

# Scienza dei materiali e ingegneria dell'innovazione

*Emanuele Galvanetto, Francesca Borgioli, Stefano Caporali,  
Rosa Taurino, Nicola Calisi*

Il gruppo di ricerca di Scienza e Tecnologia dei Materiali del Dipartimento di Ingegneria (DIEF) si occupa già da più di 40 anni dello studio dei materiali sia per attività di ricerca che per consulenza a terzi.

Fin dai primi anni 2000 il gruppo di ricerca è stato attivo nello studio dei trattamenti di nitrurazione a bassa temperatura sugli acciai inossidabili, in particolare sugli acciai inossidabili austenitici. Questo tipo di trattamento consente di incrementare la durezza superficiale degli acciai inossidabili, e quindi la loro resistenza a usura, mantenendo o addirittura aumentando la loro resistenza a corrosione grazie alla formazione delle cosiddette fasi espanse. L'interesse per questi trattamenti è molto cresciuto negli ultimi anni in ambito internazionale, e il gruppo ha dato il suo contributo nell'approfondire le condizioni di formazione delle fasi espanse e lo studio delle loro caratteristiche (Borgioli et al. 2005; Fossati et al. 2011; Stio et al. 2016; Borgioli 2022), pubblicando numerosi articoli sull'argomento. In particolare, per la prima volta ha applicato la nitrurazione a bassa temperatura su un acciaio della serie 2xx (AISI 202) (Borgioli et al. 2010) ed ha dimostrato che è possibile nitrurare acciai inossidabili austenitici Ni-free senza pregiudicare la loro resistenza a corrosione (Borgioli et al. 2018). Recenti studi hanno riguardato anche gli acciai inossidabili ferritici e la formazione delle fasi espanse in questa tipologia di materiali (Borgioli et al. 2024). Lo studio dei trattamenti di nitrurazione a bassa temperatura sugli acciai inossidabili per usi industriali e nell'ambito biomedico è stato finanziato anche da contributi dell'Ente Cassa di Risparmio di Firenze grazie ai progetti «Applicazione di trattamenti innovativi per la modificazione superficiale di acciai inossidabili» e «Trattamenti innovativi di modificazione superficiale di acciai inossidabili austenitici per applicazioni biomediche», in collaborazione con il Dipartimento di Scienze Biochimiche dell'Università Firenze (ora Dipartimen-

Emanuele Galvanetto, University of Florence, Italy, emanuele.galvanetto@unifi.it, 0000-0003-1742-6836

Francesca Borgioli, University of Florence, Italy, francesca.borgioli@unifi.it, 0000-0003-3779-1662

Stefano Caporali, University of Florence, Italy, stefano.caporali@unifi.it, 0000-0002-5673-0462

Rosa Taurino, University of Florence, Italy, rosa.taurino@unifi.it, 0000-0001-7834-9948

Nicola Calisi, University of Florence, Italy, nicola.calisi@unifi.it, 0000-0001-5060-859X

Referee List (DOI 10.36253/fup\_referee\_list)

FUP Best Practice in Scholarly Publishing (DOI 10.36253/fup\_best\_practice)

Emanuele Galvanetto, Francesca Borgioli, Stefano Caporali, Rosa Taurino, Nicola Calisi, *Scienza dei materiali e ingegneria dell'innovazione*, © Author(s), CC BY 4.0, DOI 10.36253/979-12-215-0972-4.17, in Bruno Facchini, Giovanni Ferrara, Rocco Furferi (edited by), *Ingegneria Industriale & Ingegneria dell'Informazione per il territorio fiorentino – 1. Ingegneria Industriale*, pp. 117-122, 2026, published by Firenze University Press, ISBN 979-12-215-0972-4, DOI 10.36253/979-12-215-0972-4

to di Scienze Biomediche, Sperimentali e Cliniche Mario Serio), l'Istituto dei Sistemi Complessi (ISC) del CNR e della ditta Cecchi s.r.l. (Firenze).

