un andamento abbastanza uniforme e quasi sempre equidistante dalla curva grigia (LIS lab serie 1000). La curva verde (Ref 5000) invece tende sempre ad andare verso l'alto fino ad arrivare ad assumere valori superiori alla curva arancione (riferimento dischetti da laboratorio).

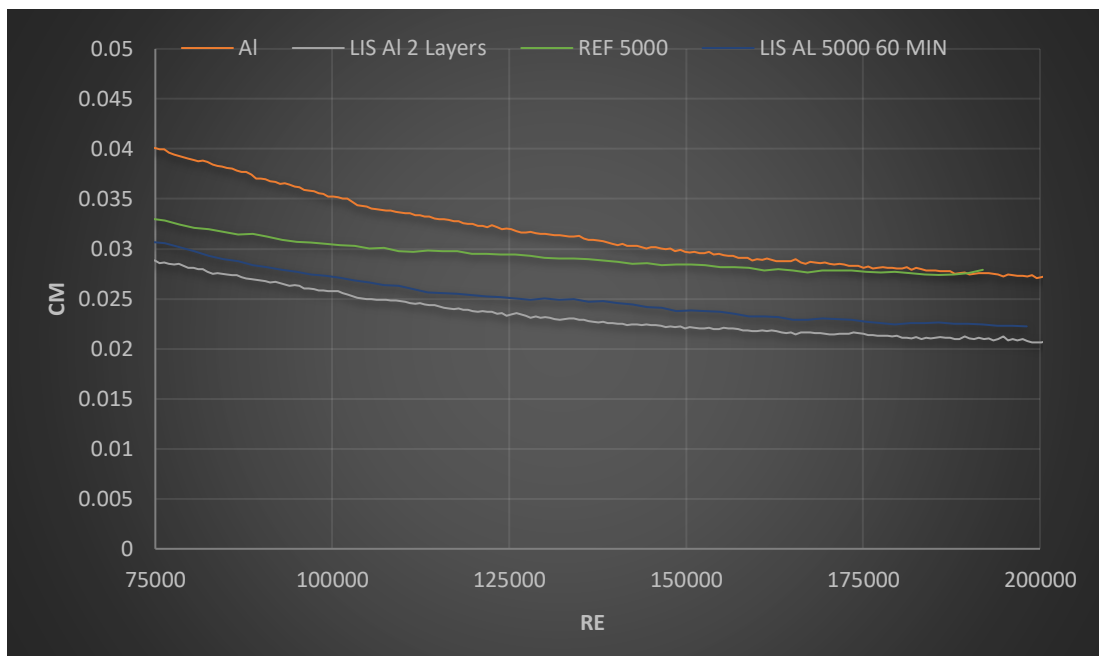


Fig. 3.18 – Rappresentazione dei dati reometrici della lastra serie 5000 con i discetti da laboratorio anno 2016 (serie mille)

Un altro elemento utile nell'elaborazione dei dati è il calcolo dell'efficienza in forma percentuale. Essa viene calcolata secondo la formula:

$$\eta = \frac{C_{M ref} - C_{M LIS}}{C_{M ref}} * 100 \quad (3.5)$$

Questo elemento che è stato diagrammato successivamente per tutti e tre i casi (figura 3.19) spiega meglio anche lo scopo di questo lavoro, nel senso che mostra in maniera piuttosto chiara, dal punto di vista della riduzione di attrito, il beneficio di una superficie LIS rispetto ad una superficie normale a parità di caratteristiche geometriche del materiale. Nella figura 3.19 vengono rappresentate le curve dell'efficienza in forma percentuale al variare del numero di Reynolds. La curva arancione rappresenta l'efficienza della LIS ricavata dalla serie 1000. Questa curva è stata calcolata rispetto alla superficie corrosa e non rispetto ad un riferimento "bianco" come sono state calcolate le altre due curve. Per questo motivo tale curva raggiunge valori anche superiori al 25%. Dato che questa curva non può essere paragonata con le altre, ci focalizzeremo sull'andamento delle curve blu e grigia.

