

*Università degli Studi di Padova*  
*Facoltà di Scienze MM.FF.NN.*  
*Corso di laurea triennale in Scienza dei Materiali*

# **Review sui Plasmi a pressione atmosferica**

relatore

**Prof. Vincenzo PALMIERI**

laureando

**Giovanni VERGARI**

Matricola n° 560300

Anno Accademico 2008/2009



## Sommario

Introduzione .....	V
1 Teoria .....	1
1.1 Definizioni .....	1
1.2 Produzione del plasma .....	1
1.3 Classificazione dei plasmi.....	2
1.3.1 Plasmi LTE .....	2
1.3.2 Plasmi non-LTE .....	3
1.3.3 Plasmi a pressione atmosferica .....	4
2 Panoramica sulle varie sorgenti di plasmi atmosferici.....	7
2.1 Scariche in DC e DC pulsato in bassa frequenza .....	7
2.1.1 Modalità in corrente continua: arc plasma torch.....	7
2.1.2 Modalità in corrente pulsata.....	8
2.2 Scariche indotte da onde in radio frequenza .....	10
2.2.1 Scariche ad alta potenza induttive.....	10
2.2.2 Scariche a bassa potenza capacitive.....	11
2.3 Scariche indotte da microonde .....	13
2.3.1 Torce al plasma in espansione libera .....	14
2.4 Comparazione delle scariche .....	16
3 Applicazione delle varie sorgenti di plasma a pressione atmosferica.....	17
3.1 Analisi spettroscopica .....	17
3.2 Trattamento dei gas.....	17
3.2.1 Pulizia dei gas .....	17
3.2.2 Sintesi dei gas .....	19
3.3 Trattamento dei materiali: trattamenti di superficie.....	20
3.4 Trattamento dei materiali: rivestimenti.....	22
3.5 Trattamento dei materiali per il loro smaltimento.....	24
4 Conclusioni .....	27
Bibliografia .....	29



## Introduzione

Il plasma è un supporto particolarmente attivo dal punto di vista chimico e fisico. In base al modo con cui viene attivato e alla potenza di lavoro, può generare temperature basse o molto elevate e viene definito rispettivamente come plasma freddo o caldo. Quest'ampio range di temperature lo rende adatto a numerose applicazioni tecnologiche: rivestimento di superficie, smaltimento rifiuti, trattamento dei gas, sintesi chimiche, lavorazioni industriali. La maggior parte di queste applicazioni del plasma non sono ancora state industrializzate, sebbene il loro sfruttamento rispetti strettamente le norme sull'inquinamento.

I plasmi caldi (specialmente quelli ad arco) sono ampiamente industrializzati, con particolare diffusione all'interno del settore aeronautico. La tecnologia dei plasmi freddi è stata sviluppata in microelettronica, ma le apparecchiature da vuoto richieste ne limitano l'applicabilità.

Al fine di evitare l'inconveniente associato al vuoto, molti laboratori hanno provato a trasferire a pressione atmosferica processi che attualmente lavorano in vuoto. Le ricerche condotte hanno portato alla scoperta di varie ed innovative sorgenti che verranno descritte in questo elaborato.

Dopo un riassunto sui differenti tipi di plasmi, saranno descritte le varie sorgenti in termini di design, condizioni di lavoro e proprietà del plasma. In seguito l'attenzione sarà spostata sulle varie applicazioni (analisi spettroscopica, trattamento dei gas e processi sui materiali).



# 1 Teoria

## 1.1 Definizioni

Il plasma è un gas parzialmente ionizzato contenente un ugual numero di cariche positive e di cariche negative. È considerato il quarto stato della materia e costituisce più del 99% dell'universo. È composto da elettroni, ioni e particelle neutre che si trovano in stato fondamentale o eccitato. Da un punto di vista macroscopico il plasma è elettricamente neutro ma, contenendo portatori di cariche libere, è elettricamente conduttivo.

## 1.2 Produzione del plasma

Un plasma viene prodotto applicando energia a un gas in modo tale da riorganizzare la struttura elettronica delle specie (atomi, molecole) e produrre specie eccitate e ioni. Questa energia può essere termica, o trasportata da corrente elettrica o anche dalla radiazione elettromagnetica.

I plasmi atmosferici descritti in questa tesi sono prodotti per mezzo di energia elettrica. Il campo elettrico trasmette energia al gas di elettroni (che sono le specie cariche più mobili), questa energia elettronica viene poi trasmessa alle specie neutre tramite collisioni. Queste collisioni seguono regole probabilistiche e possono essere divise in:

- collisioni elastiche: non modificano l'energia interna delle specie neutre, ma ne innalzano lievemente l'energia cinetica;
- collisioni anelastiche: quando l'energia è sufficientemente elevata le collisioni modificano la struttura elettronica delle specie neutre creando specie eccitate o anche ioni.

La maggior parte delle specie eccitate ha un brevissimo periodo di vita e ritorna allo stato fondamentale emettendo fotoni. Le “specie metastabili” sono anch'esse stati eccitati, ma con un periodo di vita lungo perché il loro decadimento è impedito dal fatto che non esistono transizioni permesse partendo dallo stato in cui si trovano: il decadimento può avvenire solo per trasferimento di energia attraverso collisioni.

### 1.3 Classificazione dei plasmi

In base al tipo e alla quantità di energia trasferita al plasma, le sue proprietà cambiano, in termini di densità elettronica e di temperatura. Questi due parametri permettono di suddividere i plasmi in differenti categorie, presentate in Figura 1. Le sorgenti di plasma atmosferico che verranno descritte in un secondo momento sono dislocate vicino alle scariche a bagliore e ad arco.

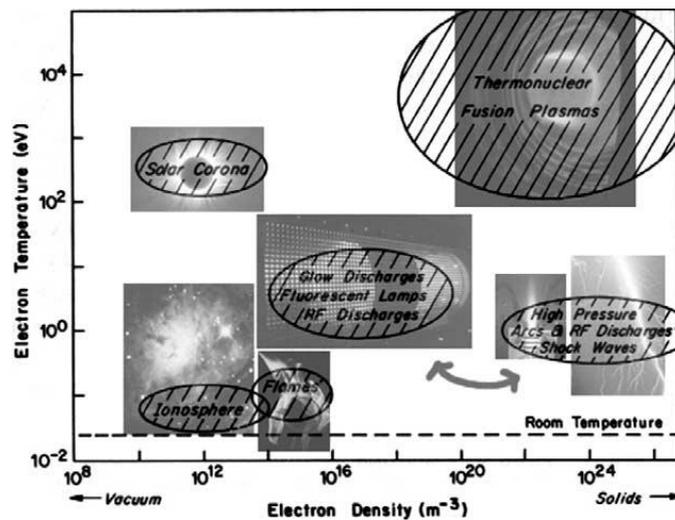


Figura 1. Classificazione 2D dei plasmi

All'interno di questa classificazione è necessario fare una distinzione tra:

- plasmi in equilibrio termodinamico (*LTE Local thermodynamic equilibrium*)
- plasmi non in equilibrio termodinamico (*non-LTE*)

Il concetto di equilibrio termodinamico è molto importante, specialmente per lo studio spettroscopico del plasma, dato che la determinazione dei parametri sperimentali (funzione di distribuzione, temperature, eccitazione, vibrazione degli elettroni ...) si basa su relazioni che variano a seconda che il plasma sia LTE o meno.

#### 1.3.1 Plasmi LTE

Affinché un plasma sia considerato LTE, è necessario che le transizioni e le reazioni chimiche siano governate dalle collisioni e non da processi di tipo radiativo. Inoltre i fenomeni di collisione devono essere micro reversibili. Significa che ogni mutazione dovuta a collisioni deve essere bilanciata dal suo inverso (eccitazione/rilassamento, ionizzazione/ricombinazione, equilibrio cinetico).

La condizione LTE richiede che i gradienti locali delle proprietà del plasma (temperatura, densità, conduttività termica) siano abbastanza deboli da permettere a una particella di raggiungere l'equilibrio: il tempo di diffusione deve essere uguale o maggiore di quello necessario alla particella per raggiungere l'equilibrio. Per i plasmi LTE, la temperatura delle particelle pesanti è vicina a quella degli elettroni.