Grazie ai contributi ricevuti dall'Ente Cassa di Risparmio di Firenze è stato possibile arricchire la strumentazione del laboratorio con un potenziostato/galvanostato (Reference 3000, Gamry) per lo studio del comportamento a corrosione, un rugosimetro a tastatore per la misura della rugosità superficiale (Talysurf Intra, Taylor Hobson) e un dispositivo per la valutazione della bagnabilità superficiale (PG-X, Fibro System AB).

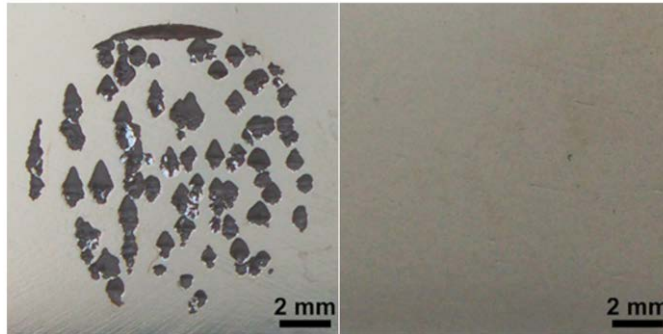


Figura 71 – A sinistra, acciaio inossidabile AISI 316L non trattato e, a destra, nitruato, dopo prova potenziodinamica per valutare la resistenza a corrosione in soluzione di cloruro di sodio.

Successivamente, a partire dal 2018, il gruppo di ricerca ha ampliato le sue tematiche includendo lo studio di film galvanici e processi di anodizzazione, partecipando, sia come responsabile di progetto sia come partner, a tre progetti finanziati dalla Regione Toscana all'interno del bando POR CREO – FESR 2014-20. In particolare, per i progetti CERTIX ed EL4ALL, il gruppo ha ricoperto il ruolo di responsabile scientifico, mentre per il progetto THIN-FASHION ha partecipato come partner. In particolare, il progetto CERTIX aveva come obiettivo quello di realizzare uno strumento per il controllo direttamente in linea produttiva dello spessore di film galvanici. Per quanto riguarda il progetto EL4ALL, questo si prefiggeva di sviluppare nuovi processi galvanici basati sull'utilizzo di DES (deep eutectic systems) in particolare di elettrodeposizione di alluminio e di processi di anodizzazione dell'alluminio e del titanio (Gabellini et al. 2023). Questo processo ha permesso di acquisire competenze specifiche sui processi di anodizzazione e di sviluppare processi per il controllo non solo morfologico, ma anche strutturale delle superfici metalliche. I risultati ottenuti in questo ambito hanno permesso di ottimizzare i bagni di anodizzazione a base di glicole etilenico, che si sono dimostrati più efficaci e versatili rispetto ai bagni tradizionali nella regolazione del rapporto anatase/rutilo, oltre che nelle dimensioni dei cristalliti e nello spessore dello strato di anodizzazione. Questi studi hanno portato alla pubblicazione di contributi scientifici (Gabellini et al. 2020) e all'avvio di collaborazioni industriali.

Importante anche il progetto THIN-FASHION con lo studio e realizzazione, di film sottili di metalli nobili per l'industria della moda e del lusso consentendo l'acquisizione, all'interno del laboratorio congiunto MatchLab, di uno strumento magnetron sputtering per la deposizione CVD di film sottili (Martinuzzi et al. 2022). Tale implementazione strumentale ha permesso un notevole potenziamento dell'attività di deposizione dei film sottili e studi sull'utilizzo di perovskiti ibride come materiali per applicazioni optoelettroniche e fotovoltaiche. Tale pionieristica attività ha permesso di ottenere diversi finanziamenti da parte di Ente Cassa di Risparmio (Borri et al. 2020):

