

LA CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI

Luca Pezzato
luca.pezzato@unipd.it

La caratterizzazione dei materiali

- Analisi chimica (XRF, spettrometria OES, analisi C, S, N, O, ICP)
- Analisi micro strutturale (microscopia ottica ed elettronica)
- Analisi dei difetti (metodi di controllo non distruttivo, frattografia)
- Indagini strutturali: diffrazione a raggi X (reticoli e fasi cristalline)
- Analisi termiche: DTA, DSC, Dilatometria
- Caratterizzazione meccanica
- Analisi della resistenza a corrosione

ANALISI CHIMICA

Preparazione campione solido

(spettrometria OES o XRF)

- Metallo o lega metallica
 - Lucidatura con carte abrasive
- Materie prime
 - Polverizzazione macinazione mulino a giara
 - Preparazione
 - Rifusione metallica
 - Pressatura
 - Fusione campione vetroso

ANALISI CHIMICA

Preparazione campione liquido

- Spettrometria ICP - AAS - Analisi classica
 - Macinazione o truciolatura
 - Pesata
 - Dissoluzione acida (acido o mix acidi)
 - Piastra riscaldante
 - Digestore
 - Microonde
 - Diluizione a volume appropriato
 - Preparazione campioni per calibrazione (ossidi, sali, metalli, soluz.STD 1000 ppm)
 - Analisi



ANALISI CHIMICA

Analisi chimica classica

Gravimetria

Volumetria (Titolazione)

Elettrolisi

- Vantaggi:

- Metodi assoluti (no confronto con standard)
- Metodi riconosciuti per analisi in contraddittorio

- Svantaggi

- Lentezza (costo!!!!)
- Grande manualità (esperienza!)

ANALISI CHIMICA

Tecniche strumentali

- Vantaggi

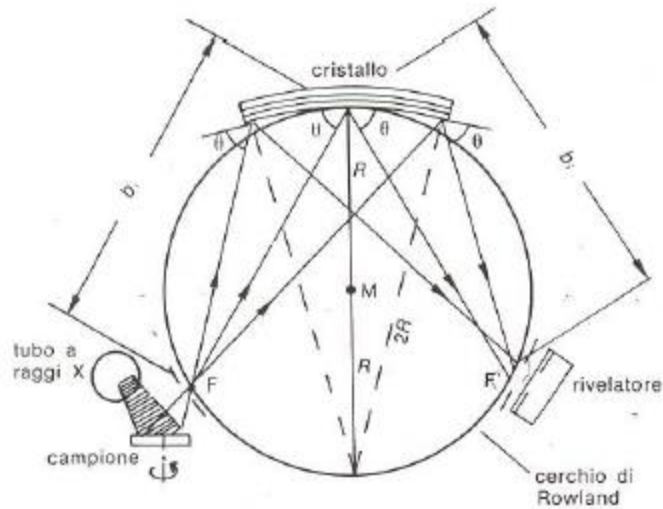
- Rapidità di esecuzione
- Flessibilità su scelta metodo
- Analisi elementi in tracce (<100 ppm)

- Svantaggi

- Costo strumentazione + continua manutenzione
- Metodi per confronto (necessità di disporre di campioni standardizzati o di ricreare la matrice del campione da analizzare)

ANALISI CHIMICA

Spettrometro XRF X-ray fluorescence



ANALISI XRF

Il principio utilizzato è assai semplice: impiegando una radiazione X di energia ed intensità appropriate è possibile creare, per effetto fotoelettrico, una vacanza in un guscio interno dell'atomo di un elemento. Tale posizione viene successivamente rioccupata da un elettrone che appartiene ad uno dei gusci più esterni, che nella diseccitazione produce un fotone che ha una energia pari alla differenza tra le energie dell'elettrone nelle due posizioni iniziale e finale. Tali fotoni hanno un'energia che è caratteristica dell'elemento considerato.

Il numero di fotoni presenti in un determinato picco sono proporzionali alla frazione in peso dell'elemento corrispondente nel volume di materiale osservato

ESEMPI

Z	Symbol	Element	Concentration		Abs. Error	
12	Mg	Magnesium	1.54	%	0.12	%
13	Al	Aluminum	20.46	%	0.10	%
14	Si	Silicon	> 48.03	%	0.11	%
15	P	Phosphorus	> 1.753	%	0.011	%
16	S	Sulfur	> 1.295	%	0.004	%
22	Ti	Titanium	1.409	%	0.021	%
23	V	Vanadium	< 0.0080	%	(0.0)	%
24	Cr	Chromium	0.041	%	0.018	%
25	Mn	Manganese	0.143	%	0.012	%
26	Fe	Iron	2.418	%	0.025	%
27	Co	Cobalt	0.0093	%	0.0039	%
28	Ni	Nickel	0.3845	%	0.0085	%
29	Cu	Copper	7.549	%	0.029	%
30	Zn	Zinc	0.1944	%	0.0048	%
33	As	Arsenic	< 0.0014	%	(0.0)	%
38	Sr	Strontium	> 0.2800	%	0.0017	%
40	Zr	Zirconium	0.0819	%	0.0030	%
41	Nb	Niobium	0.00393	%	0.00091	%
42	Mo	Molybdenum	0.01551	%	0.00086	%
47	Ag	Silver	0.05317	%	0.00085	%
48	Cd	Cadmium	< 0.00020	%	(0.0)	%
49	In	Indium	< 0.00026	%	(0.0)	%
50	Sn	Tin	4.392	%	0.007	%
51	Sb	Antimony	0.0806	%	0.0011	%
52	Te	Tellurium	< 0.00014	%	(0.0)	%
56	Ba	Barium	> 9.110	%	0.022	%
72	Hf	Hafnium	< 0.00020	%	(0.0)	%
73	Ta	Tantalum	< 0.00068	%	(0.0)	%
74	W	Tungsten	0.2740	%	0.0100	%
78	Pt	Platinum	< 0.00001	%	(0.0)	%
79	Au	Gold	0.290	%	0.014	%
81	Tl	Thallium	0.0225	%	0.0047	%
82	Pb	Lead	0.1474	%	0.0045	%
83	Bi	Bismuth	0.0238	%	0.0030	%

Analisi di un residuo solido dopo attacco chimico

Spettrometro OES-Spark (Quantometro)

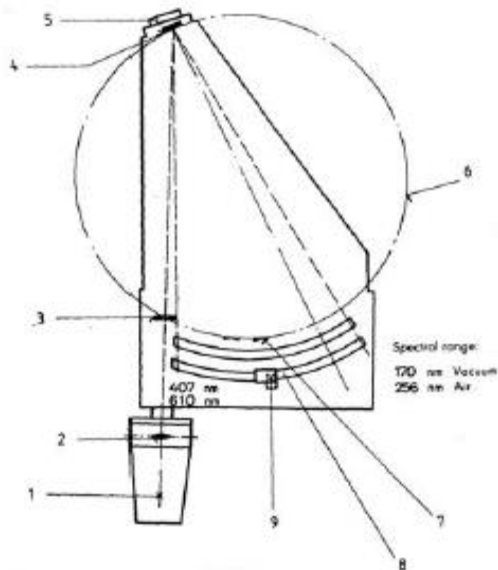


Fig. 6.79. Beam path in a Type 31000 spectrometer with polychromator. 1 = Radiation source; 2 = Entrance optics; 3 = Entrance slit; 4 = Grating; 5 = Grating holder; 6 = Rowland circle; 7 = Exit slits; 8 = Mirror carrier; 9 = PMT's (outside)



TECNICA SPETTROMETRIA OES

Qualsiasi sistema fisico, se lasciato a se stesso, tende ad assumere uno stato caratterizzato dal minimo contenuto di energia. Questo significa che un atomo eccitato, dopo un certo periodo, molto breve (dell'ordine di qualche nanosecondo o meno), ritorna spontaneamente allo stato stazionario; può farlo in un solo passo o più passi. L'energia immagazzinata durante il periodo di eccitazione non può tuttavia venire persa; nelle circostanze di nostro interesse, questa energia viene rilasciata, o emessa, sotto forma di radiazione. La transizione di un atomo da un livello di energia E_2 ad uno più basso E_1 dà origine ad un quanto di radiazione corrispondente alla differenza di energia $\Delta E = E_2 - E_1$. Un quanto di radiazione è detto anche fotone; può essere considerato come una particella di luce.

TECNICA SPETTROMETRIA OES

La funzione dello stativo di eccitazione è, in ultima analisi, quella di fornire una sorgente di luce la cui radiazione contenga le lunghezze d'onda caratteristiche emesse dagli elementi presenti nel campione. Dal momento che si tratta dell'insieme di tutte le lunghezze d'onda, occorre separarle per la misurazione. Ciò viene fatto nello Spettrometro.

Il componente fondamentale di uno spettrometro è il reticolo o elemento disperdente. Con dispersione si intende la distribuzione di un certo numero di lunghezze d'onda in un determinato campo angolare.

Se si pone lungo il cerchio di Rowland uno schermo o una pellicola, si osserva uno spettro di righe più o meno complesso nel quale ciascuna riga appartiene a uno degli elementi presenti nel campione. Per la loro misura si scelgono le righe più appropriate: solo la luce proveniente dalla riga prescelta deve contribuire alla misura. In pratica ciò è ottenuto con il posizionamento sul cerchio di Rowland di una fenditura attraverso la quale possa passare solo la riga desiderata e non la radiazione alla destra o alla sinistra di questa. La fenditura utilizzata per isolare una riga proveniente dallo spettro viene chiamata fenditura secondaria (o di uscita) in modo da distinguerla dalla fenditura primaria (o di entrata). Dopo la fenditura la luce è diretta a un fototubo. La corrente del fototubo è proporzionale alla intensità della riga.