Secondo il *criterio di Griem*, un plasma sottile omogeneo è in condizioni di LTE se la densità elettronica soddisfa la seguente legge:

$$n_e = 9 \cdot 10^{23} \left( \frac{E_{21}}{E_{H^+}} \right)^3 \left( \frac{kT}{E_{H^+}} \right) \quad [m^{-3}]$$

Dove

- $E_{21}$  rappresenta la differenza di energia tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato
- $E_{H^+} = 13,58$  eV è l'energia di ionizzazione dell'atomo di idrogeno
- $T$  è la temperatura

La legge mostra il forte legame che esiste tra l'energia del primo stato eccitato e la densità elettronica necessaria per soddisfare lo stato LTE. Per questo la maggior parte dei plasmi non rispetta le suddette condizioni, specialmente quelli di laboratorio che manifestano una bassa densità.

### 1.3.2 Plasmi non-LTE

La deviazione dallo stato LTE è dovuta alla differenza di massa tra gli elettroni e le particelle pesanti. Gli elettroni si muovono molto velocemente mentre le particelle pesanti possono essere considerate statiche: per questa ragione sono gli elettroni che regolano le collisioni e i fenomeni di transizione. Non di meno deviazioni dal LTE sono dovute a forti gradienti di proprietà nel plasma ed all'effetto di diffusione che ne consegue.

Si è visto sperimentalmente che le caratteristiche LTE possono essere parziali, in questo caso si parla di pLTE (*partial LTE*).

I plasmi non-LTE possono essere descritti da un modello a due temperature: una per gli elettroni ( $T_e$ ) e una per le particelle pesanti ( $T_g$ ). Data l'enorme differenza di massa tra gli elettroni e le altre particelle, la temperatura del plasma

(o del gas ionizzato) è determinata da  $T_g$ . Più è alta la differenza tra le due temperature più lo scostamento dall'equilibrio termodinamico si accentua.

### 1.3.3 Plasmi a pressione atmosferica

La Figura 2 mostra l'influenza della pressione nella transizione tra scarica a bagliore ( $T_e > T_g$ ) e ad arco.

I plasmi a bassa pressione (tra  $10^{-4}$  e  $10^{-2}$  kPa) sono non-LTE. Le collisioni anelastiche tra elettroni e particelle pesanti sono eccitativo o ionizzanti e non innalzano la temperatura degli atomi o degli ioni.

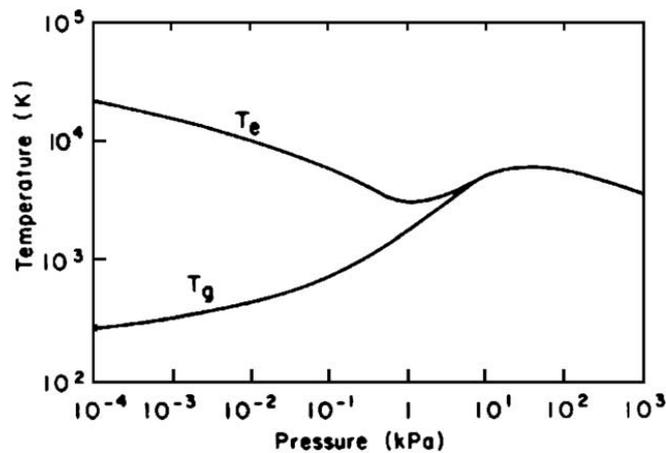


Figura 2. Evoluzione della temperatura del plasma (elettroni e particelle pesanti) in base alla pressione in un plasma ad arco di mercurio

Quando la pressione aumenta, le collisioni si intensificano. A esse sono dovuti sia la chimica del plasma (collisioni anelastiche) sia il surriscaldamento delle particelle pesanti (collisioni elastiche). La differenza tra le due temperature si riduce ed il plasma raggiunge uno stato vicino a LTE, senza raggiungerlo. Rimangono, infatti, presenti forti gradienti di proprietà che non permettono alle particelle di raggiungere l'equilibrio.

La densità della corrente di alimentazione influenza moltissimo lo stato del plasma. A grandi linee un'intensa corrente induce plasmi LTE, mentre plasmi non-LTE sono favoriti da correnti a bassa densità o pulsate. In quest'ultimo caso, la breve durata dell'impulso previene l'instaurarsi dell'equilibrio.

Infine è importante sapere che i getti di plasma atmosferico sono suddivisi in due zone:

- una zona centrale (*Core*) che è LTE;

- una zona periferica (*Plume*) che è non-LTE. In questa zona la temperatura delle particelle pesanti è molto più bassa di quella degli elettroni.

Risulta chiaro che, il tipo di sorgente utilizzato per innescare il plasma determina lo stato (LTE o non) del plasma e conseguentemente anche le sue applicazioni.



## 2 Panoramica sulle varie sorgenti di plasmi atmosferici

La frequenza di eccitazione è molto importante poiché influenza il comportamento degli elettroni e degli ioni. Le sorgenti di plasmi a pressione atmosferica possono essere distinte in base al loro modo di eccitazione. Sono tre i principali gruppi:

- scariche in DC (Corrente continua) e DC pulsato in bassa frequenza;
- scariche indotte da onde in radio frequenza;
- scariche indotte da microonde.

### 2.1 Scariche in DC e DC pulsato in bassa frequenza

Le scariche in DC e DC pulsato in bassa frequenza, in base a come sono state progettate, possono lavorare sia in maniera continua che pulsata. Nel caso della corrente pulsata è possibile l'immissione di una grande quantità di energia nella scarica mantenendo comunque bassa la temperatura del sistema. D'altronde un generatore di corrente pulsata è tecnicamente più complicato di uno in DC e questo compromette la riproducibilità degli esperimenti.

#### 2.1.1 Modalità in corrente continua: arc plasma torch

Le torce al plasma ad arco (arc plasma torch) sono mantenute da un generatore di corrente continua e possono essere divise in due categorie: arco conduttore di corrente e arco trasferito (vedi Figura 3).

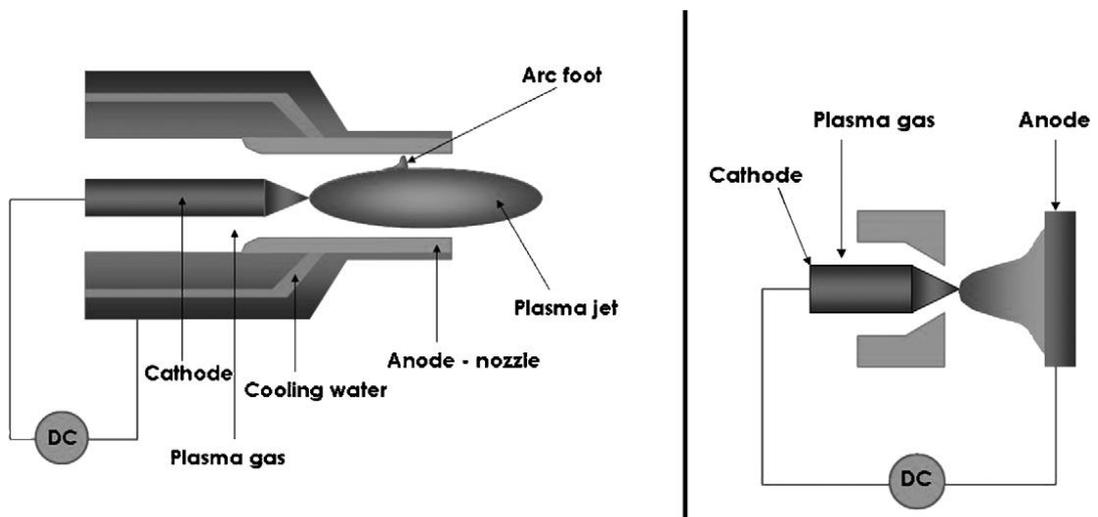


Figura 3. Strutture della torcia al plasma ad arco (sinistra: arco portatore di corrente, destra: arco trasferito)

Entrambi i sistemi consistono di:

- un catodo dal quale sono emessi gli elettroni;
- un ingresso per il gas;
- un ugello che confina il plasma.