Per $Re < 11000$ i dischi trattati in laboratorio nel 2016 presentano un'efficienza maggiore rispetto ai dischi della serie 5000. Questo è dovuto al fatto che la coppia motrice necessaria per mantenere in rotazione alla stessa velocità, quindi allo stesso numero di Reynolds, prima il riferimento e poi la corrispettiva superficie LIS, ha avuto un abbassamento maggiore nei dischetti del 2016 piuttosto che in quelli della serie 5000. In effetti questo è ben visibile

anche nella figura 3.18 dove la distanza tra la curva arancione e quella grigia è quasi il triplo della distanza tra la curva verde e quella blu. Questa differenza di distanza diminuisce sempre di più fino a quando superato $Re = 11000$ dove le efficienze diventano uguali (infatti nell'intorno di quel punto le curve si incrociano più volte), fino a che quella della LIS 5000 diventa maggiore dell'altra.

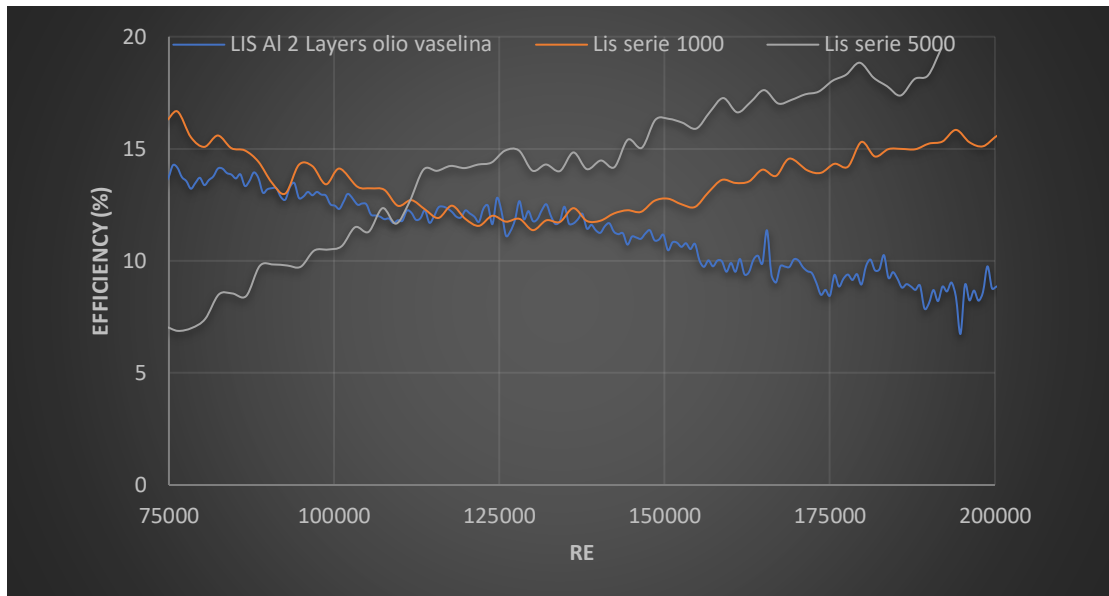


Fig. 3.19 – Grafico delle varie efficienze in forma percentuale al variare del numero di Reynolds.

L'efficienza della LIS serie 5000 ha una pendenza sempre crescente, ciò significa che al crescere del numero di Reynolds la distanza tra $C_M(Ref\ 5000)$ e $C_M(LIS\ 5000)$ è aumentata. Infatti, questo è visibile nell'andamento delle due curve in figura 3.18.

4. Risultati e Conclusioni

In questo ultimo capitolo della tesi verranno riassunti tutti i risultati ottenuti facendo le varie prove e confronti, risultati che sono discussi anche nel capitolo precedente durante la spiegazione delle modalità con cui sono eseguite le prove. Inoltre, ci sarà qualche riga dedicata alla conclusione che ci hanno portati questi risultati, tenendo presente che in questa relazione è discussa soltanto la prima parte dell'esperimento, in quando la prova in vasca navale non ha ancora avuto luogo. È durante l'esecuzione di questa seconda parte di prova programmata per ottobre 2019 che si otterranno i risultati di maggiore interesse poiché si tratta di una prova i cui materiali in esame hanno le dimensioni molto maggiori e rappresentano meglio la situazione reale rispetto a provini da laboratorio le cui dimensioni sono di pochi centimetri.