ANALISI CHIMICA

Strumenti portatili



Spettrometro OES
portatile



Spettrometro
XRF portatile

ANALISI CHIMICA

Analizzatori C S N O



ICP

Per ICP si intende un plasma di argo ad una temperatura di 8000 K nel quale viene introdotto il campione per nebulizzazione a pressione ambiente. Il plasma si forma per scarica priva di elettrodi in un gas e viene mantenuta dall'energia accoppiata ad esso da parte di un generatore di radiofrequenze. La scarica è iniziata da una scintilla di una spira tesla che "semina" il gas argo di elettroni liberi.

L'accoppiamento tra il plasma e il generatore di radiofrequenza (rf) è ottenuto da una spira avvolta attorno alla torcia di quarzo che contiene il flusso d'argo.

L'aerosol del campione, dopo aver lasciato il capillare di iniezione, viene rapidamente essiccato dando luogo a microparticelle solide. A temperature crescenti queste particelle vengono vaporizzate, atomizzate e ionizzate durante il tragitto di millisecondi nel plasma.

ICP

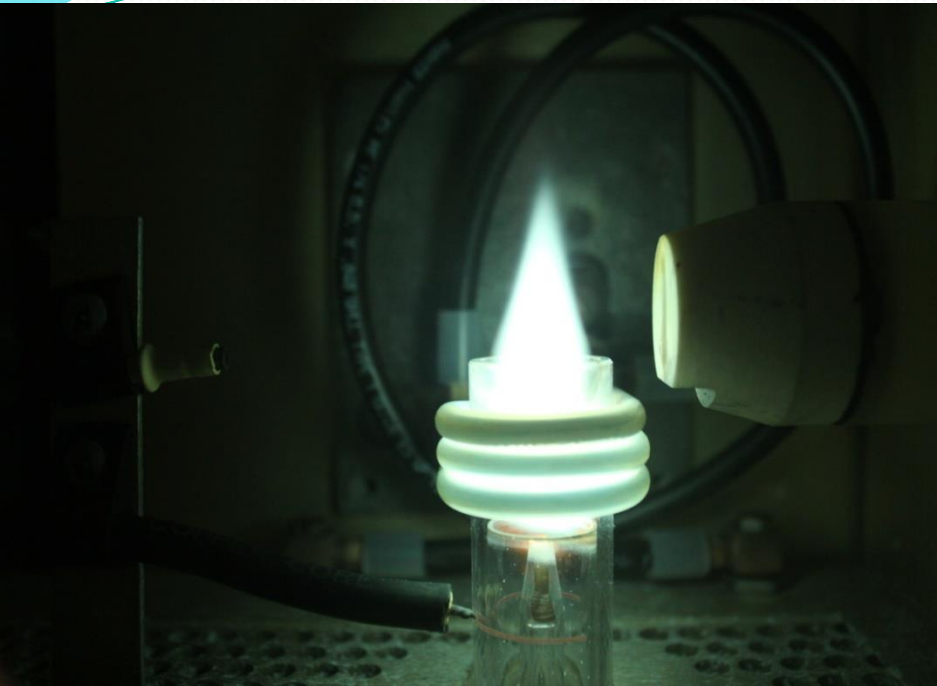
Poiché nel plasma tutti gli atomi sono eccitati simultaneamente, la luce emessa dal plasma è una combinazione di tutte le lunghezze d'onda dei singoli atomi e ioni presenti nel campione e nel gas del plasma. Questa emissione a banda larga deve essere raccolta e separata nelle singole lunghezze d'onda mediante un reticolo di diffrazione.

L'appartenenza delle singole lunghezze d'onda ai vari elementi viene poi determinata mediante appositi rivelatori ottici.

Uno dei vantaggi dell'analisi ICP è la possibilità di fare contemporaneamente analisi multi - elemento senza dover ripetere più volte la misura.

NOTA: E' necessaria in questa tipologia di prove un adeguata calibrazione dello strumento in quanto la quantificazione viene effettuata tramite confronto con le concentrazioni di una soluzione standard di riferimento.

ICP



ESEMPI

	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Ca
Conc MinRange	0.0007[ppm]	0.0217[ppm]	0.0049[ppm]	0.0001[ppm]	0.0000[ppm]	0.0001[ppm]	0.0963[ppm]
Conc Mean	0.0525[ppm]	0.4911[ppm]	0.5235[ppm]	0.5123[ppm]	0.0525[ppm]	0.0496[ppm]	20.15[ppm]
Conc MaxRange	0.1200[ppm]	1.200[ppm]	1.200[ppm]	1.200[ppm]	0.1200[ppm]	0.1200[ppm]	48.00[ppm]
Conc RSD	0.6127	0.6551	0.5573	0.3556	0.6283	0.3067	0.6938
Conc SD	0.0003[ppm]	0.0032[ppm]	0.0029[ppm]	0.0018[ppm]	0.0003[ppm]	0.0002[ppm]	0.1398[ppm]
Reported	0.0525[ppm]	0.4911[ppm]	0.5235[ppm]	0.5123[ppm]	0.0525[ppm]	0.0496[ppm]	20.15[ppm]
	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	Hg
Conc MinRange	0.0002[ppm]	0.0042[ppm]	0.0012[ppm]	0.0004[ppm]	0.0001[ppm]	0.0004[ppm]	0.0004[ppm]
Conc Mean	0.0442[ppm]	0.5085[ppm]	0.5012[ppm]	0.4765[ppm]	0.9872[ppm]	0.5074[ppm]	<-0.0007[ppm]
Conc MaxRange	0.1200[ppm]	1.200[ppm]	1.200[ppm]	1.200[ppm]	2.400[ppm]	1.200[ppm]	0.0600[ppm]
Conc RSD	0.0758	0.4926	0.3547	0.2148	0.4071	0.9357	48.76
Conc SD	0.0000[ppm]	0.0025[ppm]	0.0018[ppm]	0.0010[ppm]	0.0040[ppm]	0.0047[ppm]	0.0003[ppm]
Reported	0.0442[ppm]	0.5085[ppm]	0.5012[ppm]	0.4765[ppm]	0.9872[ppm]	0.5074[ppm]	<0.0004[ppm]
	K	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni
Conc MinRange	0.0092[ppm]	0.0001[ppm]	0.3974[ppm]	0.0001[ppm]	0.0033[ppm]	0.0876[ppm]	0.0014[ppm]
Conc Mean	10.25[ppm]	0.0475[ppm]	10.10[ppm]	1.006[ppm]	0.5032[ppm]	9.870[ppm]	0.4678[ppm]
Conc MaxRange	24.00[ppm]	0.1200[ppm]	24.00[ppm]	2.400[ppm]	1.200[ppm]	24.00[ppm]	1.200[ppm]
Conc RSD	1.606	0.4335	0.5525	0.5392	0.2433	0.4612	0.4411
Conc SD	0.1646[ppm]	0.0002[ppm]	0.0558[ppm]	0.0054[ppm]	0.0012[ppm]	0.0455[ppm]	0.0021[ppm]
Reported	10.25[ppm]	0.0475[ppm]	10.10[ppm]	1.006[ppm]	0.5032[ppm]	9.870[ppm]	0.4678[ppm]
	P	Pb	S	Sb	Se	Si	Sn
Conc MinRange	0.0099[ppm]	0.0047[ppm]	0.0108[ppm]	0.0099[ppm]	0.0122[ppm]	0.1139[ppm]	0.0033[ppm]
Conc Mean	2.727[ppm]	0.5057[ppm]	2.131[ppm]	>2.591[ppm]	0.5214[ppm]	1.968[ppm]	1.033[ppm]
Conc MaxRange	4.800[ppm]	1.200[ppm]	4.800[ppm]	1.200[ppm]	1.200[ppm]	4.800[ppm]	2.400[ppm]
Conc RSD	2.000	0.1097	0.5582	16.11	0.9152	0.7866	0.3180
Conc SD	0.0545[ppm]	0.0006[ppm]	0.0119[ppm]	0.4174[ppm]	0.0048[ppm]	0.0155[ppm]	0.0033[ppm]
Reported	2.727[ppm]	0.5057[ppm]	2.131[ppm]	>2.591[ppm]	0.5214[ppm]	1.968[ppm]	1.033[ppm]
	Sr	Te	Ti	Tl	V	Zn	
Conc MinRange	0.0001[ppm]	0.0063[ppm]	0.0001[ppm]	0.0064[ppm]	0.0017[ppm]	0.0203[ppm]	
Conc Mean	0.0493[ppm]	0.5357[ppm]	0.9987[ppm]	0.5162[ppm]	0.4980[ppm]	1.001[ppm]	
Conc MaxRange	0.1200[ppm]	1.200[ppm]	2.400[ppm]	1.200[ppm]	1.200[ppm]	2.400[ppm]	
Conc RSD	0.5968	4.348	0.4067	0.1474	0.3306	0.5101	
Conc SD	0.0003[ppm]	0.0233[ppm]	0.0041[ppm]	0.0008[ppm]	0.0016[ppm]	0.0051[ppm]	
Reported	0.0493[ppm]	0.5357[ppm]	0.9987[ppm]	0.5162[ppm]	0.4980[ppm]	1.001[ppm]	

Analisi dell'acido di attacco per determinare il contenuto di rame

ANALISI MICROSTRUTTURALE

La **MICROSTRUTTURA** di un materiale metallico è definita dall'insieme dei **costituenti strutturali** e dalla loro