In una torcia ad arco conduttore l'ugello che è polarizzato positivamente funge da anodo, mentre nel caso della torcia ad arco trasferito è il materiale trattato ad essere l'anodo, laddove l'ugello è a potenziale variabile.

L'arco viene acceso tra il catodo e l'anodo e ionizza il gas. La temperatura del *Core* del plasma varia tra 5000 K e 15000 K e permette l'utilizzo di questo tipo di torce in applicazioni ad altissima temperatura (saldatura, taglio, spruzzatura). Il plasma ad arco è un supporto molto conduttivo ( $I=50-600$  A), e il gas risulta estremamente ionizzato, infatti la densità elettronica è di circa  $3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

Durante gli ultimi anni sono state commercializzate torce al plasma flessibili e innovative alimentate a bassa potenza. Esse forniscono tutte un omogeneo getto di plasma ad arco che permette di pretrattare le superfici prima di unirle con adesivi, rivestimenti, o stampe. Diversamente dalle sorgenti classiche, la scarica prodotta da queste torce sviluppa un calore ridotto che permette il trattamento di superfici degradabili a basse temperature (ad esempio materiali polimerici).

### 2.1.2 Modalità in corrente pulsata

**Scarica a Corona:** la scarica a corona è una scarica di tipo non-LTE e presenta una bassa densità di corrente. Il *device* consiste di un catodo a forma di filo, un anodo (il materiale trattato) e un generatore di corrente continua pulsata. Il plasma crea una corona di luce attorno al filo, per questo la scarica viene definita a corona.

Gli ioni positivi vengono accelerati verso il filo emettendo elettroni secondari che vengono accelerati verso il plasma: questo fronte ad alta energia di elettroni in movimento (circa 10 eV) seguito da una coda di elettroni ad energia più bassa (circa 1 eV) viene chiamato streamer (filamento). Le collisioni anelastiche tra gli elettroni altamente energetici e le particelle pesanti porta alla formazione di specie chimiche reattive.

La durata della pulsazione è più breve del tempo necessario alla creazione dell'arco: quando ogni pulsazione finisce, la scarica si estingue prima di diventare troppo conduttiva. In questo modo è possibile evitare la transizione a scintilla. La corrente portata dalla scarica è molto bassa: da  $10^{-10}$  a  $10^{-5}$  A.

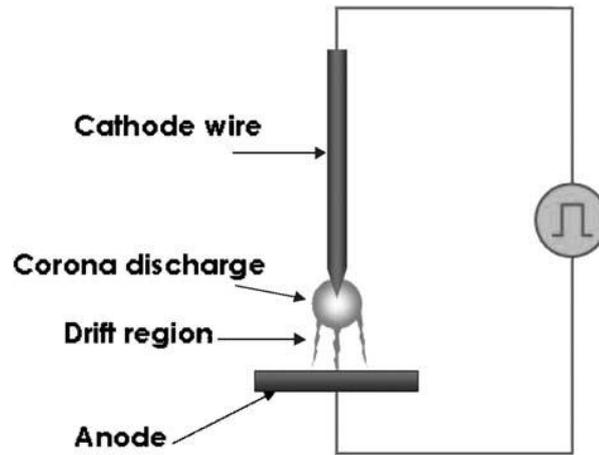


Figura 4. Scarica a corona

Siccome in questa struttura il volume del plasma risulta essere molto ridotto, il principale inconveniente della corona in caso di trattamenti superficiali è costituito dalla piccola porzione trattabile di materiale. Per ovviare a questo problema, il filo che costituisce il catodo può essere sostituito con un elettrodo planare, disposto parallelamente alla superficie da trattare: in questo modo si generano streamers perpendicolari alle due superfici, nell'intercapedine. Tuttavia insorge un ulteriore problema: gli streamers infatti si accendono sempre negli stessi punti predefiniti del materiale, ossia nei punti di concentrazione delle cariche, causando un trattamento non omogeneo sulla superficie del materiale. Per risolvere questo inconveniente è stata sviluppata la scarica a barriera dielettrica.

**Scarica a barriera dielettrica (DBD):** questo *device* (Figura 5) è costituito da due elettrodi metallici paralleli, di cui almeno uno è ricoperto di un materiale dielettrico.

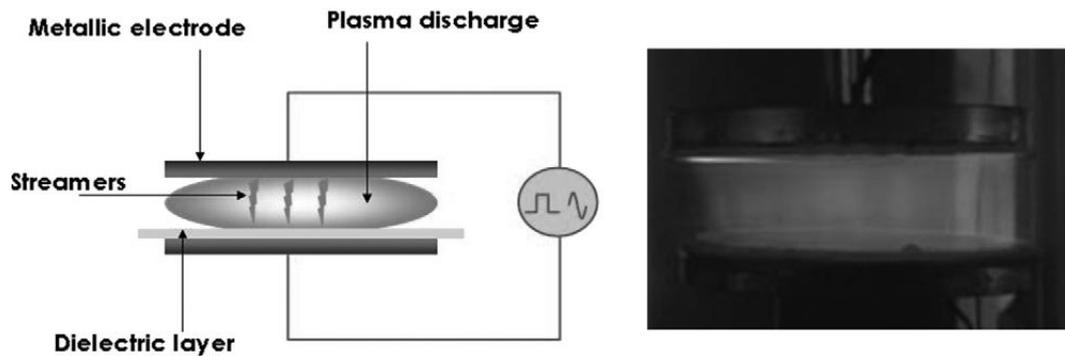


Figura 5. Scarica a barriera dielettrica (immagine: un plasma diffuso non bilanciato a pressione atmosferica)

Il gas fluisce nell'intercapedine che è spessa pochi millimetri in modo tale da assicurare la stabilità del plasma. La scarica viene provocata tramite una corrente sinusoidale oppure pulsata. In base alla composizione del gas di lavoro, al voltaggio e alla frequenza di eccitazione, la scarica può essere a bagliore o filamentosa (composta di streamers che si sviluppano statisticamente sulla superficie del dielettrico). Ad esempio l'utilizzo dell'elio come gas di processo sembra favorire la formazione di una scarica a bagliore.

Lo strato dielettrico gioca un ruolo fondamentale per i seguenti motivi:

- limita la scarica di corrente ed evita la transizione ad arco, che consente di lavorare in corrente continua o pulsata;
- distribuisce in maniera casuale gli streamers sulla superficie dell'elettrodo, assicurando un trattamento omogeneo. La formazione degli streamers è dovuta all'accumulo di elettroni sulla superficie del dielettrico.

## 2.2 Scariche indotte da onde in radio frequenza

Le sorgenti alimentate in RF possono funzionare ad alta o a bassa potenza, influenzando le proprietà del plasma e di conseguenza le potenziali applicazioni. L'impedenza di accoppiamento può essere sia induttiva (alta potenza) che capacitiva (bassa potenza).

### 2.2.1 Scariche ad alta potenza induttive

**Le torce ICP:** si tratta di torce che sfruttano una scarica ad alta potenza. La loro struttura è piuttosto semplice (Figura 6). Il plasma viene acceso e mantenuto da una bobina alimentata in radio frequenza.