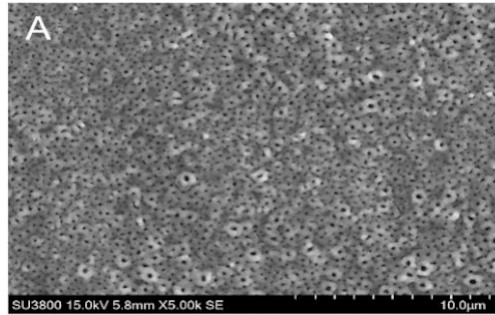


Figura 72 – Immagine SEM di TiO<sub>2</sub> (anatase) nanostrutturato ottenuto per anodizzazione.

- Progetto «Sviluppo di materiali nanostrutturati per la valorizzazione delle produzioni locali nel campo delle energie rinnovabili»;  
Progetto «**EFFUSE** – Materiali ad effetto magnetico in fotoreazioni su superfici» finanziato da (Id progetto: 46394);
- Progetto: «**SUPPORto**» – Sintesi di nuove perovskiti senza piombo per applicazioni ottiche e fotovoltaiche. (Id progetto: 24047).

Sempre nell'ambito dei progetti Regione Toscana, il gruppo di ricerca ha avuto la possibilità di collaborare con aziende del comprensorio grazie al progetto Metal-Ink, finanziato all'interno del bando POR-FESR 2014-20 (Bando 1) con la partecipazione di realtà industriali del territorio toscano. Scopo del progetto era la messa a punto di un nuovo processo per la decorazione sia dei materiali metallici utilizzati in ambito moda e fashion, che di materiali ceramici avanzati. I risultati del progetto hanno portato alla presentazione di un brevetto industriale ed è alla base di altri progetti di ricerca quali il progetto CerLux, presentato e finanziato all'interno del bando MISE e attualmente in fase di sviluppo. A questi progetti si aggiungono progetti finanziati da importanti centri di ricerca internazionali quali il Diamond Light Source, UK's national synchrotron (UK), che ha finanziato lo studio «Structure, texture and residual stress analysis of sputtered lead halide perovskite thin films for electronics and solar cells» garantendo l'utilizzo della linea Instrument: I07: Surface and Interface Diffraction, per studi avanzati sulla natura dei film a base perovskitica da noi depositati (Calisi et al. 2023). Altre tematiche di ricerca affrontate riguardano lo sviluppo di materiali nanostrutturati nel settore ceramico. Tale attività ha permesso, nel 2017, di ottenere il finanziamento per il progetto «Sviluppo di dopanti nanostrutturati per il miglioramento delle performance dei manufatti ceramici 'MADE IN TUSCANY'» – acronimo «DOPCer», cofinanziato nell'ambito del POR FESR Toscana 2014-20. Sempre in questi anni, l'accesso a grandi facilities di ricerca internazionali si è svolto con una certa regolarità grazie a collaborazioni instaurate nell'ambito della caratterizzazione di materiali di interesse per le scienze planetarie. Grazie anche al finanziamento ottenuto dalla Regione Toscana nell'ambito del POR FSE 2014-20, Asse A Occupazione – (bando per progetti congiunti di alta formazione attraverso l'attivazione di assegni di ricerca), attraverso il progetto «ASSIEME» (Analisi Strutturale e 3D di Meteoriti Metalliche e creazione di Database Multimediali), il gruppo è stato coinvolto nella caratterizzazione di meteoriti. È stato così possibile applicare tecniche avanzate di caratterizzazione strutturale (microtomografia, diffrazione X ad alta risoluzione) basate anche sull'uso dei neutroni per lo studio di materiali extraterrestri, individuando caratteristiche strutturali quali

tessitura e stress residui (Grazzi et al. 2018; Shehaj et al. 2024), con un approccio innovativo e avanzato per lo studio del Sistema Solare. In particolare, il proposal denominato «Structural Characterization of Iron Meteorites» (proposal 7820), presentato presso ANSTO – Australia's Nuclear Science and Technology Organisation, è stato finanziato ed è stato svolto in due fasi su due linee: DINGO (tomografia neutronica) e KOWARI (diffrazione neutronica).