4.1. Risultati delle prove

La lastra è stata lasciata nell'acido per un'ora e non per 30 minuti come era stato inizialmente programmato. Passati i primi 30 minuti la lastra è stata tirata fuori dalla vasca ma non risultava visivamente intaccata, perciò è stata immersa altri 15 minuti e poi successivi 15 minuti per un totale di un'ora. Trascorso questo tempo di attacco chimico, sulla superficie risultano evidenti le microstrutture che si sono formate ed è paragonabile con i dischetti corrosi in laboratorio nel 2016. Il profilo che si è formato è ben visibile nella fig. 3.7 ed è caratterizzato dalla presenza di serbatoi dove si accumulerà l'impregnante utilizzato per la LIS.

Durante la valutazione dell'angolo di tilt si è visto che l'angolo di scorrimento minimo è di circa 10 – 12 gradi sia nella direzione longitudinale che trasversale. Anche la velocità di scorrimento è paragonabile con quelli dei provini da laboratorio anche se leggermente superiore.

Dalle prove al reometro si sono ottenuti dei risultati che mostrano la presenza di un forte attrito tra rotore e acqua, infatti la LIS ha riportato il coefficiente di momento più alto tra tutte le altre curve con cui è stata messa al confronto.

Visti i risultati non soddisfacenti della serie 1000 legati all'imperfetta planarità dei provini realizzati e alla presenza di bordi sporgenti laterali sul perimetro dei dischetti di prova, le prove al reometro sono state ripetute con la serie 5000, prestando attenzione alla realizzazione dei provini, e qui la LIS ha riportato un coefficiente di momento molto basso.

4.2. Conclusioni

I dati ottenuti dalle prove al reometro sono in disaccordo con i dati ottenuti durante la misurazione dell'angolo di tilt e dalle osservazioni al microscopio. In realtà le misure che ci ha fornito il software non sono sbagliate; esse sottolineano la presenza di una forza d'attrito maggiore rispetto alla LIS ottenuta in laboratorio nel 2016. Questa forza di attrito presente durante la rotazione è dovuta al fatto che la geometria dei dischetti non è perfettamente precisa e regolare. Sono presenti dei bordi rialzati che si sentono anche al tatto, i dischi non sono perfettamente planari ma sono leggermente piegati e inoltre lo spessore non è del tutto uniforme. Il motivo per cui non si è riusciti ad ottenere la geometria perfetta è dovuto al fatto che per ricavare i dischi si è lavorato su una superficie già trattata con l'acido e quindi molto sensibile agli sforzi di compressione. Per questo motivo durante la lavorazione al tornio non si è potuto applicare una forza di compressione necessaria da assicurare che il pezzo non si muovesse durante la lavorazione, ma la forza applicata ha assicurato una superficie non rovinata.

Per quanto riguarda l'angolo di tilt, e la velocità di scorrimento, i valori sono prossimi a quelli dei dischetti del 2016.

Come mostra il grafico nella figura 3.19 l'efficienza che hanno riportato questi campioni negli anni precedenti sono del circa 16% e visto come si muove la goccia e la velocità con cui essa scorre riteniamo che l'efficienza della nostra superficie LIS possa essere leggermente inferiore al 16% ma comunque sempre apprezzabile. Non abbiamo potuto calcolare l'efficienza della nostra superficie poiché il campione è stato tagliato una volta avvenuto il trattamento chimico, e non prima per non creare punti sensibili nella superficie; perciò non avevamo un riferimento bianco dai cui poter calcolare il rendimento.

Basandosi soprattutto nelle prove del calcolo degli angoli e visto gli ottimi risultati ottenuti al reometro con la serie 5000 si è deciso di effettuare comunque le prove macroscopiche presso la vasca navale dell'Università di Napoli.