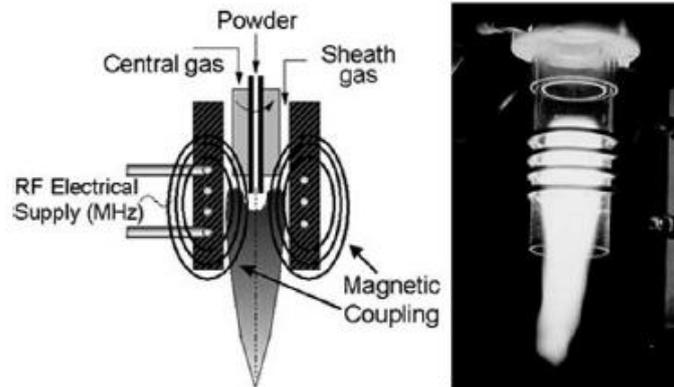


Figura 6. Torcia al plasma in RF

La corrente elettrica che circola attraverso la bobina induce un campo magnetico variabile nel tempo vicino alla zona del plasma. Il campo elettrico circolare che ne deriva (in base alla legge di Faraday) accelera gli elettroni e mantiene accesa la scarica. La frequenza della corrente è pari ad almeno 1 MHz, in questo modo gli elettroni seguono il campo elettrico e non riescono a raggiungere le pareti della torcia. Normalmente a livello industriale si utilizzano frequenze di 13.56 MHz, poiché l'autorità internazionale per le telecomunicazioni consente di produrre onde a 13,56 MHz senza che queste interferiscano con le trasmissioni di onde radio. Questa assenza di contatto riduce l'inquinamento del plasma e delle pareti della torcia rendendo possibile l'utilizzo di differenti tipologie di gas: inerti, riducenti, ossidanti, nitranti.

### 2.2.2 Scariche a bassa potenza capacitive

Per poter provocare una scarica in un gas che fluisce tra due elettrodi è necessario applicare una differenza minima di potenziale, definita tensione di soglia o potenziale di scarica. Questo potenziale minimo dipende dal valore di  $(P \cdot d)$  dove  $P$  è la pressione del gas e  $d$  la distanza tra gli elettrodi: l'andamento della tensione di soglia è descritto dalle curve sperimentali dette Curve di Paschen e dipende dalla natura del gas. A pressione atmosferica, per poter innescare la scarica con una differenza di potenziale ragionevole, la distanza deve essere al massimo di alcuni millimetri.

**APPJ** (*atmospheric pressure plasma jet*): APPJ è una piccola torcia (lunga meno di 20 cm) in RF alimentata a bassa potenza. Il sistema consiste di due elettrodi concentrici attraverso i quali fluisce il gas da ionizzare (Figura 7).

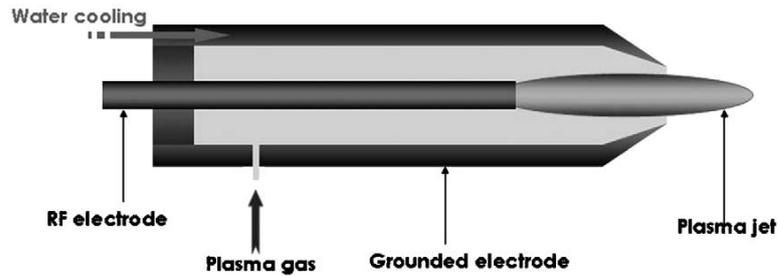


Figura 7. Struttura della torcia APPJ

L'elettrodo centrale è posto ad un potenziale dell'ordine di 100-150 V in radio frequenza in modo tale da innescare una scarica che fuoriesce dall'ugello in maniera più o meno stabile in base al flusso del gas. La potenza immessa è tale da non provocare la transizione al regime ad arco e da non scaldare eccessivamente il getto, la cui  $T_g$  è minore di 700 K. In questa configurazione l'elettrodo non è cavo.

**Il sistema a catodo cavo:** si tratta di un dispositivo (Figura 8) coassiale di dimensioni ridotte (meno di 10 cm) che ricorda la struttura della torcia APPJ.

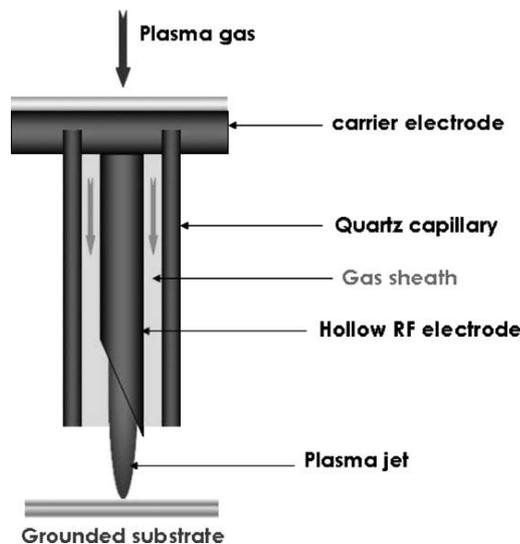


Figura 8. Sistema a catodo cavo

L'elettrodo centrale in RF è costituito da un ago cavo attraverso del quale fluisce il gas ed è inserito in un tubo di quarzo che offre la possibilità di utilizzare un ulteriore gas come rivestimento del getto primario, evitando gli agenti inquinanti dell'ambiente nel quale viene utilizzato. Il plasma viene generato all'interno dell'elettrodo cavo e viene poi spinto all'esterno dal flusso del gas. Il substrato viene posto a potenziale neutro.

Siccome il plasma viene innescato all'interno del catodo, in questa configurazione l'ugello si surriscalda al punto di compromettere la purezza del getto con contaminanti provenienti dalle pareti. Per questo motivo è stato

sviluppato un sistema a barriera prevede l'inserimento di un tubo di quarzo all'interno del catodo cavo. Il tubo in quarzo offre la possibilità di far fluire un sistema di raffreddamento ad acqua fino all'elettrodo, in modo tale da evitare l'eccessivo surriscaldamento.

### 2.3 Scariche indotte da microonde

I vari sistemi a microonde presentano una caratteristica peculiare rispetto agli altri trattati finora (eccezione fatta per le torce ICP), ossia che la loro struttura non prevede elettrodi: si basano quindi sulla capacità delle microonde di trasmettere energia agli elettroni del plasma. L'elevata frequenza di oscillazione, caratteristica di queste onde, agisce solo sulla parte elettronica del gas, alzandone l'energia fino al punto di indurre una ionizzazione. Il gas parzialmente ionizzato diviene quindi plasma e favorisce il propagarsi delle microonde.

Le sorgenti che verranno descritte in seguito sono principalmente basate sui seguenti componenti:

- una sorgente di microonde (generatore, magnetron e circolatore);
- apparecchiatura da microonde (guide d'onda, sistemi di tuning);
- sistema di accensione;
- sistema di immissione del gas.

L'accensione della scarica è la chiave delle sorgenti in microonde, infatti un sistema di autoaccensione della scarica assicura condizioni di lavoro flessibili e ne rende possibile l'industrializzazione. L'energia trasferita al gas di elettroni deve essere abbastanza elevata da accendere il plasma, e per questo sono stati studiati diversi metodi:

- l'accensione indiretta tramite una bacchetta di materiale conduttore che funge da antenna. Le microonde vengono concentrate all'estremità della sbarra;
- una cavità risonatrice nel cui massimo del campo elettrico è posto il flusso del gas;
- una bobina elicoidale che induce un'onda polarizzata circolarmente in modo tale da aumentare la quantità di energia trasferita agli elettroni;

- un materiale con proprietà di conduttore di corrente e di resistenza al calore che irradiato da microonde possa fungere da concentratore del campo, scaldandosi ed innescando il plasma.

Una cavità risonatrice sfrutta il fenomeno della risonanza per amplificare un'onda. La superficie interna riflette un determinato tipo di onda: quando questa entra all'interno della cavità rimbalza avanti e indietro dissipando poca energia e dando origine ad un'onda stazionaria. Con l'ingresso di ulteriori onde, l'energia dell'onda stazionaria viene amplificata e viene quindi utilizzata per iniziare la scarica facendo fluire il gas nel punto di massima energia.

### 2.3.1 Torce al plasma in espansione libera

Queste sorgenti generano un plasma che fluisce in ambiente aperto. In base alla struttura che le caratterizza possono essere distinte in torce metalliche e semi-metalliche.

**Torcia metallica:** la struttura della TIA (Torcia ad Iniezione Assiale) funziona con una tradizionale guida d'onda per la transizione ad una linea coassiale. Il gas fluisce nel condotto più interno della linea coassiale e fuoriesce attraverso un ugello (Figura 9).

