POLITECNICO DI TORINO
Repository ISTITUZIONALE

Rivestimenti ibridi organico-inorganici per la protezione dalla corrosione

Original
Rivestimenti ibridi organico-inorganici per la protezione dalla corrosione / Iannucci, L.; Parvis, M.; Sangermano, M.; Angelini, E.; Grassini, S.. - In: LA METALLURGIA ITALIANA. - ISSN 0026-0843. - STAMPA. - 11-12:(2019), pp. 59-62.

Availability:
This version is available at: 11583/2772972 since: 2022-09-28T10:32:41Z

Publisher:
Associazione Italiana di Metallurgia

Published
DOI:

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

12 October 2024

Rivestimenti ibridi organico-inorganici per la protezione dalla corrosione

L. Iannucci, M. Parvis, M. Sangermano, E. Angelini, S. Grassini

I rivestimenti ibridi organico-inorganici, costituiti da una carica inorganica di dimensione nanometrica all'interno di una matrice polimerica, rivestono particolare interesse nel settore della protezione di metalli e leghe dalla corrosione. In questo lavoro, tre tipologie di rivestimenti ibridi, contenenti rispettivamente nanoparticelle di silice, nanopiastrine di ossido di grafene o nanoparticelle d'argento, depositati su substrati di acciaio dolce, sono stati caratterizzati mediante Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) al fine di valutare la loro capacità protettiva. I risultati ottenuti hanno evidenziato un incremento delle proprietà barriera dei rivestimenti ibridi rispetto alla resina epossidica non caricata, nonché le buone proprietà antibatteriche del film contenente nanoparticelle d'argento, di particolare interesse per la protezione dei metalli dalla corrosione microbiologica.

PAROLE CHIAVE: RIVESTIMENTI IBRIDI, EIS, OSSIDO DI GRAFENE, NANOPARTICELLE D'ARGENTO .

L. Iannucci, M. Parvis
Politecnico di Torino, Dip. Elettronica e Telecomunicazioni, Torino

M. Sangermano, E. Angelini, S. Grassini
Politecnico di Torino, Dip. Scienza Applicata e Tecnologia, Torino

INTRODUZIONE

Nel corso degli ultimi anni, un crescente interesse ha riguardato lo sviluppo di una nuova classe di materiali, spesso indicati come 'materiali ibridi', le cui proprietà sono intermedie tra quelle dei materiali organici e inorganici. Infatti, disperdendo una carica inorganica di dimensioni nanometriche all'interno di una matrice polimerica è possibile ottenere un nanocomposito che associa caratteristiche tipiche dei polimeri con quelle di materiali inorganici come ad esempio i ceramici. È così possibile migliorare la durezza, la temperatura massima di utilizzo e le proprietà barriera di un determinato polimero mantenendo allo stesso tempo le sue proprietà ottiche, come ad esempio la trasparenza, e meccaniche, come la tenacità [1]. Per questo motivo diversi nanocompositi, ottenuti sotto forma di film sottile (spessori dell'ordine di qualche decina di micrometri), sono stati studiati come rivestimenti per proteggere i metalli dalla corrosione [2]. Infatti, è stato dimostrato che l'aggiunta di una carica all'interno del polimero migliora le sue proprietà barriera abbassando la velocità di diffusione delle molecole d'acqua al suo interno; inoltre, l'utilizzo di una carica di dimensione nanometrica permette di utilizzare una bassa quantità di fase rinforzante [3,4].

L'obiettivo di questo studio è la caratterizzazione elettrochimica di tre tipologie di rivestimenti ibridi organico-inorganici, al fine di valutare la loro capacità protettiva in ambienti di diversa aggressività. Le fasi rinforzanti che sono state utilizzate sono nanoparticelle di silice, nanoparticelle di argento e nanopiastrine di ossido di grafene. Si tratta di rivestimenti fotopolimerizzati a base di resina epossidica, in cui il processo di reticolazione avviene a temperatura ambiente e senza l'utilizzo di solventi, con importanti vantaggi quindi sotto il profilo dell'impatto ambientale [5]. Nel caso dei rivestimenti contenenti silice e argento, la fase rinforzante viene prodotta in situ all'interno del nanocomposito durante le reazioni di polimerizzazione, grazie all'utilizzo di opportuni precursori della fase inorganica. Ciò consente quindi di evitare la manipolazione diretta di particelle di taglia nanometrica, pericolose per l'apparato respiratorio in caso di inalazione, e di ottenere una buona dispersione della fase rinforzante all'interno della matrice polimerica.