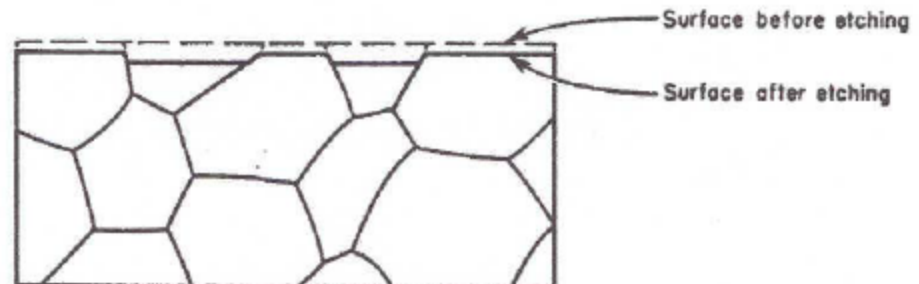
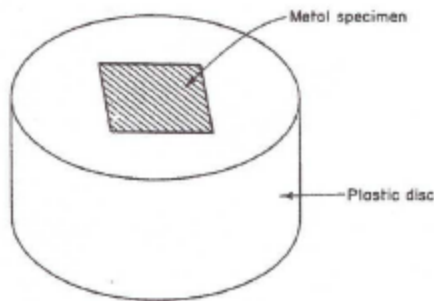
disposizione
forma
dimensione

L'osservazione con il **microscopio ottico metallografico** richiede opportuna preparazione della superficie

pulitura
lucidatura
attacco chimico o elettrochimico

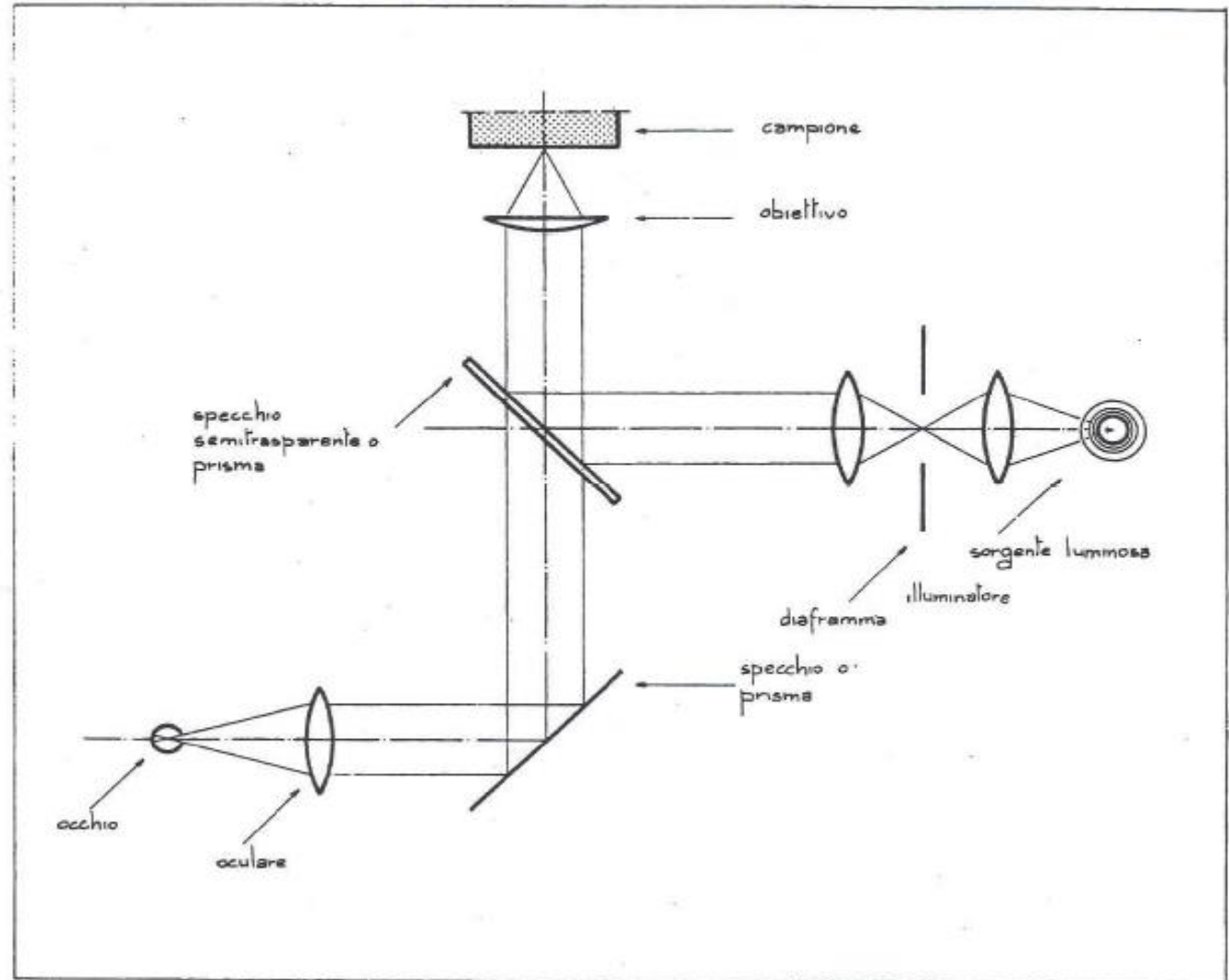
per originare dislivelli e diverse inclinazioni fra i costituenti strutturali che forniscano il **contrasto** ottico fra grani, inclusioni, ...

I metalli sono **opachi** alla radiazione visibile >>> osservazione in riflessione



ANALISI MICROSTRUTTURALE

schema di microscopio metallografico



ANALISI MICROSTRUTTURALE

PRELEVAMENTO DEI CAMPIONI

- posizione e orientamento della superficie
 - localizzazione del provino
- campionature** { controlli di routine
esame di fratture, difetti, ...
ricerca

sezioni trasversali

- struttura in funzione della distanza dalla superficie
- inclusioni non metalliche
- eventuale decarburazione superficiale (acciai al carbonio)
- penetrazione di difetti superficiali e corrosione
- spessore e struttura di rivestimenti protettivi

sezioni longitudinali

- deformazioni plastiche (allungamento dei grani)
- struttura a bande

LINGOTTI

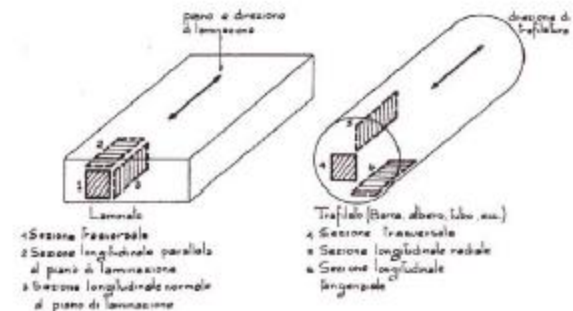
LAMINATI

TRAFILATI

trasversale

trasversale + longitudinale

trasversale + longitudinale radiale + longitudinale **tangenziale**



ANALISI MICROSTRUTTURALE

PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

inglobamento

resine	termoplastiche	{	riscaldamento
"	termoindurenti		pressione
"	epossidiche	{	a freddo
"	acriliche		(due componenti)
poliesteri			
contatto elettrico		{	etichetta metallica
			resine conduttrici



levigatura

- carte smeriglio di grana decrescente (80, 120, 240, 320, 400, 500, 600, ...)
- pressione uniforme e non eccessiva
 - direzione
 - pulizia
- corindone (Al_2O_3)
carburo di Si

lucidatura meccanica

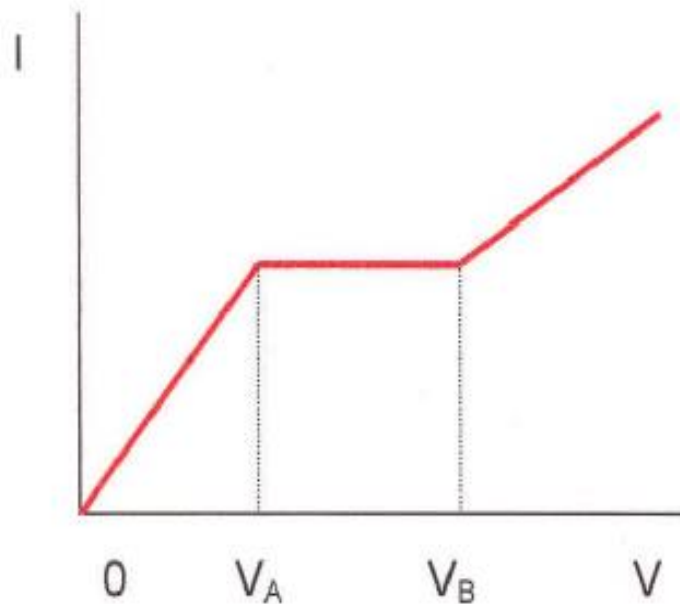
- disco rotante panno con abrasivo e liquido lubrificante
(allumina $15 \pm 0.05 \mu m$, polvere di diamante)
- movimento
 - pulizia

dispositivi automatici

LUCIDATURA ELETTROLITICA

(acciai inox, titanio, zirconio,...)