5. Bibliografia

- [1] Buhaug, Ø.; Corbett, J. J.; Endresen, O.; Eyring, V.; Faber, J.; Hanayama, S.; Lee, D.; Lindstad, H.; Mjelde, A.; Palsson, C. Second International Maritime Organization Green House Gases Study 2009; International Maritime Organization: London, 2009
- [2] M. Eshrati, A. R. Al-Hashmi, M. Ranjbaran, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, A. Al-Ajmi and A. Abubakar. Prediction of water - soluble polymer drag reduction performance in multiphase flow using fuzzy logic technique. *Int'l Journal of Advances in Chemical Engg., & Biological Sciences (IJACEBS)* 3, pp 46-53, Issue 1 2016
- [3] H. Ollivier, Recherches sur la capillarité, *J. Phys. Theor. Appl.* 6, pp.757-782. 1907
- [4] H. Ollivier, Expériences de Capillarité, Société Française de Physique, pp. 53*-55* 1907
- [5] J. J. Bikerman, in *Surface Chemistry*, 2nd edn, Academic Press, New York, 1958, pp. 353, 362–364.
- [6] W. H. Coghill and C. O. Anderson, U. S. Bur. Mines Tech. Pap. 262, 47 1923
- [7] N. K. Adam, *Physics and Chemistry of Surfaces*, Clarendon Press, Oxford, p 180–181, 1930.
- [8] N. K. Adam, *Physics and Chemistry of Surfaces*, 3rd edn, Humphrey Milford, Oxford University Press, London, p. 186-188, 1941.
- [9] N. K. Adam, Principles of Water-Repellency, in *Water-Proofing and Water-Repellency*, ed. J. L. Moilliet, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1963, p. 17.
- [10] Lee, C.; Choi, C.-H.; Kim, C.-J. Structured Surfaces for a Giant Liquid Slip. *Phys. Rev. Lett.*, 101 2008.
- [11] Lee, C.; Kim, C.-J. Maximizing the Giant Liquid Slip on Superhydrophobic Microstructures by Nanostructuring Their Sidewalls. *Langmuir*, 25, 12812–12818, 2009.
- [12] 14) Srinivasan, S.; Choi, W.; Park, K.-C.; Chhatre, S. S.; Cohen, R. E.; McKinley, G. H. Drag Reduction for Viscous Laminar Flow on Spray-Coated Non-Wetting Surfaces. *Soft Matter*, 9, 5691–5702, 2013
- [13] T. Young. An essay on the cohesion of fluids. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 95:65-87, 1805.
- [14] R.N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industr. and Eng. Chemistry*, 28(8):988-994, 1936.
- [15] A.B.D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 40:546-551, 1944.
- [16] Jae Bong Lee, Hyuk Rok Gwon, Seong Hyuk Lee and Minhaeng Cho. Wetting Transition Characteristics on Microstructured Hydrophobic Surfaces. *Materials Transactions*, 51, No. 9 pp. 1709 to 1711, 2010