In aggiunta alla caratterizzazione elettrochimica mediante Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS), è stato studiato l'effetto battericida dei rivestimenti contenenti nanoparticelle di argento al fine di valutare il loro possibile impiego anche in ambienti in cui la presenza di batteri può indurre corrosione microbiologica.

MATERIALI E METODI

Tre tipologie di rivestimenti ibridi fotoreticolati sono stati realizzati e caratterizzati. Come matrice polimerica è stata utilizzata la resina epossidica CE (3,4-epossicicloesilmetil 3,4-epossicicloesano carbossilato) e al suo interno sono state disperse tre diverse fasi rinforzanti: nanoparticelle di silice, nanopiastrine di ossido di grafene oppure nanoparticelle di argento. Le nanoparticelle di silice sono state prodotte in situ nella matrice polimerica utilizzando tetraetossisilano (TEOS) come precursore [6]; sono state realizzate due diverse tipologie di rivestimenti, con all'interno rispettivamente il 15% e il 30% in peso di monomero. Per il rivestimento contenente nanopiastrine di ossido di grafene è stato utilizzato lo 0.05% in peso di fase rinforzante, disperdendola all'interno della matrice tramite ultrasuoni [7]. Per questi due rivestimenti, come fotoiniziatore è stato utilizzato Irgacure 250 (Basf) in concentrazione pari al 4% in peso rispetto alla resina epossidica; il processo di fotopolimerizzazione, della durata di 180 secondi, è stato condotto sotto lampada UV Dymax ECE 5000 con un'irradianza di circa 60 mW/cm^2. I rivestimenti contenenti nanoparticelle di argento sono stati prodotti secondo il metodo descritto in [8], utilizzando 2-2dimetossi-2-fenil acetofenone (DMPA, Irgacure 651, Ciba) come fotoiniziatore radicalico (2% p/p) e esafluoroantimoniato di argento (AgSbF6, Aldrich) come precursore delle nanoparticelle. Sono state preparate due formulazioni, contenenti rispettivamente l'1% e il 3% p/p di $AgSbF_6$. Al fine di confrontare l'effetto delle diverse nanocariche, sono stati realizzati dei campioni costituiti da sola resina epossidica (resina CE con all'interno 4% p/p di Irgacure 250 come fotoiniziatore). I rivestimenti sono stati depositati su substrati di acciaio dolce (Q-Panel Standard Test Substrate, con la seguente composizione in peso: C 0.37%-0.44%, Cr 0.4% max, Ni 0.4% max, Mn 0.5%-0.8%) dopo lavaggio in ultrasuoni con acetone per 5 minuti. I rivestimenti sono stati depositati sul substrato in acciaio tramite barra stendifilm al fine di ottenere uno spessore costante di 60 µm ± 15 µm.

La capacità protettiva dei rivestimenti è stata valutata mediante Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS). Le misure d'impedenza sono state condotte a temperatura ambiente, in soluzione aerata di cloruro di sodio 0.1 M (NaCl, Sigma Aldrich) in una cella elettrochimica standard a tre elettrodi, utilizzando un elettrodo di riferimento Ag-AgCl e un filo di platino come controelettrodo. La soluzione è stata scelta in modo da poter confrontare i risultati della prova con gli altri lavori presenti in letteratura riguardanti il comportamento a corrosione di rivestimenti analoghi in soluzioni di media aggressività contenenti ioni cloruro. Gli spettri d'impedenza sono stati registrati al potenziale di libera corrosione (E_{OCP}) applicando un segnale sinusoidale di ampiezza pari a 100 mV nell'intervallo di frequenza compreso tra 10^5 e 10^{-2} Hz. Le misure EIS sono state effettuate in funzione del tempo di immersione nella soluzione aggressiva (24 - 96 ore) utilizzando un analizzatore di risposta in frequenza Ivium CompactStat. La superficie del campione esposta all'elettrolita era pari a 0.78 cm^2.

Le proprietà battericide dei rivestimenti con nanoparticelle di argento sono state valutate tramite caratterizzazione morfologica della superficie dei campioni in seguito a immersione per due settimane in una soluzione di acque reflue contenente un inoculo batterico. L'adesione dei microorganismi al rivestimento è stata valutata mediante osservazione dei campioni al microscopio elettronico a scansione (Supra 40, ZEISS).