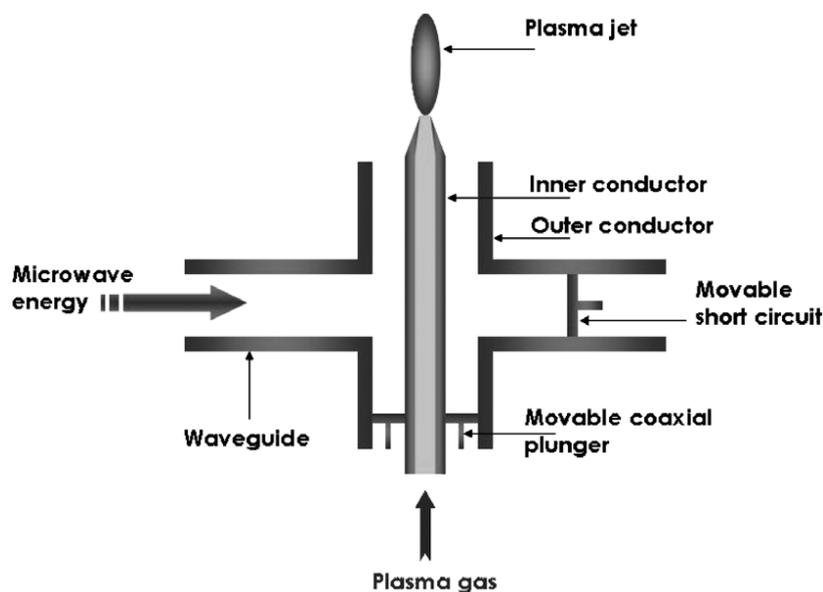


Figura 9. Struttura della TIA

Le microonde vengono generate da un magnetron e raggiungono il gas attraverso delle guide d'onda rettangolari. La scarica viene provocata nella parte alta dell'ugello. In base al tipo di microonde utilizzate è necessario eseguire la

messa a punto del dispositivo tramite degli appositi tuner di corto circuito e di iniziazione, in modo tale da ottimizzare l'intensità del campo e ridurre al minimo la potenza riflessa.

Modifiche fatte da alcuni laboratori prevedono di confinare il plasma utilizzando un tubo di quarzo attorno all'ugello, in modo tale da limitare le interazioni con l'ambiente esterno e ridurre quindi gli agenti inquinanti.

**Torcia semi-metallica:** la struttura della MPT (Microwave Plasma Torch) è molto simile a quella delle torce metalliche, la differenza principale è nel metodo di propagazione delle microonde, infatti non ci sono guide d'onda per la transizione ad una linea coassiale. Il gas fluisce all'interno di un tubo di quarzo (trasparente alle microonde) e il plasma si innesca nella zona di intersezione del tubo con la guida d'onda rettangolare (Figura 10), in seguito viene spinto all'esterno del tubo dal flusso costante di ingresso del gas.

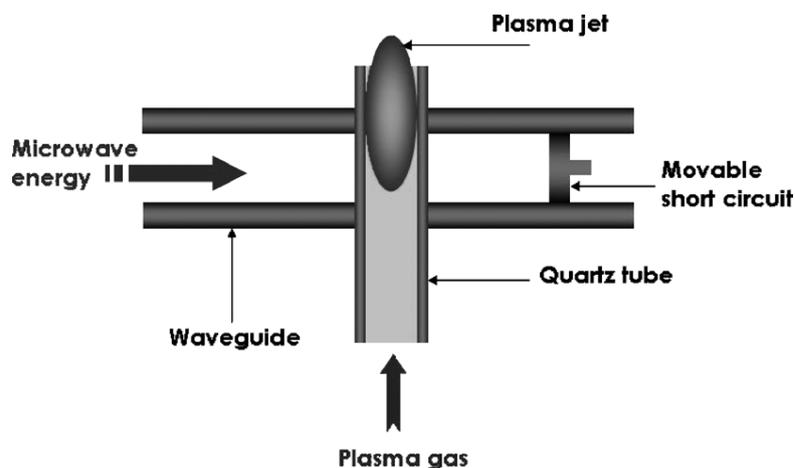


Figura 10. Struttura della MPT

Questo tipo di struttura sfrutta la propagazione superficiale: il modo di propagazione viene convertito da  $TE_{01}$  (nella guida d'onda rettangolare) a  $TM_{01}$  (all'interno del tubo in quarzo). In questo modo le microonde si propagano nell'interfaccia tra il quarzo e il plasma. L'accensione della torcia avviene tramite la via indiretta grazie ad una bacchetta di materiale conduttore che viene posizionata vicino al tubo di quarzo per provocare una scintilla.

## 2.4 Comparazione delle scariche

La tabella seguente mostra le caratteristiche delle principali sorgenti in termini di proprietà del plasma (temperatura e densità degli elettroni, temperatura del gas) e condizioni di lavoro (potenza del generatore, flusso del gas).

**Tabella 1. Caratteristiche delle sorgenti di plasma atmosferico**

Eccitazione	Sorgente	Proprietà del plasma	Condizioni di lavoro
DC	Torçe ad arco	$T_e = T_g \approx 8000-14000$ K	Gas: Ar/He Flusso: 10-150 slm Potenza: 10-100 kW
DC pulsato a bassa frequenza	Corona	$T_e = 40000-60000$ K $T_g < 400$ K $n_e = 10^{15}-10^{19}$ m <sup>-3</sup>	Gas: aria Potenza: centinaia di W
	DBD	$T_e = 10000-100000$ K $T_g < 700$ K $n_e = 10^{18}-10^{21}$ m <sup>-3</sup>	Flusso: 5-40 slm
Radio frequenza	ICP	$T_e = T_g = 6000-11000$ K $n_e = 10^{21}-10^{26}$ m <sup>-3</sup>	Gas: Ar/He Flusso: 10-200 slm Potenza: 50-700 kW
	APPJ	$T_e = 10000-20000$ K $T_g < 600$ K $n_e = 10^{17}-10^{18}$ m <sup>-3</sup>	Gas: O <sub>2</sub> /He Flusso: 50-90 slm Potenza: centinaia di W
	Catodo cavo	$T_e = 3000-11000$ K $T_g < 800$ K $n_e = 10^{17}-10^{18}$ m <sup>-3</sup>	Gas: O <sub>2</sub> /He Flusso: <2 slm Potenza: centinaia di W
Microonde	TIA	$T_e = 13000-14000$ K $T_g = 2400-2900$ K $n_e \approx 10^{21}$ m <sup>-3</sup>	Gas: He Flusso: 2-6 slm Potenza: 100 W – 2 kW
	MPT	$T_e = 16000-18000$ K $T_g = 3000-3500$ K $n_e \approx 10^{20}-10^{21}$ m <sup>-3</sup>	Gas: Ar Flusso: <1 slm Potenza: centinaia di W

## 3 Applicazione delle varie sorgenti di plasma a pressione atmosferica

Le sorgenti di plasma atmosferico descritte finora sono molto differenti tra loro (struttura, alimentazione, temperatura del plasma, condizioni di funzionamento) e per questo presentano differenti applicazioni. Nella parte che segue l'attenzione è focalizzata sulle applicazioni che sono ancora in fase di sviluppo all'interno dei laboratori di ricerca, mentre quelle già da tempo industrializzate sono solo menzionate.

### 3.1 Analisi spettroscopica

Molte delle sorgenti descritte nel capitolo precedente, con particolare attenzione per i plasmi ICP indotti da radio frequenza, possono essere utilizzate come sorgenti di eccitazione per analisi spettroscopiche. In base alla natura dei composti da analizzare, i metodi di inserimento nel plasma possono essere differenti: composti in fase gassosa ad esempio possono essere fatti fluire insieme al flusso principale del gas da ionizzare, altrimenti per composti in fase liquida o solida è preferibile inserire nella struttura della torcia un ulteriore condotto interno a quello del gas principale in modo tale da ottenere una nebulizzazione.

I microplasmi sono particolarmente interessanti per questo aspetto di analisi, perché la loro tecnologia ha molte probabilità di poter essere inserita all'interno di apparecchiature a singolo chip, proponendo così sistemi miniaturizzati di analisi.