- [17] Lasse Makkonen, A thermodynamic model of contact angle hysteresis, *The Journal of chemical physics*, 147 issue 6, 064703-7, 2017
- [18] Eral, H. B., D. J. C. M. 't Mannetje, and J. M. Oh. "Contact Angle Hysteresis: a Review of Fundamentals and Applications." *Colloid Polym Sci* 291, no. 2, 247–260, 2013.
- [19] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh and K. Tsujii, *Langmuir*, 12, 2125, 1996
- [20] K. K. S. Lau, J. Bico, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, G. H. McKinley and K. K. Gleason, *Nano Lett.*, 3, 1701, 2003.
- [21] H. Tavana, A. Amirfazli and A. W. Neumann, *Langmuir*, 22, 5556, 2006.
- [22] L. Jiang, L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, and D. Zhu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41, 1221, 2002,
- [23] H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci and O. Mert, *Science*, 299, 1377, 2003.
- [24] X. Zhang, F. Shi, X. Yu, H. Liu, Y. Fu, Z. Q. Wang, L. Jiang and X. Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3064, 2004.
- [25] Smith, J. David Rajeev Dhiman, Sushant Anand, Ernesto Reza-Garduno, Robert E. Cohen, Gareth H. McKinley, Kripa K. Varanasi; "Droplet Mobility on Lubricant-impregnated Surfaces." *Soft Matter* 9.6: 1772, 2013.
- [26] F. Schellenberger, Direct observation of drops on slippery lubricant infused surfaces, *Soft Matter*, 11, 7617–7626, 2015.
- [27] J. W. Rose, Dropwise condensation theory and experiment: A review, *Proc. Inst. Mech. Eng., Part A*, 216, 115–128, 2002.
- [28] W. M. Rohsenow, J. P. Hartnett and Y. I. Cho, *Handbook of heat transfer*, McGraw-Hill, New York, 3, 1998.
- [29] S. Anand, A. T. Paxson, R. Dhiman, J. D. Smith and K. K. Varanasi, Enhanced Condensation on Lubricant-Impregnated Nanotextured Surfaces, *ACS Nano*, 6, 10122–10129, 2012.
- [30] S. A. Kulinich and M. Farzaneh, Ice adhesion on super-hydrophobic surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 8153–8157, 2009.
- [31] K. K. Varanasi, T. Deng, J. D. Smith, M. Hsu and N. Bhate, Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 234102, 2010.
- [32] Philseok Kim, Tak-Sing Wong, Jack Alvarenga, Michael J. Kreder, Wilmer E. Adorno-Martinez, Joanna Aizenberg; Liquid-Infused Nanostructured Surfaces with Extreme Anti-Ice and Anti-Frost Performance, *ACS Nano*, 6, 6569–6577, 2012.
- [33] Linlin Xiao, Junsheng Li, Sophie Mieszki, Alessio Di Fino, Anthony S. Clare, Maureen E. Callo, James A. Callo, Michael Grunze, Axel Rosenhahn, Pavel A. Levkin; Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces Showing Marine Antibiofouling Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 10074–10080, 2013.

- [34] A. K. Epstein, T.-S. Wong, R. A. Belisle, E. M. Boggs and J. Aizenberg, Liquid-infused structured surfaces with exceptional anti-biofouling performance, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109, 13182–13187, 2012.
- [35] L. Chen, A. Geissler, E. Bonaccorso and K. Zhang, Transparent Slippery Surfaces Made with Sustainable Porous Cellulose Lauroyl Ester Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 6969–6976, 2014.
- [36] K. S. Khalil, S. R. Mahmoudi, N. Abu-dheir and K. K. Varanasi, Active surfaces: Ferrofluid-impregnated surfaces for active manipulation of droplets, *Appl. Phys. Lett.*, 105, 041604, 2014.
- [37] Wong, Tak-Sing, Sung Hoon Kang, Sindy K. Y. Tang, Elizabeth J. Smythe, Benjamin D. Hatton, Alison Grinthal, and Joanna Aizenberg.. Bioinspired Self-Repairing Slippery Surfaces with Pressure-Stable Omniphobicity. *Nature* 477, no. 7365: 443–447, 2011
- [38] De Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F. & Quere, D. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*, 2003.
- [39] Lee, C. & Kim, C. J. Underwater Restoration and Retention of Gases on Superhydrophobic Surfaces for Drag Reduction. *Phys. Rev. Lett.* 106, 014502, 2011.
- [40] Joanna Aizenberg; Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces: *The Journal of Ocean Technology*, Vol. 9, No. 4; pp 112-113, 2014.
- [41] <http://www.anton-paar.com/it-it/prodotti/dettagli/serie-reometri-mcr>
- [42] John J. Nelka. Evaluation of a rotating disk apparatus: drag of disk rotating in a viscous fluid. Naval ship research and development center, 1973.
- [43] Dorfman, L.A., "Hydrodynamic Resistance and the Heat Loss of Rotating Solids," Oliver and Boyd, First Edition, pp. 1-71, 1963