dissoluzione anodica della superficie del campione

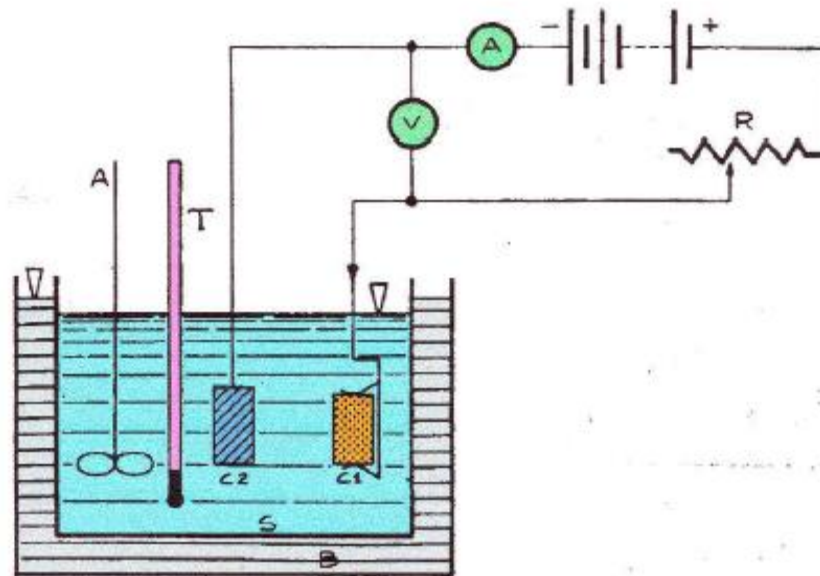


$0 < V < V_A$ *resistenza ohmica*

$V_A < V < V_B$ *strato viscoso*

$V > V_B$ *bolle di gas*

si opera nella regione di V che produce lo strato viscoso (di forte resistività e con spessore maggiore nelle cavità che nei rilievi)



Vantaggi

- rapidità
- eliminazione distorsioni cristalline superficiali
- planarità della superficie
- possibile accoppiamento con attacco chimico

evidenza

- porosità
- cricche
- inclusioni non metalliche

lucidatura chimica semplice immersione in adatta soluzione

difficile se il materiale è non $\left\{ \begin{array}{l} \text{omogeneo} \\ \text{monofasico} \end{array} \right.$

attacco (etching) produce il **contrasto ottico** per evidenziare

- contorno dei grani
- difetti o irregolarità della superficie
- struttura (fasi diverse)
- precipitati
- inclusioni

chimico

semplice immersione in adatta soluzione → perdita di lucentezza
(temperatura, tempo)

nital, picral, acido ossalico, ...

elettrolitico

si opera con V e I minori che per la lucidatura

con formazione di film epitassiale (epitassia=associazione secondo leggi determinate di cristalli di specie diverse)

la crescita epitassiale di ossido o di solfuro accentua i contrasti fra irregolarità fisiche e chimiche della superficie

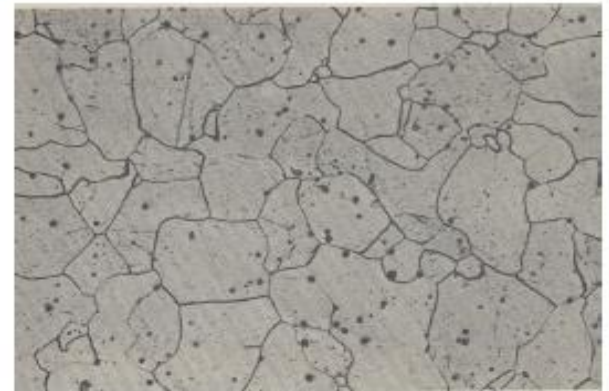
(anodizzazione dell'alluminio → Al_2O_3 è più anisotropa e si evidenzia in luce polarizzata)

Tipo di acciaio	Reattivo	Modalità e condizioni d'impiego	Osservazioni
— al carbonio — bassoalegato — ghise	Nital: Acido nitrico (d = 1,4) 1-5 cc Alcool etilico (o metilico) 100 cc (95%)	Immersione a temperatura ambiente Tempo: 10-60 s	E' il reattivo di gran lunga più usato. Mette in evidenza in generale la struttura; in particolare il bordo dei grani e la perlite
	Picral: Acido picrico 4 g Alcool etilico (o metilico) 100 cc (95%)	Immersione a temperatura ambiente Tempo: 10-60 s	Come il precedente, ma più blando. Dettaglia meglio del precedente la perlite fine
— altolegati (per es. al Cr-Ni) — inossidabili austenitici	Vilella: Acido cloridrico (d = 1,19) 30 cc Acido nitrico (d = 1,4) 10 cc Glicerina 30 cc	Il campione deve essere preventivamente riscaldato in acqua bollente. Immersione nel reattivo a temperatura ambiente Tempo: 10-30 s	Attacco piuttosto blando; mette in generale in evidenza la struttura ed i carburi
— inossidabili austenitici	Ossalico: Acido ossalico 10 g Acqua 100 cc	Attacco elettrolitico (catodo in acciaio inossidabile): Tensione: 2-6 V con distanza tra gli elettrodi di 25 mm. Tempo: 5-20 s per i carburi, e 1 min per la struttura	Mette in evidenza il contorno dei grani ed i carburi
	Nitrico: Acido nitrico (d = 1,4) 75 cc Acqua 100 cc	Attacco elettrolitico (Catodo in acciaio inossidabile): Tensione: 1,5 V; Tempo: 10-40 s	Attacco molto violento. Si usa per mettere in evidenza il bordo dei grani e per misurare la dimensione di questi ultimi
— inossidabili martensitici o ferritici	Cogne: Acido acetico 6 cc Acido cloridrico (d = 1,19) 10 cc Acido picrico 1 g Alcool etilico (95%) 100 cc	Immersione a temperatura ambiente Tempo: 30 s - 1 min	Struttura generale
— legati	Murakami: Ferricianuro di potassio 10 g Idrossido di potassio 10 g Acqua distillata 100 cc	Immersione nel reattivo bollente Tempo: 5 - 10 min	Colora di scuro i carburi. La cementite si colora più lentamente dei carburi di cromo e tungsteno

Metallo e lega	Reattivo		Modalità e condizioni d'impiego	Osservazioni
Alluminio e sue leghe	Acido fluoridrico conc.	0,5 cc	Strofinare con cotone Tempo: 15 s circa	Struttura generale
	Acqua distillata	100 cc		
	Idrossido di sodio	10 g	Strofinare con cotone Tempo: 5-10 s circa	Struttura generale
	Acqua distillata	100 cc		
Magnesio e sue leghe	Acido nitrico (d = 1,4)	1 cc	Immersione e agitando il campione a faccia in su Tempo: da pochi secondi a 1 min.	Struttura generale
	Glicol etilenico	74 cc		
	Acqua distillata	25 cc		
Nichel e sue leghe	Soluzione di Flat		Immersione a temperatura ambiente Tempo: 5 - 20 s	Struttura generale
	Acido nitrico (d = 1,4)	50 cc		
	Acido acetico glaciale	50 cc		
Rame e sue leghe	Idrossido d'ammonio	50 cc	Il tenore d'acqua ossigenata deve crescere con la percentuale di rame nella lega. Immersione Tempo: 1 min	Struttura generale
	Acqua distillata	50 cc		
	Acqua ossig. (3%) (da preparare giornalmente)	20÷50 cc		
	Acido nitrico 5% in acqua		Immersione a temp. ambiente	Struttura generale
	Cloruro ferrico	5 g	Immersione Tempo: da 1 s a diversi minuti	Struttura generale
	Alcool etilico	96 cc		
	Acido cloridrico	2 cc		

ESEMPI

Ferro Armco (ferro puro). Struttura: **ferrite** con inclusioni puntiformi. Attacco Nital (100X)



Acciaio inossidabile AISI 321 ($C \cong 0,048\%$; $Cr \cong 18\%$; $Ni \cong 12\%$; $Ti \cong 0,5\%$) **allo stato solubilizzato.** Struttura: **austenite** con geminati e inclusioni puntiformi. Attacco: acido ossalico (100X)



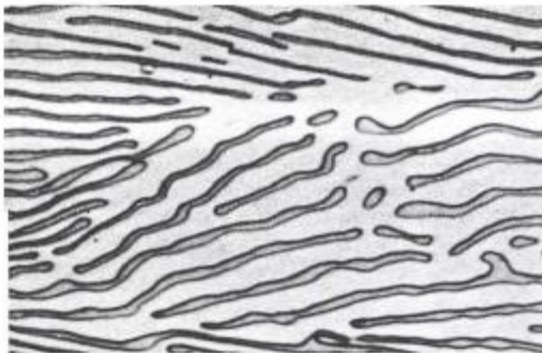
Acciaio inossidabile AISI 321 ($C \cong 0,048\%$; $Cr \cong 18\%$; $Ni \cong 12\%$; $Ti \cong 0,5\%$) **deformato a freddo** mediante compressione ($\sigma = 80 \text{ kg/mm}^2$). Struttura: **austenite** con bande di deformazione. Attacco: acido ossalico (100X)



ESEMPI



Acciaio eutettoidico. Struttura: **perlite**.
Attacco: Nital (2000X)



4% picral 2500X
2949 Pearlite etched with picral to show contrast between cementite (dark) and ferrite. (J. R. Vilella)