### 3.2 Trattamento dei gas

#### 3.2.1 Pulizia dei gas

La pulizia dei gas rappresenta un capitolo di grande importanza economica ed ecologica, considerando che gli inquinanti possono essere vari:

- composti organici volatili (VOCs): monossido di carbonio, clorofluorocarburi (CFCs), idrofluorocarburi (HFCs), idroclorofluorocarburi (HCFCs), ...
- composti inorganici: ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ), diossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ), ...

Questi agenti tossici inquinanti provengono dai gas di scarico dei motori, dalle centrali elettriche, dalle industrie chimiche (solventi, vernici, smalti), dalle

industrie petrolchimiche. I composti sono emessi in atmosfera e causano problemi ambientali come l'esaurimento dello strato di ozono, l'effetto serra, lo smog. Per questo motivo sono stati sviluppati processi efficaci per limitare e rimuovere questi agenti inquinanti tra questi le tecniche al plasma stanno diventando importanti grazie alla loro elevata reattività.

I principi di funzionamento dei trattamenti al plasma possono essere descritti in questo modo: le molecole tossiche vengono decomposte tramite collisioni con le specie energetiche del plasma formando specie radicali che si ricombinano in composti innocui. Le performance di alcune delle sorgenti atmosferiche, utilizzate per la distruzione dei composti nitrati e organici, sono illustrate nella tabella seguente.

**Tabella 2. Pulizia del gas tramite plasma atmosferico**

Struttura	Condizioni di lavoro	Plasma	Inquinanti	Efficienza	Osservazioni
Torce a microonde	0.6 slm 90 W	Ar	NO 2000 ppm	98%	La reazione produce N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> .
		Ar/12% O <sub>2</sub> /2% H <sub>2</sub> O		18%	
Semimetalliche	20 slm pochi kW pulsati	N <sub>2</sub> /NO	NO 500 ppm	50%	-
		N <sub>2</sub> /NO/10% O <sub>2</sub>		-	
	10 slm 1 MW pulsato	N <sub>2</sub> /NO/2% O <sub>2</sub>		50%	Struttura complessa.
Torce a microonde metalliche	1 slm 220 W	Air/CHCl <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub> (3%)	100%	La reazione produce CO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> , HCl, COCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O.
	2 slm 400 W	Air	CFC 50%	100%	La distruzione è più efficace in aria che in N <sub>2</sub> .
	5 slm 400 W	N <sub>2</sub> /NO	NO 100 ppm	90%	Non produce NO <sub>x</sub> .

Questi risultati rivelano come le sorgenti di plasma atmosferico siano adatte per la pulizia dei gas, anche se il processo necessita di ulteriori miglioramenti: l'efficienza deve essere migliorata ed è necessario evitare la creazione di prodotti tossici dalle reazioni chimiche.

Da questo punto di vista, il metodo di inserimento del gas sembra essere un punto chiave nello sviluppo. Deve essere progettato in modo tale da far permanere gli inquinanti il maggior tempo possibile all'interno del plasma. Per di più bisogna trovare la velocità del flusso ideale: abbassando il flusso del gas si aumenta il tempo di permanenza del gas nella scarica, incrementando l'efficienza del processo ma compromettendo la stabilità del plasma.

L'aggiunta di ossigeno gassoso alla miscela abbassa il potenziale riducente del reattore al plasma per la distruzione di NO<sub>x</sub>. La ionizzazione delle molecole di O<sub>2</sub>

consuma l'energia del plasma riducendo la quantità di energia che può essere sfruttata nella decomposizione di  $\text{NO}_x$ . Inoltre, le collisioni tra  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  possono portare alla formazione di  $\text{NO}_x$  riducendo l'efficienza della reazione. Per questo, dato che la creazione di  $\text{NO}_x$  è favorita dall'elevata temperatura, è preferibile lavorare con sorgenti pulsate.

### 3.2.2 Sintesi dei gas

Dato che il plasma è un supporto caratterizzato da una elevata reattività chimica, può essere sfruttato nella sintesi di vari prodotti: idrocarburi, ozono, ... A valle del reattore i prodotti vengono identificati tramite gascromatografia (GC) accoppiata con la spettroscopia di massa (MS). La quantità di gas prodotto può essere determinata mediante rivelatore GC: FID (flame ionization detector) per gli idrocarburi e TCD (thermal conductivity detector) per  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ .

**Idrocarburi:** la produzione di acetilene tramite il plasma ad arco (cracking di idrocarburi a basso numero di atomi di carbonio in presenza di idrogeno) è stata industrializzata da anni. Questo processo è molto flessibile: la produzione può essere calibrata sulle fabbisogno di acetilene.

In Giappone è stata indagata in laboratorio la conversione del metano tramite una scarica pulsata (corona) per riuscire a produrre combustibili a idrocarburi più pesanti come ad esempio l'alcol o la formaldeide. Siccome questi composti sono liquidi in condizioni normali, è più economico e sicuro trasportarli su lunghe distanze rispetto al metano. In Cina è stato sintetizzato un additivo per motori diesel partendo dal DME (dimetil etere) e sfruttando il DBD in modo tale da ridurre l'emissione di particolato carbonioso e fumo.

**Ozono:** l'ozono presenta varie applicazioni nell'industria farmaceutica e chimica e nel trattamento di acqua, carta e cibi. Sostanzialmente esistono due tecnologie per la produzione dell'ozono: una sfrutta la luce ultravioletta, e l'altra il plasma (corona o DBD).

I generatori basati sulla tecnologia del plasma sono più adatti alla produzione di grandi quantità di ozono, dato che la concentrazione prodotta dal metodo UV è dell'ordine di 0,1 % in peso, mentre quella prodotta dalla scarica a corona è tra 1% e 6% in peso.

Per quanto riguarda il plasma, il gas precursore utilizzabile può essere ossigeno, ossigeno/azoto oppure aria. Inizialmente deve essere divisa una

molecola di O<sub>2</sub> formando due radicali liberi che possono reagire con una ulteriore molecola diatomica di ossigeno per formare la molecola di ozono.

I generatori al plasma di laboratorio di ozono funzionano secondo i principi della scarica a corona mentre quelli industrializzati si basano sulla tecnica del DBD.

### 3.3 Trattamento dei materiali: trattamenti di superficie

Esistono diversi metodi per trattare una superficie: pulizia (decontaminazione, rimozione di grassi), attivazione (proprietà di aderenza o antiaderenza), etching, funzionalizzazione (conduttività elettrica, protezione dalla corrosione, barriere chimiche, ...). Le fasi di pulizia e attivazione spesso precedono quella di deposizione, e la qualità della superficie è determinante per la qualità del rivestimento.

**Pulizia:** la pulizia superficiale consiste nella rimozione di contaminanti (olio, polvere, ossidi, agenti biologici e chimici, prodotti di lavorazione) dalla superficie del substrato.

Per molto tempo infatti le superfici venivano sgrassate con solventi alogenati, ma a causa delle rigide normative ambientali del protocollo di Montreal e l'enorme effetto nocivo per l'ambiente di questa tipologia di solventi, si è iniziato a sviluppare delle alternative ad essi. Tra queste il trattamento tramite plasma risulta un metodo efficace di pulizia superficiale. Oltretutto il trattamento al plasma agisce a basse temperature (50-100°C) che lo rende applicabile su materiali con bassa temperatura di decomposizione (ad esempio il PET).

In questo tipo di trattamenti il parametro più importante da considerare non è la temperatura di processo, ma la composizione del gas: le specie energetiche metastabili (N<sub>2</sub>, He) giocano un ruolo determinante nella distruzione di contaminanti. Inoltre i trattamenti effettuati con il plasma agiscono solo in superficie, lasciando inalterata la parte di bulk del materiale.