RISULTATI E DISCUSSIONE

La Fig. 1 mostra gli spettri d'impedenza ottenuti sui tre rivestimenti ibridi organico-inorganici dopo 24 e 96 ore d'immersione nella soluzione di NaCl 0.1 M. Come è possibile osservare, i rivestimenti ibridi presentano una buona capacità protettiva, che resta sostanzialmente inalterata dopo 96 ore di immersione nella soluzione aggressiva. L'andamento della fase mostra infatti un comportamento prevalentemente capacitivo, con una fase intorno ai 90°, ad alte frequenze che poi si trasforma in resistivo, con una fase che raggiunge gli 0°, a basse frequenze. La resina epossidica non caricata è caratterizzata da un modulo di impedenza, |Z|, pari a $2\cdot10^6$ Ω·cm^2 a basse frequenze, che aumenta in seguito dall'aggiunta delle diverse nanocariche inorganiche, a conferma dell'incremento della capacità protettiva dei rivestimenti ibridi. I rivestimenti caricati con nanoparticelle di silice presentano un incremento del modulo d'impedenza di un ordine di grandezza, fino a valori intorno a 10^7 Ω·cm^2, nel caso del rivestimento ottenuto in seguito all'aggiunta del 15% p/p di TEOS nella formulazione. Inoltre, è possibile osservare come un ulteriore aumento della frazione di nanocariche di silice, ottenuto mediante l'aggiunta di una maggiore frazione di precursore (30% p/p), non apporta invece un incremento delle proprietà barriera del rivestimento. Tale comportamento è correlabile alla difficile e non omogenea dispersione del precursore organosilanico all'interno della resina epossidica, che porta alla formazione di agglomerati di fase inorganica che costituiscono punti di difettosità nella struttura del rivestimento. L'aumento di |Z| dopo 96 ore di immersione è correlabile alla presenza di uno strato di prodotti di corrosione all'interfaccia metallo/rivestimento. Al contrario, una dispersione di nanoparticelle di silice ha un effetto positivo sulla reticolazione del rivestimento con conseguente aumento delle proprietà barriera.

La migliore capacità protettiva è stata osservata per i rivestimenti caricati con ossido di grafene. Infatti l'aggiunta di una minima frazione in peso di riempitivo (0.05% p/p) permette di migliorare le proprietà barriera del film come confermato dall'incremento del modulo di impedenza di un ordine di grandezza, fino a raggiungere un valore di $2\cdot10^7$Ω·cm^2.

Il basso contenuto di nanocarica permette inoltre di ottenere un materiale che conserva una buona trasparenza ottica, con evidenti vantaggi per molte applicazioni quali la protezione di manufatti d'interesse storico-artistico.