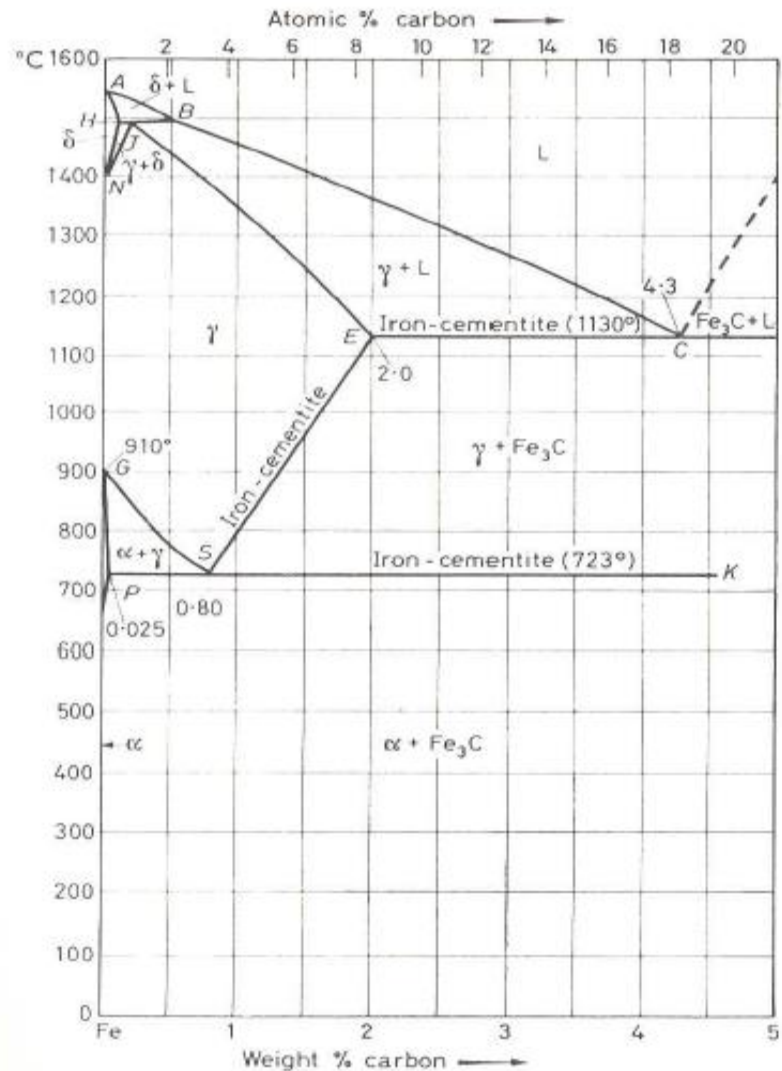
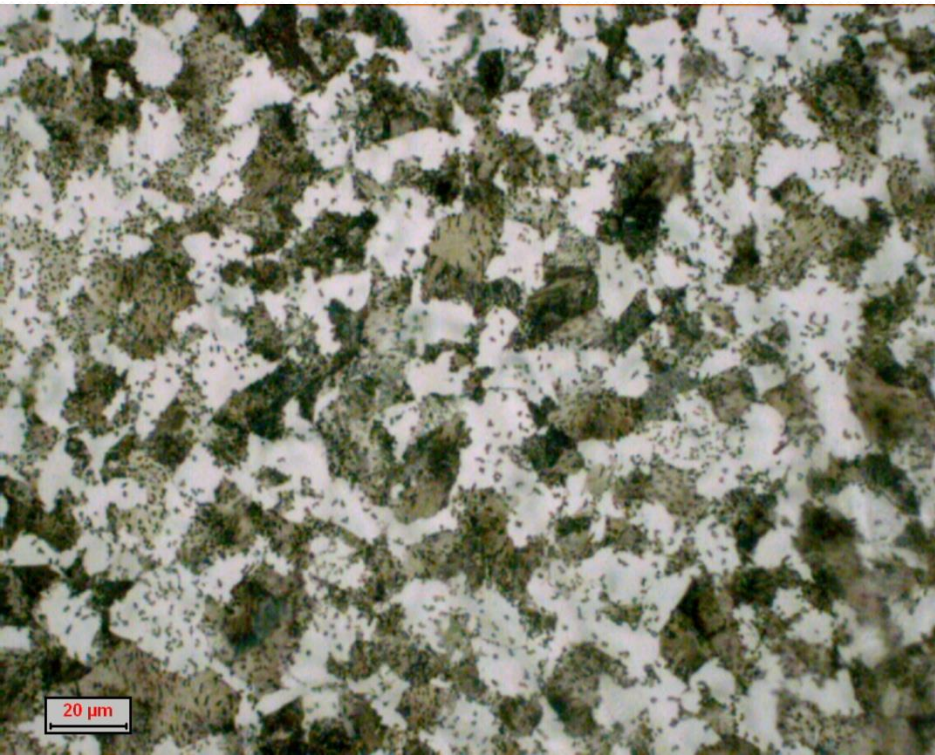
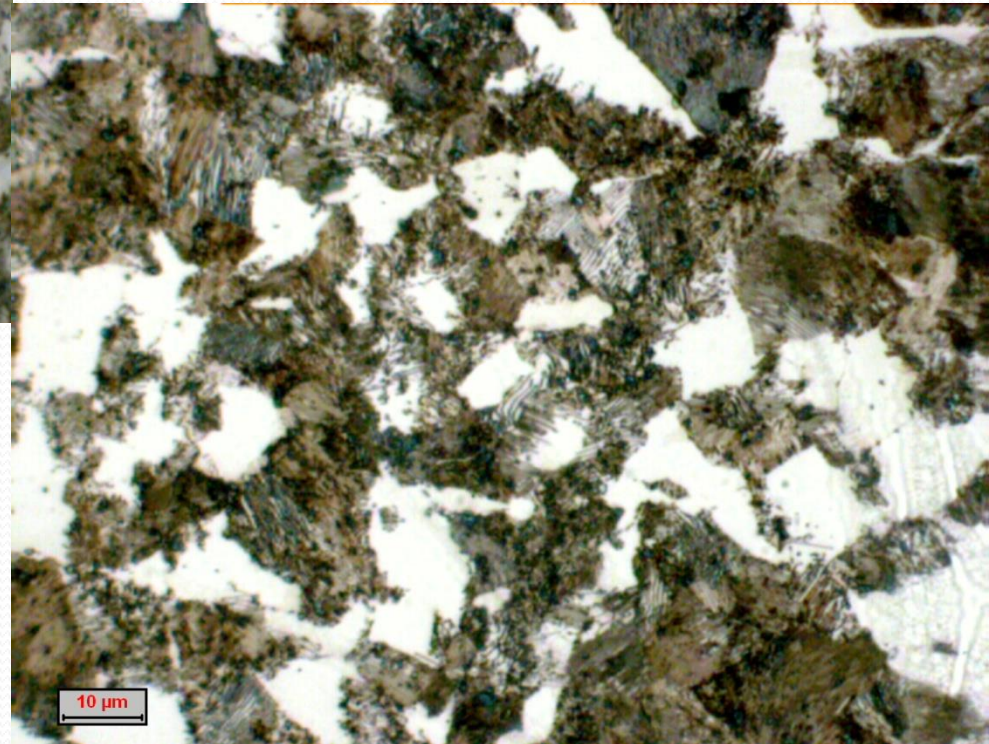


Figure 3.5 (b) Phase diagram for iron-carbon systems (from Mehl and Hagel, *Progress in Metal Physics* 6, courtesy of Pergamon Press)