**Etching:** l'etching di superficie consiste nella rimozione di materiale dalla superficie trattata in modo tale da creare un rilievo (ad esempio un solco in un materiale dielettrico che deve essere successivamente metallizzato). Il rate di rimozione dipende da numerosi parametri: la composizione del plasma (presenza o meno di specie reattive di ossigeno - ROS), la natura del substrato, le condizioni

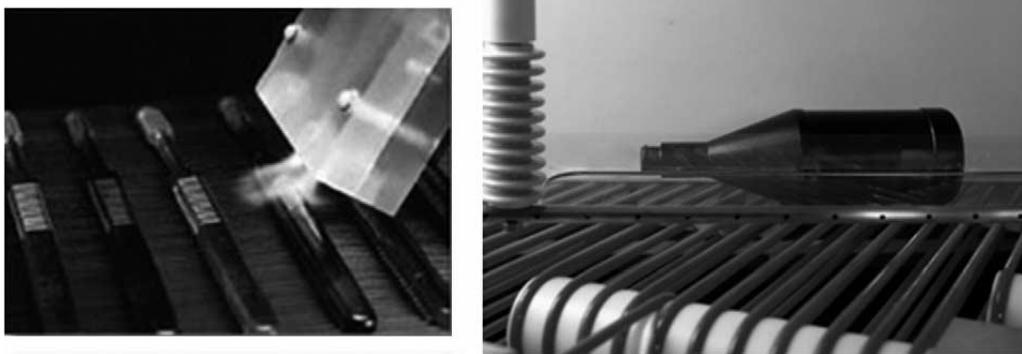
di esercizio (potenza, flusso del gas, posizione del substrato). L'elio viene utilizzato nella miscela per stabilizzare la scarica e come portatore di specie metastabili che aumentano l'efficacia dell'etching.

**Funzionalizzazione:** l'attivazione superficiale consiste nell'applicazione di caratteristiche chimiche o fisiche (specie attive del plasma) sulla superficie del materiale, in modo tale da fornirgli proprietà specifiche variandone l'energia superficiale.

Ad esempio, un plasma di argon-ossigeno apporta alla superficie funzionalità polari e idrofili che, che innalzano l'energia superficiale. Questo tipo di attivazione è utile per preparare la superficie ad altri trattamenti: metallizzazione, pittura, stampa, rivestimento, adesione, legatura. D'altra parte, utilizzando un gas di Ar-CF<sub>4</sub> è possibile ottenere una fluorurazione della superficie, fornendole caratteristiche antiaderenti.

L'efficacia del trattamento di attivazione può essere caratterizzato grazie a due diversi metodi:

- misura dell'angolo di contatto tra la superficie del materiale trattato e una goccia d'acqua:  $\theta > 90^\circ$  significa superficie idrofobica mentre  $\theta < 90^\circ$  corrisponde ad una superficie idrofila (vedi Figura 12 e Figura 11);
- valutazione dell'energia superficiale tramite inchiostri calibrati (vedi Figura 13).



**Figura 11. Trattamento con Plasma-Jet per aumentare la bagnabilità e sistema BottleDyne per trattare superfici 3D**

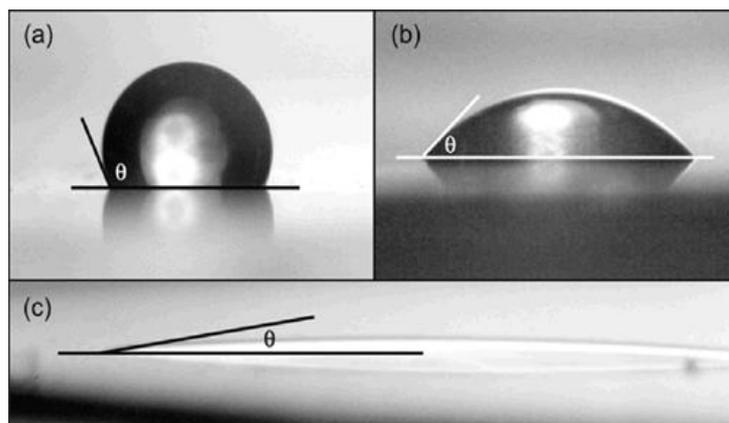


Figura 12. Angolo di contatto per diversi trattamenti di una superficie di vetro borosilicato: a) trattamento con cera, b) senza trattamento, c) trattamento al plasma di argon

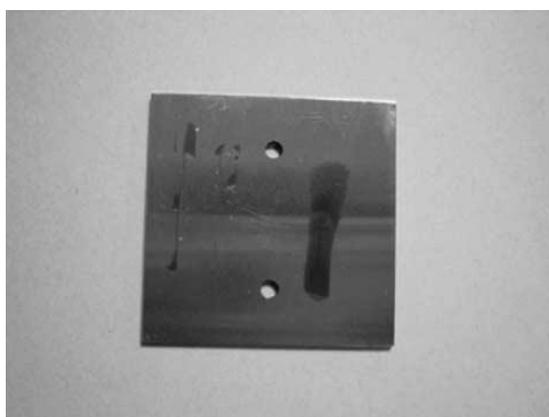


Figura 13. Diffusione dell'inchiostro in un campione prima (sinistra) e dopo (destra) il trattamento al plasma

L'analisi spettroscopica (FTIR, XPS) della superficie trattata può collegare l'evoluzione dell'energia superficiale con la composizione superficiale e con i parametri chimici.

Siccome l'attivazione superficiale non è permanente, anche se presenta dei tempi di stabilità piuttosto lunghi, l'ideale sarebbe riuscire ad integrare i processi al plasma lungo le linee di produzione industriale, evitando in questo modo la manipolazione e l'eventuale stoccaggio delle superfici appena attivate.

### 3.4 Trattamento dei materiali: rivestimenti

I coating servono per ottenere particolari funzioni sulla superficie dei materiali (barriere chimiche, resistenza alla corrosione, conduttività elettrica) lasciando inalterate le proprietà (in particolar modo quelle meccaniche) della parte bulk. Sono stati sviluppati due tipi di coater al plasma atmosferico:

- Air Plasma Spray (APS)
- Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

**APS:** il materiale da depositare, una sottile polvere sospesa nel gas di supporto, viene spinta nel getto di plasma, dove le particelle vengono accelerate e scaldate. In seguito le particelle fuse (o semi-fuse) colpiscono la superficie del substrato ad alta velocità, appiattendosi e raffreddandosi molto rapidamente: durante questa rapida solidificazione possono crearsi delle fasi metastabili (o anche vetrose). (Figura 14)

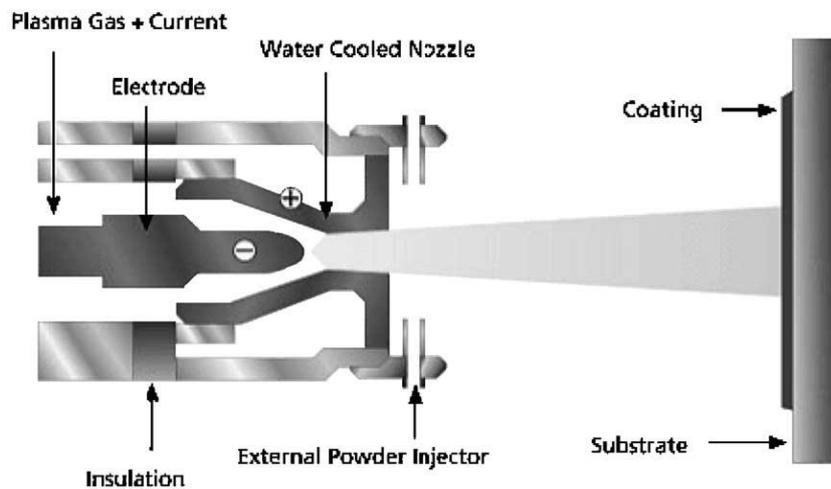


Figura 14. Schema del sistema APS

Il rivestimento si forma quando milioni di particelle si depositano l'una sull'altra formando una struttura stratificata. In effetti si tratta di una struttura lamellare caratterizzata da una porosità interconnessa che può raggiungere anche il 30% del volume (Figura 15). Lo spessore del film varia tra 50  $\mu\text{m}$  e qualche millimetro.