Figura 73 A sinistra, rendering 3D della meteorite Seymchan ottenuta per microtomografia di neutroni; a destra, Immagine dei due grani dell'asteroide Ryugu messi a disposizione dall'agenzia JAXA ed analizzati presso i laboratori Unifi.

Questi studi hanno poi costituito il background formativo per il progetto Prestige, presentato in collaborazione con INAF nel 2022, che ha portato nel 2023 a condurre, presso l'Ateneo Fiorentino (unico in Italia), l'indagine su due frammenti dell'asteroide Ryugu recuperati dalla missione Hayabusa2 dell'Agenzia Spaziale Giapponese (JAXA)<sup>1</sup>.

L'interesse verso i materiali per applicazioni spaziali è proseguito e sarà uno dei principali ambiti di ricerca nel prossimo futuro, anche grazie alla partecipazione al progetto PE15 – Attività spaziali, bandito all'interno del piano PNRR del MUR e dall'Agenzia Spaziale Italiana (ASI), denominato Space it up<sup>2</sup> che coinvolge il gruppo come referente di Unifi per lo spoke 8. Due sono i principali ambiti di ricerca di questo ambizioso progetto: la realizzazione di manufatti ceramici utilizzando risorse planetarie locali, come la regolite lunare e marziana, e lo sviluppo di detector per le radiazioni ionizzanti a base di perovskite.

Sempre nell'ambito dello studio di materiali ceramici avanzati e dell'Additive Manufacturing, il background sempre più eterogeneo del gruppo di ricerca ha permesso di portare avanti studi su materiali ceramici avanzati per tecnologie di Additive Manufacturing, in collaborazione con il Politecnico di Torino (PoliTO). In particolare, grazie al progetto «Dense Eutectic Ceramic Oxide by Additive Manufacturing; Sustainable by Design Materials and Technologies (ECOBAM)», finanziato dall'Unione Europea – Next Generation EU, nell'ambito dei progetti PRIN 2022 PNRR (D.D.1409 del 14/09/2022 Ministero dell'Università e della Ricerca), di cui il gruppo è responsabile di unità e PoliTO il responsabile scientifico, il gruppo di ricerca sta conducendo studi sulla realizzazione di materiali ceramici eutettici a base di allumina. Il finanziamento di questo progetto ha consentito l'espansione dei laboratori di Scienza e Tecnologia dei Materiali grazie all'acquisizione di un granulometro laser (Granulometro Laser «Ma-

<sup>1</sup> <https://www.unifimagazine.it/cosmo-frammenti-asteroide/>

<sup>2</sup> <https://www.unifimagazine.it/unifi-protagonista-della-ricerca-spaziale-italiana/>

stersizer 3000»), incrementando così la dotazione strumentale presente nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIEF).