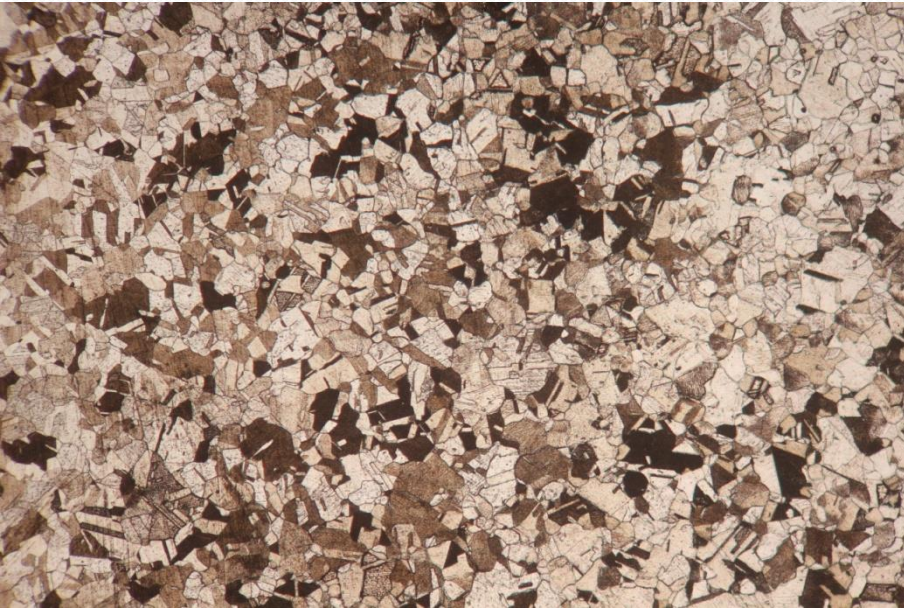
ESEMPI



Acciaio 40Cr4 normalizzato

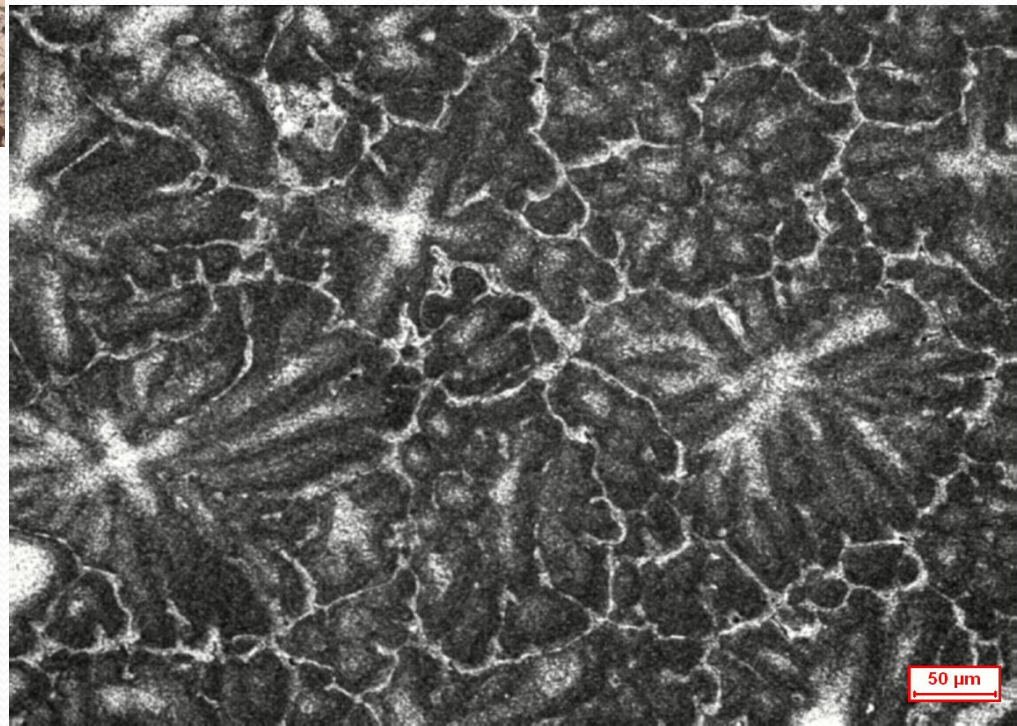


ESEMPI

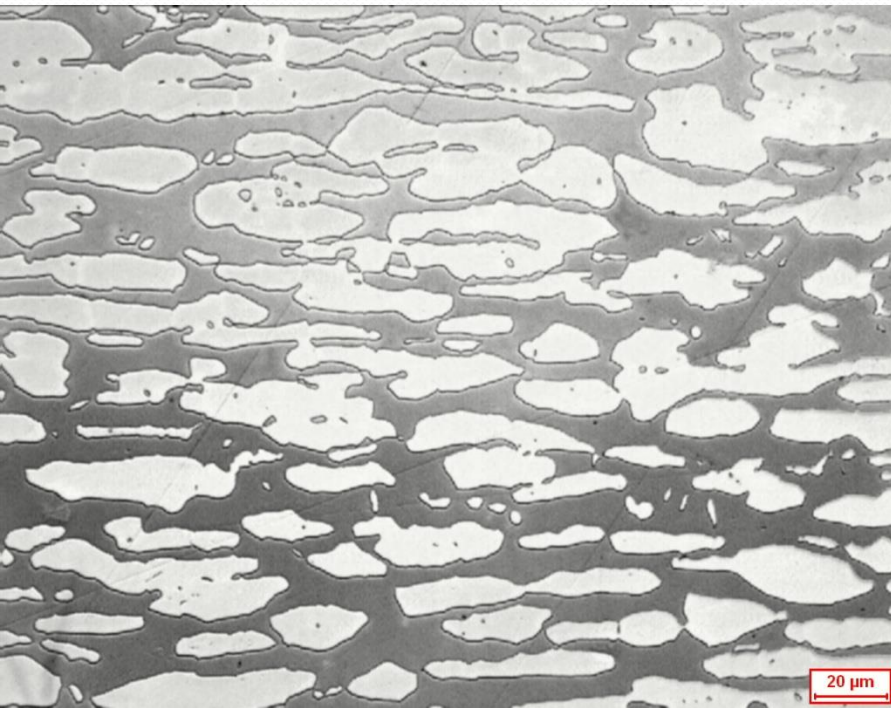


Lega d'oro 7075

Lega 7075 getto



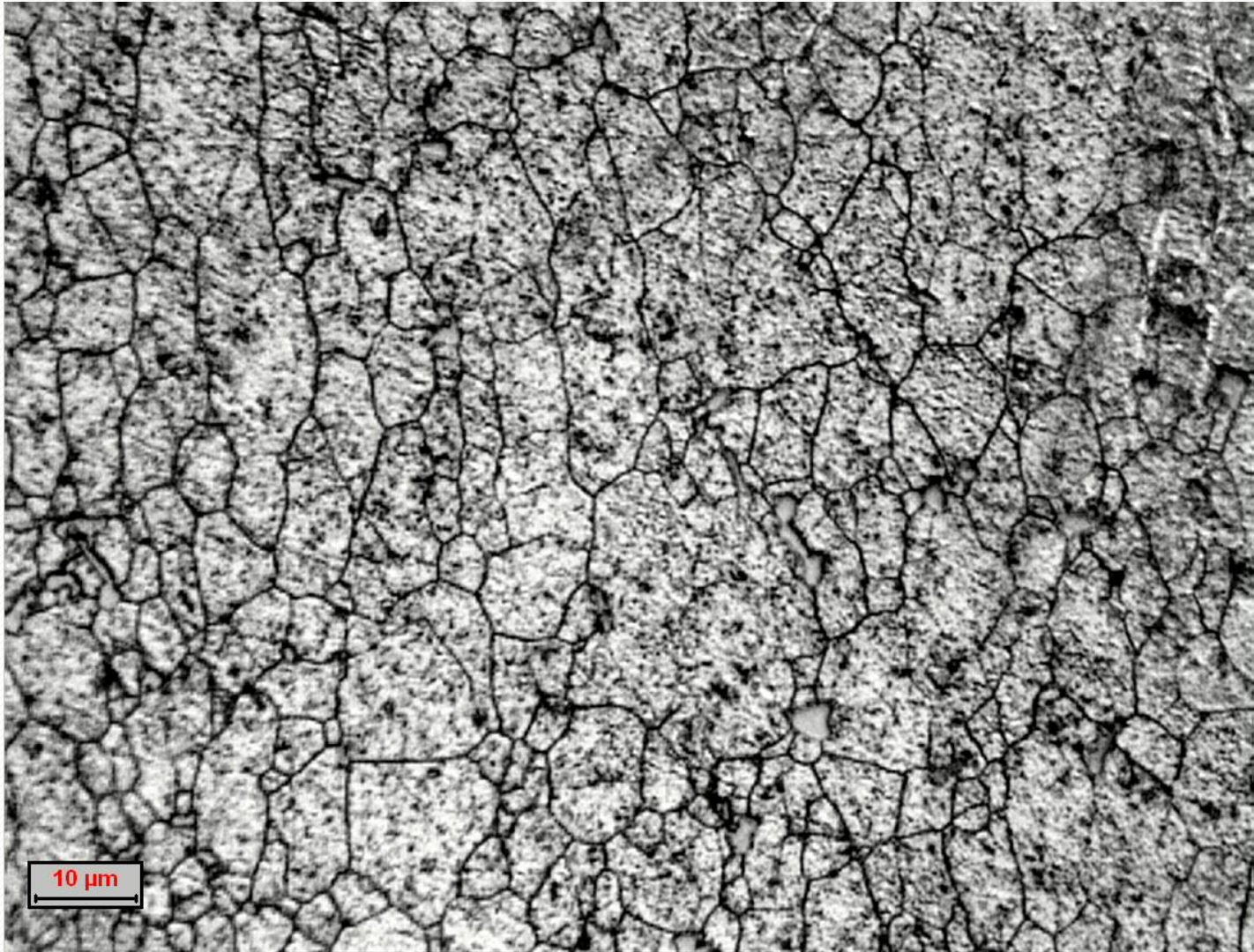
ESEMPI



Duplex 2507

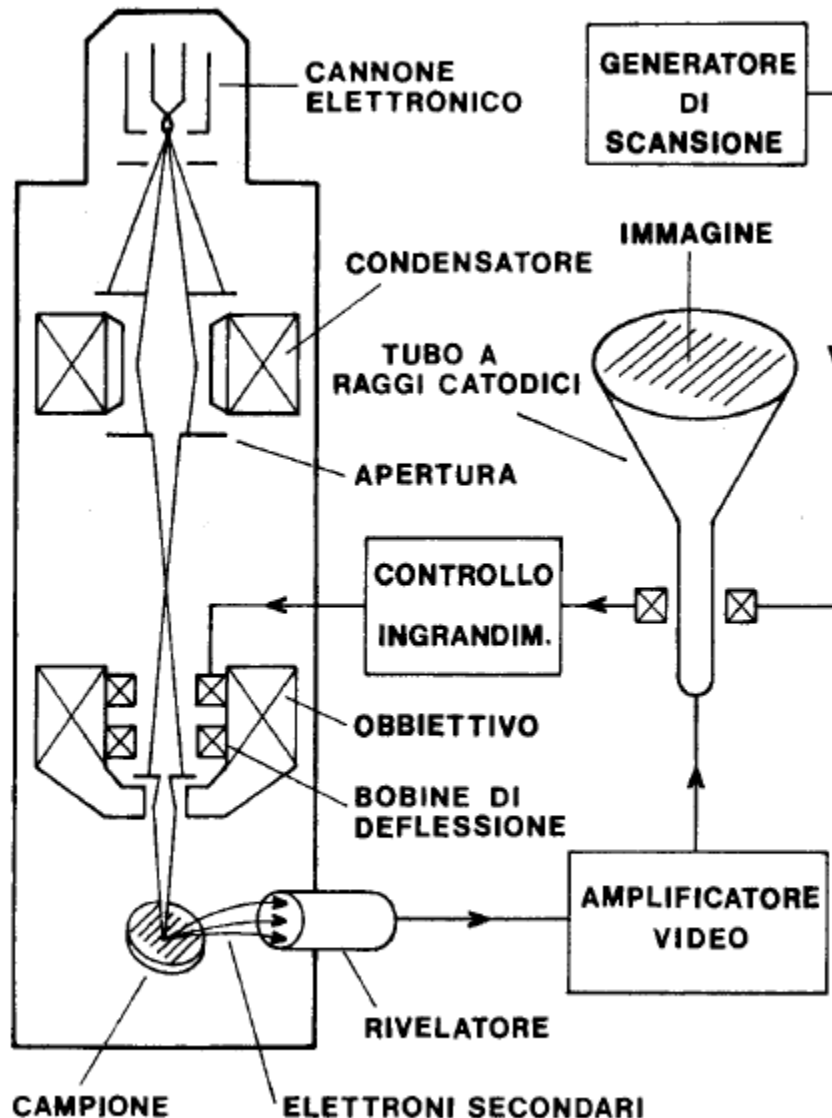


ESEMPI



Lega Al serie 7XXX

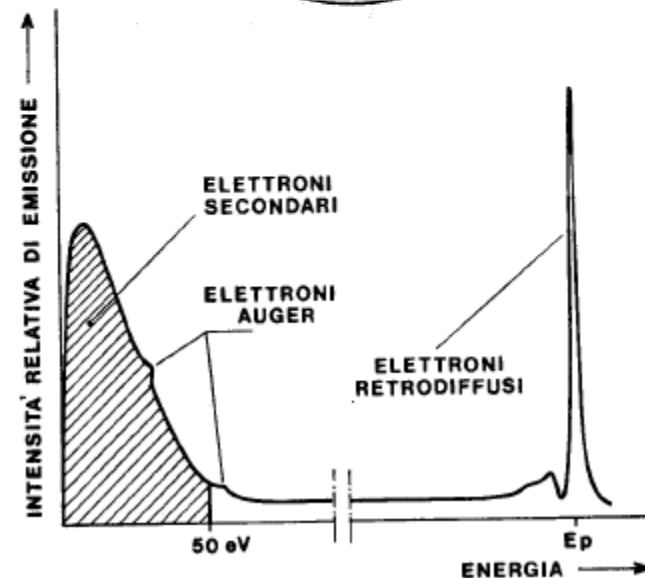
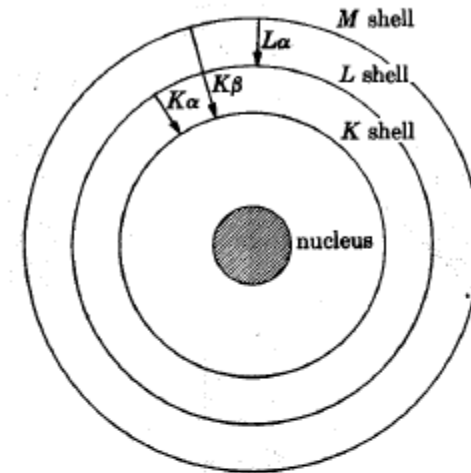
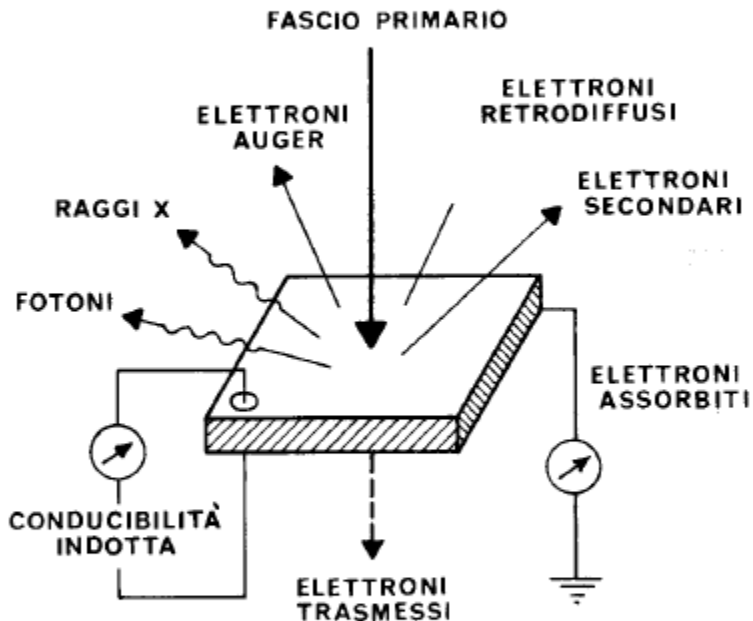