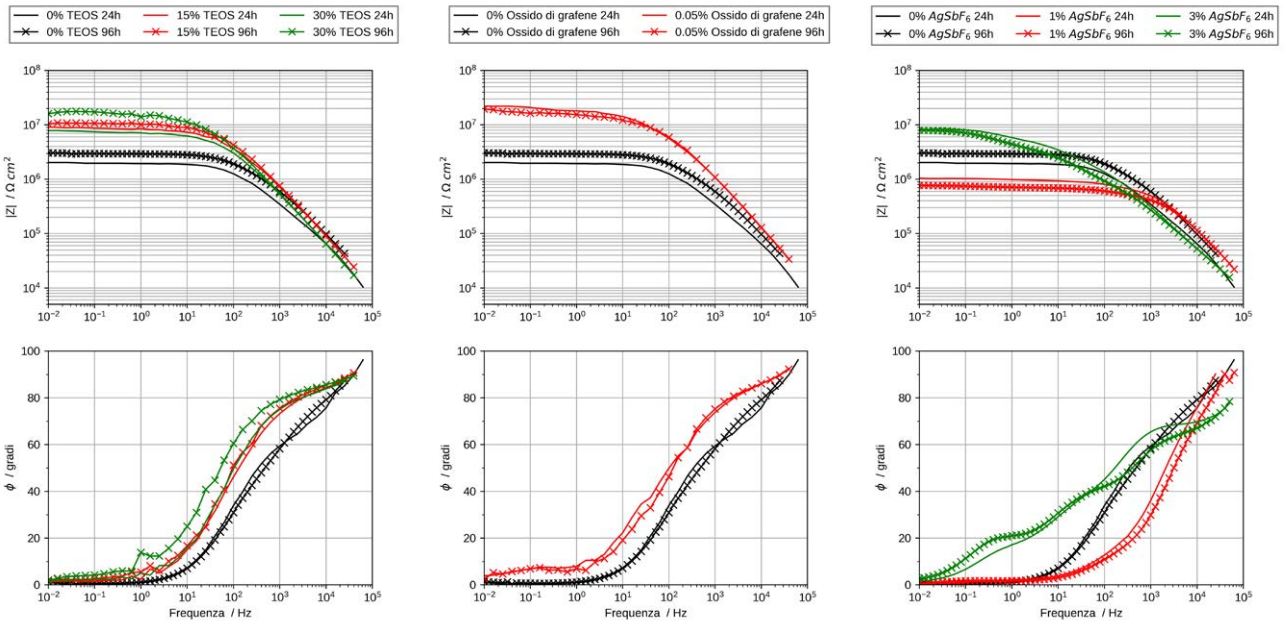

Fig. 1 - Spettri di impedenza dei rivestimenti ibridi (con diversi contenuti di carica), confrontati con la resina epossidica non caricata, registrati dopo 24 e 96 ore di immersione in soluzione aerata di NaCl 0.1M / Impedance spectra for the three coatings (with different filler content), compared to the bare epoxy resin, collected after 24 and 96 hours of immersion in 0.1 M NaCl solution.

Il buon comportamento elettrochimico di questa tipologia di rivestimenti è attribuibile alla forma della nanocarica. Infatti la forma lamellare delle nanopiastrine, con spessori inferiori ai 10 nm e una dimensione laterale dell'ordine di qualche micrometro, porta ad ottenere una carica con elevata superficie specifica in grado di abbassare la velocità di diffusione delle molecole d'acqua all'interno del film polimerico. La presenza delle nanopiastrine aumenta la tortuosità del percorso che le molecole d'acqua devono seguire per penetrare nel rivestimento e raggiungere la superficie del metallo [9]. Nel caso dei rivestimenti contenenti nanoparticelle di argento, le misure d' impedenza non hanno evidenziato un particolare effetto nel caso della formulazione contenente l'1% p/p di $AgSbF_6$, come confermato dal valore di |Z| inferiore a quello della resina epossidica non caricata. La capacità protettiva del rivestimento migliora invece con l'aggiunta del 3% p/p di $AgSbF_6$, con un incremento del modulo di impedenza fino a $10^7 \Omega \cdot cm^2$.

I rivestimenti ibridi caricati con nanoparticelle di argento sono di particolare interesse per la protezione dalla corrosione microbiologica. Le proprietà antibatteriche del rivestimento sono state valutate in seguito a immersione dei campioni per due settimane in una soluzione di acque reflue, contenenti quindi diverse tipologie di batteri [10], ed osservazione della superficie dei campioni al microscopio elettronico. Come è possibile osservare in Fig. 2, la resina epossidica non caricata viene colonizzata dai batteri, che nel tempo di permanenza del campione nella soluzione sono in grado di formare aggregati di grandi dimensioni sulla superficie del rivestimento. L'aggiunta dell'1% p/p di $AgSbF_6$ conferisce al rivestimento buone proprietà antibatteriche; infatti i batteri, pur riuscendo a colonizzare la superficie del campione, non sono in grado di formare grossi aggregati, che costituiscono il maggior pericolo dal punto di vista della corrosione microbiologica.