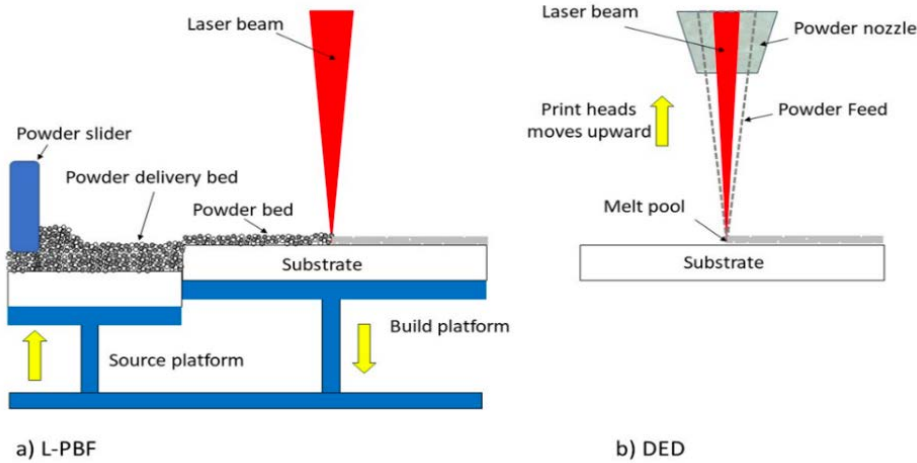


Figura 74 – Schema rappresentativo delle tecnologie di produzione additiva laser a) L-PBF e b) DED, usate per progetto ECOBAM.

#### Riferimenti bibliografici

- Borgioli, F. 2022. “The “Expanded” Phases in the Low-Temperature Treated Stainless Steels: A Review.” *Metals* 12: 331.
- Borgioli, F. 2024. “Formation of Expanded Phases in Ferritic Stainless Steel Nitrided at Low Temperatures.” *Surface and Coatings Technology* 447: 130309.
- Borgioli, F. et al. 2005. “Glow-discharge Nitriding of AISI 316L Austenitic Stainless Steel: Influence of Treatment Temperature.” *Surface and Coatings Technology* 200: 2474-80.
- Borgioli, F. et al. 2010. “Low Temperature Glow-Discharge Nitriding of a Low Nickel Austenitic Stainless Steel.” *Surface and Coatings Technology* 204: 3410-17.
- Borgioli, F., Galvanetto, E. e T. Bacci. 2018. “Corrosion Behaviour of Low Temperature Nitrided Nickel-Free, AISI 200 And AISI 300 Series Austenitic Stainless Steels in NaCl Solution.” *Corrosion Science* 136: 352-65.
- Borri, C. et al. 2020. “Proof-of-Principle of Inorganic Lead Halide Perovskites Deposition by Magnetron-Sputtering.” *Nanomaterials* 10: 60.
- Calisi, N. et al. 2023. “CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Thin Films by Magnetron Sputtering: The Role of the Substrate on Texture and Morphology.” *Thin Solid Films* 783.
- Fossati, A. et al. 2011. “Improvement of Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels by Means of Glow-Discharge Nitriding.” *Corrosion Reviews* 29: 209-21.
- Gabellini, L. et al. 2023. “Effect of Bath Composition on Titanium Anodization Using the Constant-Current Approach: A Crystallographic and Morphological Study.” *Coatings* 13: 1284.
- Gabellini, L. et al. 2024. “Anodization From Ionic Liquid and Deep Eutectic Solvents: Alternative Routes to Traditional Surface Treatment.” *Eurocorr2020 conference 7-11 September 2020.ings Technology* 477: 130309.
- Ghilardi, M. et al. 2019. “Smart Lenses with Electrically Tuneable Astigmatism.” *Scientific Reports* 9(1): 16127.
- Grazzi, F. et al. 2018. “Different Conditions of Formation Experienced by Iron Meteorites as Suggested by Neutron Diffraction Investigation.” *Minerals* 8(19).

- Maffli, L. et al. 2015. "Ultrafast All-Polymer Electrically Tunable Silicone Lenses." *Advanced Functional Materials* 25(11): 1656-65.
- Martinuzzi, S. M. et al. 2022. "A Comparative Research on Corrosion Behavior of Electroplated and Magnetron Sputtered Chromium Coatings." *Coatings* 12(2): 257.
- Shehaj, X. et al. 2024. "Textural Study of Vesicles in Tagish Lake (C2-ung) Meteorite Fusion Crust: Constraints on Vesicle Formation during Their Entry into the Earth's Atmosphere." *Minerals* 14(1): 99.
- Stio, M. et al. 2016. "Cultures and Co-Cultures of Human Blood Mononuclear Cells and Endothelial Cells for the Biocompatibility Assessment of Surface Modified AISI 316L Austenitic Stainless Steel." *Materials Science and Engineering C* 69: 1081-91.