ANALISI MICROSTRUTTURALE



- **corrispondenza biunivoca**, punto per punto, fra lo schermo e un'area della superficie del campione
- **corrispondenza fedele** fra numero di elettroni raccolti da un generico punto della superficie e luminosità sullo schermo del punto corrispondente

ANALISI MICROSTRUTTURALE

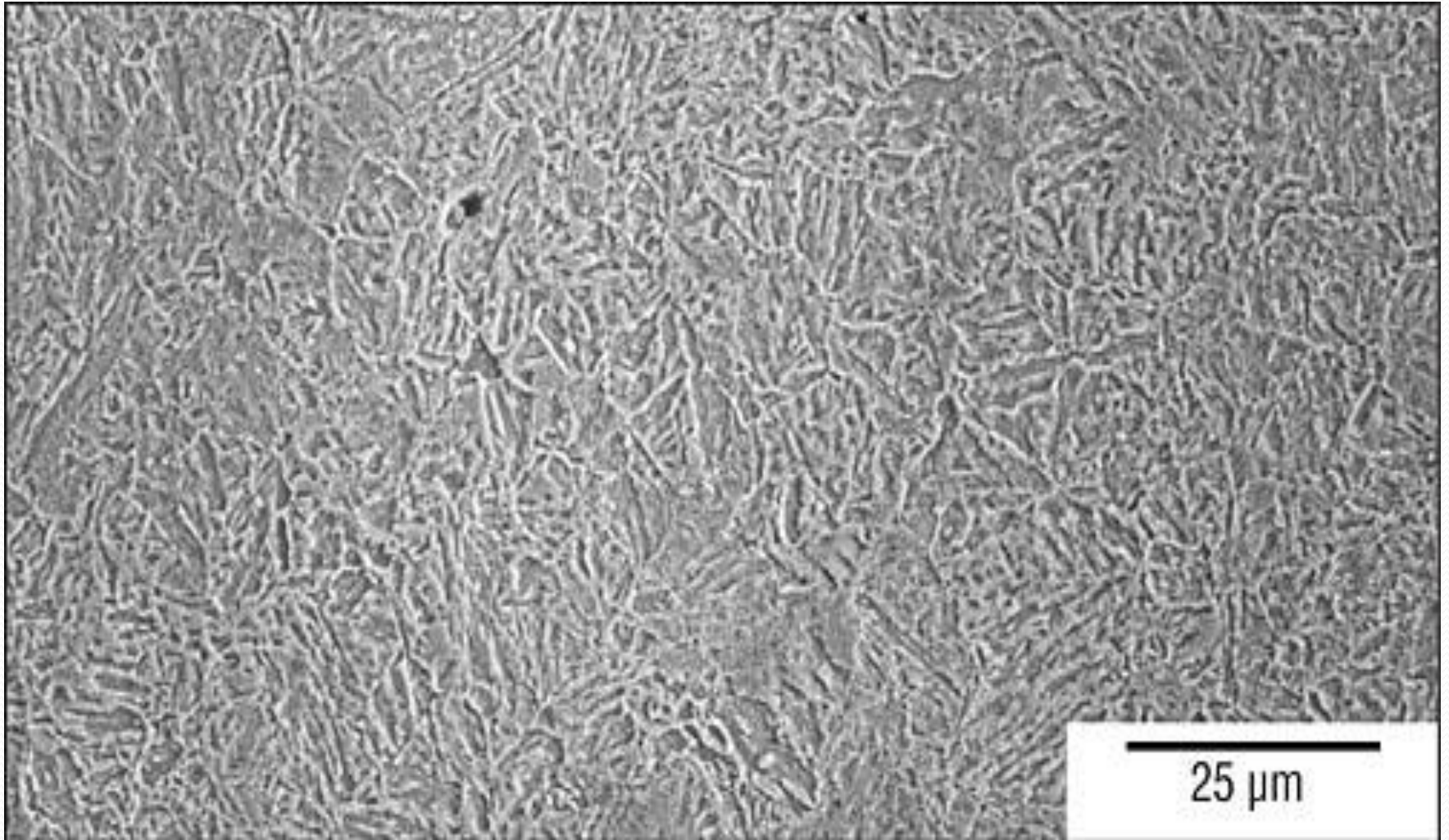
MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE SEM (scanning electron microscope)