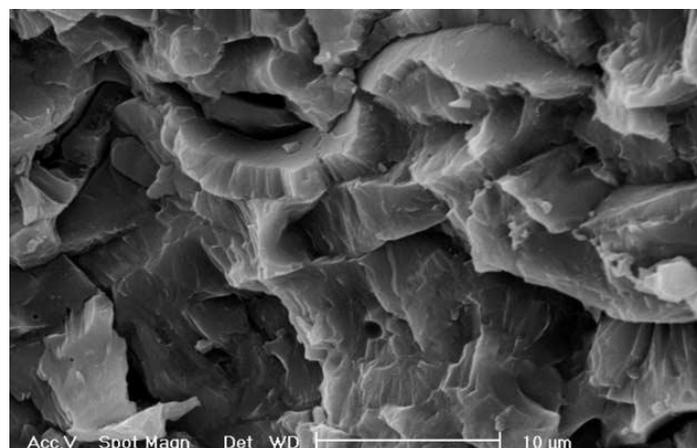


Figura 15. Immagine SEM della sezione di un rivestimento APS di allumina

Siccome il getto di plasma può raggiungere anche temperature di 15000 K, molti materiali (metalli, ceramiche, cermet) possono essere utilizzati come precursore a patto che alle temperature di esercizio non si abbia decomposizione o evaporazione del materiale precursore, ma solo la fusione. La differenza tra la temperatura di fusione e di decomposizione o evaporazione deve essere maggiore di 300 K.

Per questa tipologia di applicazioni è possibile utilizzare dia torce in DC che del tipo ICP.

**PECVD:** nella tecnica PECVD i precursori da depositare si trovano in forma gassosa (o liquidi trasportati da gas). Il plasma (caldo o freddo) viene sfruttato come supporto chimicamente reattivo per attivare le reazioni del rivestimento. Le specie reattive vengono trasportate fino al substrato dove vengono adsorbite, reagiscono e formano i prodotti che vengono quindi desorbiti e rimossi.

Sono state sviluppate due configurazioni di PECVD: diretta e remota. Nella modalità diretta il gas e il precursore vengono inseriti simultaneamente nella scarica, assicurando la completa decomposizione del precursore per formare il substrato.

Nella configurazione remota solamente il gas del plasma viene eccitato nella scarica, mentre il precursore viene introdotto all'interno degli ultimi bagliori dove sopravvivono solamente le specie con tempi di vita lunghi. Questa configurazione permette un controllo maggiore della reazione grazie alla ridotta presenza di specie reattive. Il precursore reagisce solo parzialmente, permettendo l'assorbimento di molecole di dimensione maggiore nel substrato. Grazie a questa struttura, che prevede maggiore distanza tra la scarica e il substrato, è possibile quindi depositare anche su materiali polimerici.

### 3.5 Trattamento dei materiali per il loro smaltimento

Durante questi ultimi anni, uno dei problemi di cui più spesso si sente parlare è quello dello smaltimento dei rifiuti solidi: sempre maggiori sono infatti le norme che regolano le modalità di raccolta, smaltimento e stoccaggio. Data la vasta disponibilità di plasmi a pressione atmosferica è stata possibile la loro applicazione in questo settore.

I reattori al plasma possono essere utilizzati per fondere oppure, con l'aggiunta di ossidi formatori di vetro, per vetrificare i rifiuti in modo tale da formare un

prodotto stabile, senza perdite, nella quale le sostanze inquinanti sono intrappolate nel reticolo amorfo. Questo prodotto vetrificato possiede le potenzialità per essere riutilizzato: si possono ad esempio recuperare altri prodotti con alto valore aggiunto, come i rottami di metalli. Anche i rifiuti pericolosi organici possono essere decomposti termicamente in prodotti più semplici e meno dannosi. In alternativa la frazione organica può essere trattata con metodi di gassificazione o pirolisi (come nel caso della pulizia dei gas) in modo tale da convertirla in gas sintetico (*syngas*) da utilizzare in sostituzione ai combustibili fossili.

Lo svantaggio maggiore dei processi al plasma consiste nell'uso dell'elettricità, che è una risorsa energetica relativamente costosa. Comunque, potrebbe essere un processo economicamente sostenibile considerandolo come parte di un investimento a lungo termine per fornire una soluzione valida di smaltimento dei rifiuti.

In questo tipo di applicazioni i sistemi al plasma più spesso utilizzati e con maggiore efficienza sono quelli basati sul plasma ad arco trasferito: l'energia elettrica fornita viene sfruttata in maniera migliore rispetto all'arco portatore di corrente e non presenta correnti parassite per la combustione dell'azoto presente nell'aria. Le temperature ottenibili grazie a questo tipo di plasma (che può arrivare fino a 20000 K) è sufficiente per fondere anche i metalli più refrattari.

Esistono tre diverse classi di smaltimento dei rifiuti tramite i plasma termici:

- pirolisi o gassificazione dei rifiuti organici pericolosi utilizzando reattori con torce al plasma portatori di corrente, o con torce ICP in radio frequenza;
- trattamento dei materiali solidi, o liquami, utilizzando una combinazione di pirolisi e vetrificazione dei prodotti in un reattore con torce ad arco trasferito;
- la bonifica dei prodotti dei processi industriali, come i filtri d'aria per la polvere provenienti dai forni ad arco elettrico (EAF).

Sono numerosi gli impianti attivi e in fase di studio. Un esempio interessante è quello dello studio di un metodo di smaltimento dei residui contenenti amianto: l'elevato grado di attivazione del plasma permette di distruggere completamente le fibre di amianto senza la produzione di polvere nociva, trasformando le fibre polimorfe in una struttura simile a quella della roccia.



## 4 Conclusioni

La potenziale applicazione delle sorgenti di plasma a pressione atmosferica è condizionata dalle proprietà del plasma (in particolar modo dalla temperatura del gas), e quindi dal metodo di eccitazione.

Alcune applicazioni necessitano di basse temperature (ad esempio il trattamento dei polimeri), mentre altre hanno bisogno di elevate temperature.

Per ottenere basse temperature è possibile sfruttare sorgenti a bassa potenza di lavoro (qualche centinaio di watt) oppure la zona *plume* del plasma delle sorgenti ad alta potenza. Bisogna però tener presente che allontanandosi dalla zona centrale la densità delle specie attive scende drasticamente. Con questa tipologia di plasmi è possibile ad esempio eseguire trattamenti preliminari di EPDM e polimeri termoplastici, oppure anche sterilizzazioni di confezionamenti in PET per l'industria farmaceutica.

Temperature elevate del gas di processo sono invece ottenibili con sorgenti ad alta potenza di lavoro e quindi le sorgenti ad arco, ad induzione o a microonde sono le più adatte a questo scopo. È possibile ad esempio sfruttare il plasma ad arco per la saldatura industriale, sia MIG che TIG, o anche per il taglio di materiali alto fondenti come le ceramiche. Le sorgenti induttive, invece, possono essere sfruttate per lo smaltimento dei rifiuti solidi: l'alta temperatura del plasma porta alla completa pirolisi dei rifiuti organici pericolosi, mentre i rifiuti inorganici possono essere fusi e vetrificati.

Per scopi futuri è importante sottolineare lo sviluppo delle sorgenti di microplasma: rappresentano un grande interesse grazie alla loro miniaturizzazione che le rende applicabili ad una vasta gamma di operazioni (analisi spettrochimica, trattamento dei gas, sterilizzazione, rivestimenti).



## Bibliografia

- 1) Conrads, H.; Schmidt, M., *Plasma Sources Sci. Technol.* **9** **2000**, 441-454;
- 2) Tendero, C.; Tixier, C.; Tristant, P.; Desmaison, J.; Leprince, P., *Spectrochimica Acta Part B* **61** **2006**, 2-30;
- 3) Heberlein, J.; Murphy, A.B., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** **2008**, 053001;
- 4) Gomez, E.; Amutha Rani, D.; Cheeseman, C.R.; Deegan, D.; Wise, M.; Boccaccini, A.R., *Journal of Hazardous Materials* **161** **2009**, 614–626;
- 5) Pira Cristian, *Tesi di master in trattamenti di superficie per l'industria*, Università degli Studi di Padova, A.A. 2006/2007;
- 6) [http://www.harrickplasma.com/applications\\_cleaning.php](http://www.harrickplasma.com/applications_cleaning.php);