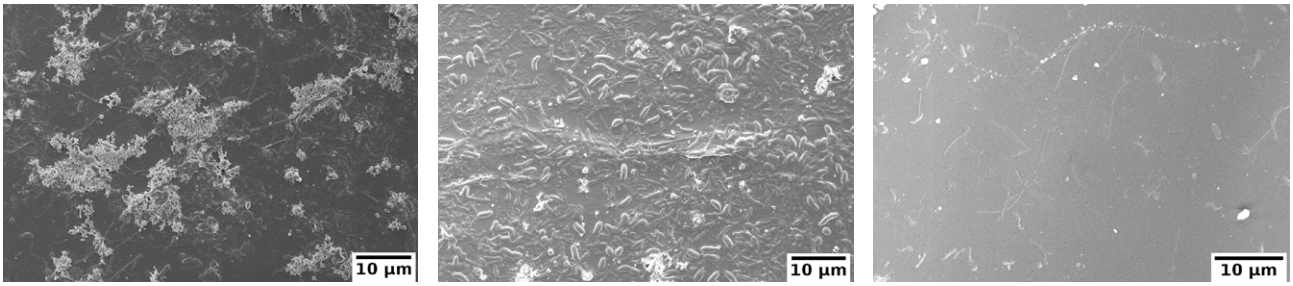

Fig. 2 - Immagini SEM della superficie dei rivestimenti contenenti nanoparticelle di argento in seguito a immersione in soluzione di acque reflue, da sinistra: 0% - 1% - 3% in peso di $AgSbF_6$ / SEM images showing Ag-doped epoxy coatings after immersion in wastewater, from left: 0 wt% - 1 wt% - 3wt% of $AgSbF_6$

Nel caso invece dei rivestimenti contenenti il 3% p/p di $AgSbF_6$, l'effetto biocida degli ioni argento rilasciati dalle nanoparticelle è in grado di inibire quasi totalmente l'adesione dei microorganismi sulla superficie del campione, permettendo così di proteggere in modo più efficace il substrato di acciaio dall'attacco corrosivo.

CONCLUSIONI

In questo lavoro è stata presentata la caratterizzazione del comportamento a corrosione di tre diverse tipologie di rivestimenti ibridi organico-inorganici. L'aggiunta di nanocariche porta ad un miglioramento del comportamento elettrochimico dei rivestimenti, ed un interessante incremento della capacità protettiva è stato osservato in particolare per i rivestimenti contenenti nanopiastrine di ossido di grafene. La forma lamellare delle nanopiastrine porta ad un elevato effetto barriera già con un contenuto di carica molto basso. Inoltre sono state dimostrate le buone proprietà antibatteriche dei rivestimenti caricati con nanoparticelle di argento, che costituiscono un materiale adeguato per la protezione dell'acciaio da fenomeni di corrosione microbiologica.

BIBLIOGRAFIA

[1] Kausar A., Rafique I., Anwar Z., Muhammad B., Perspectives of Epoxy/Graphene Oxide Composite: Significant Features and Technical Applications, Polymer-Plastics Technology and Engineering. Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2016; 55:7 704-722.

[2] Torrico R., Harb S. V., Trentin A., et al., Structure and properties of epoxy-siloxane-silica nanocomposite coatings for corrosion protection. Journal of Colloid and Interface Science. 2018; 513: 617-628.

[3] Zheng S., Li J., Inorganic–organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals. J Sol-Gel Sci Technol. 2010; 54:174-187.

[4] Cai K., Zuo S., Luo S., Yao C., Liu W., Ma J., Mao H., Li Z., Preparation of polyaniline/graphene composites with excellent anti-corrosion properties and their application in waterborne polyurethane anticorrosive coatings. RSC Adv. 2016; 6:95965–95972.

[5] Iannucci L., Ríos-Rojas J.F., Angelini E., Parvis M., Grassini S., Electrochemical characterization of innovative hybrid coatings for metallic artefacts. Eur. Phys. J. Plus. 2018; 133: 522.

[6] Amerio E., Sangermano M., Malucelli G., Priola A., Voit B., Preparation and characterization of hybrid nanocomposite coatings by photopolymerization and sol–gel process. Polymer. 2005; 46:11241-11246.

[7] Periolatto M., Di Francia E., Sangermano M., Grassini S., Russo Spena P. Advanced Epoxy-Based Anticorrosion Coatings Containing Graphene Oxide. Springer International Publishing. 2017; 135-143.

[8] Sangermano M., Yagci Y., Rizza, G., In Situ Synthesis of Silver-Epoxy Nanocomposites by Photoinduced Electron Transfer and Cationic Polymerization Processes. Macromolecules. 2007; 40:8827-8829.

[9] Sangermano M., Periolatto M., Signore V., Russo Spena P., Improvement of the water-vapor barrier properties of an uv-cured epoxy coating containing graphite oxide nanoplatelets. Progress in Organic Coatings. 2017; 103:152-155.

[10] Iannucci L., Parvis M., Cristiani P., Ferrero R., Angelini E., Grassini S. A Novel Approach for Microbial Corrosion Assessment. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 2019; 68 5:1424-1431.