ANALISI MICROSTRUTTURALE



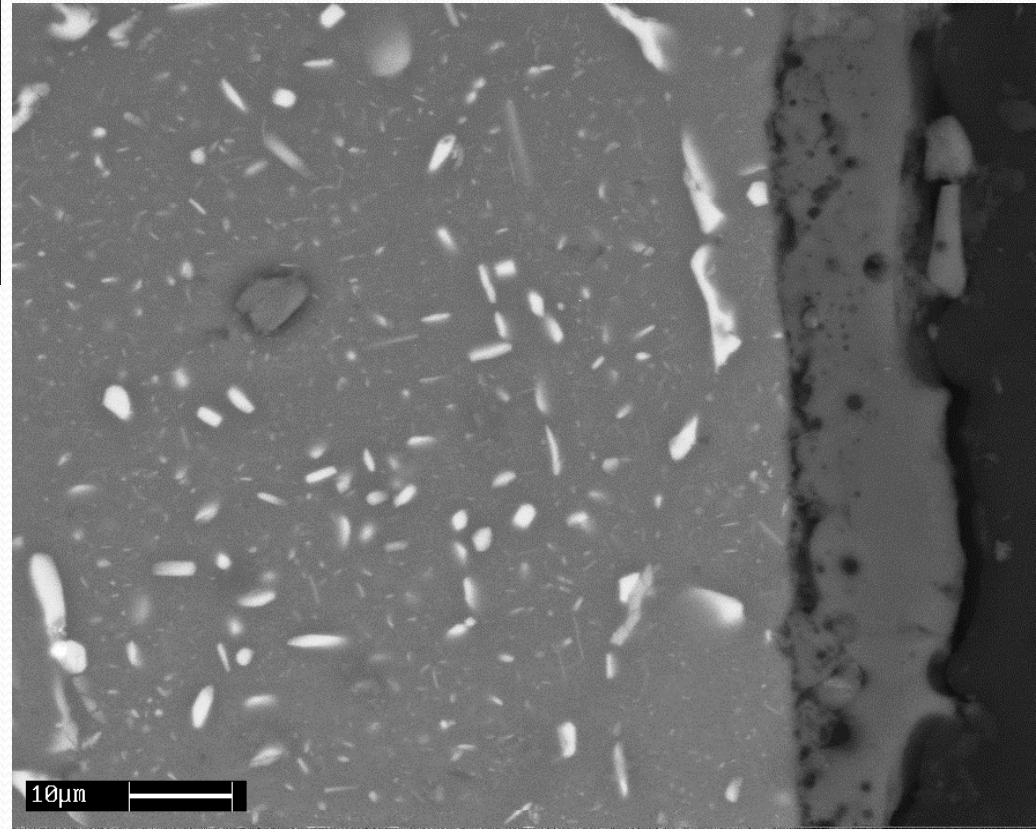
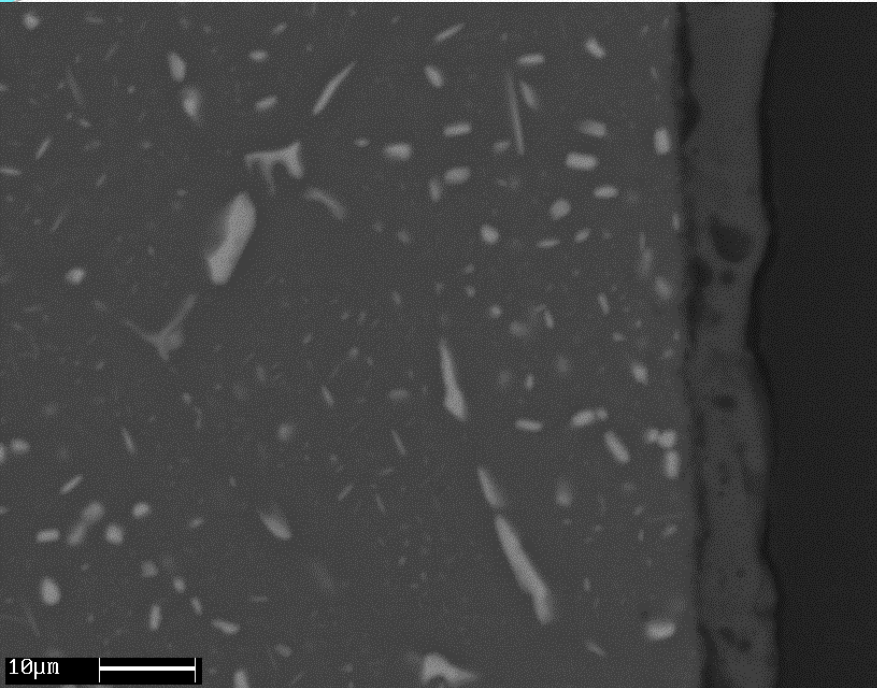
ESEMPI



Martensite

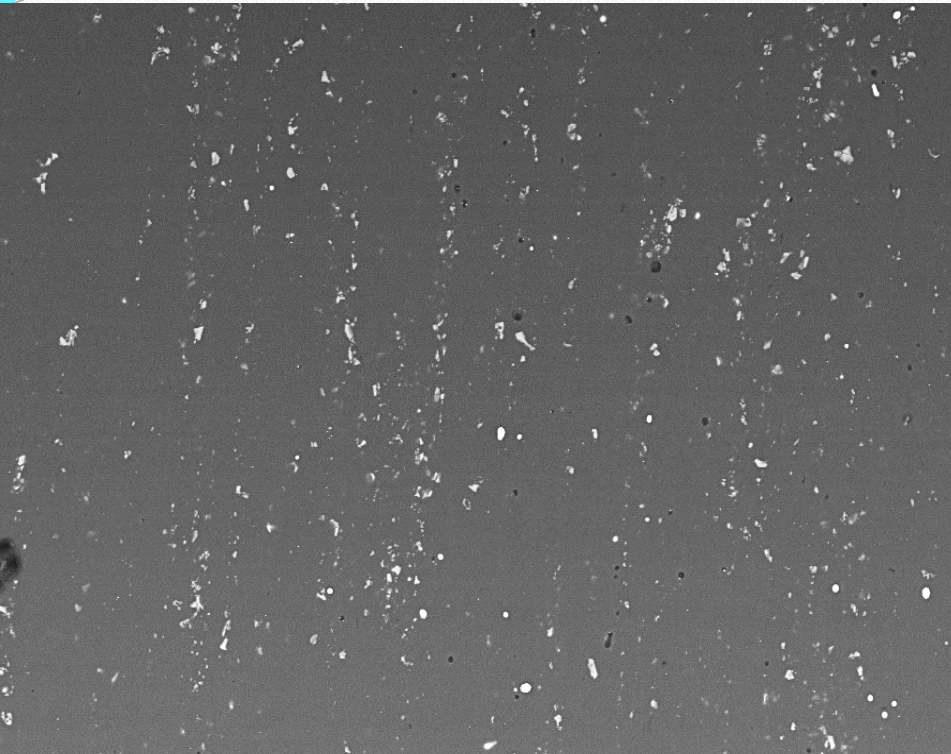
ESEMPI

Rivestimenti su lega di Al



ESEMPI

Precipitati lega di Al

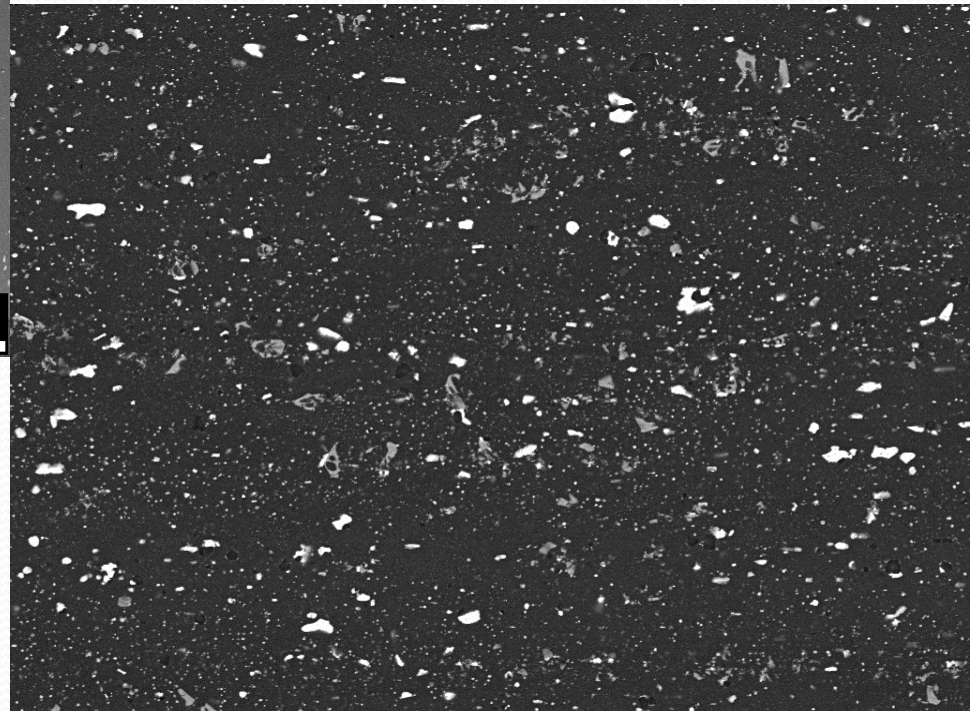


EHT=25.00 kV
20µm

WD= 22 mm

Photo No.=3494

Mag= 200 X
Detector= QBSD



EHT=25.00 kV
20µm

WD= 22 mm

Photo No.=3506

Mag= 200 X
Detector= QBSD

CONTROLLI NON DISTRUTTIVI

METODI PRINCIPALI

- | | | |
|-------------|---|--|
| classici | { | <ul style="list-style-type: none">- radiografico (raggi X, raggi gamma)- ultrasonoro- magnetico- elettrico- liquidi penetranti |
| più recenti | { | <ul style="list-style-type: none">- emissione acustica- termografia- olografia laser |

ALTRI METODI

- acustico
- rivelazione di fughe
- radiografia con neutroni
- misura di vibrazioni
- ottico
- ...
- ...

METODO RADIOGRAFICO

raggi X ($10^{-4} \text{ nm} < \lambda < 10 \text{ nm}$)
 raggi γ (λ_i)

$$\frac{I_D + I_S}{I_D} = 1 + \frac{I_S}{I_D}$$

build up factor
 (fattore di accumulo)

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

μ = coefficiente di assorbimento lineare
 (funzione del materiale e di λ)

$$HVT = \frac{0.69}{\mu}$$

half value thickness
 (spessore emivalente)

$$\frac{1}{10} VT = \frac{2.303}{\mu}$$

spessore decivalente

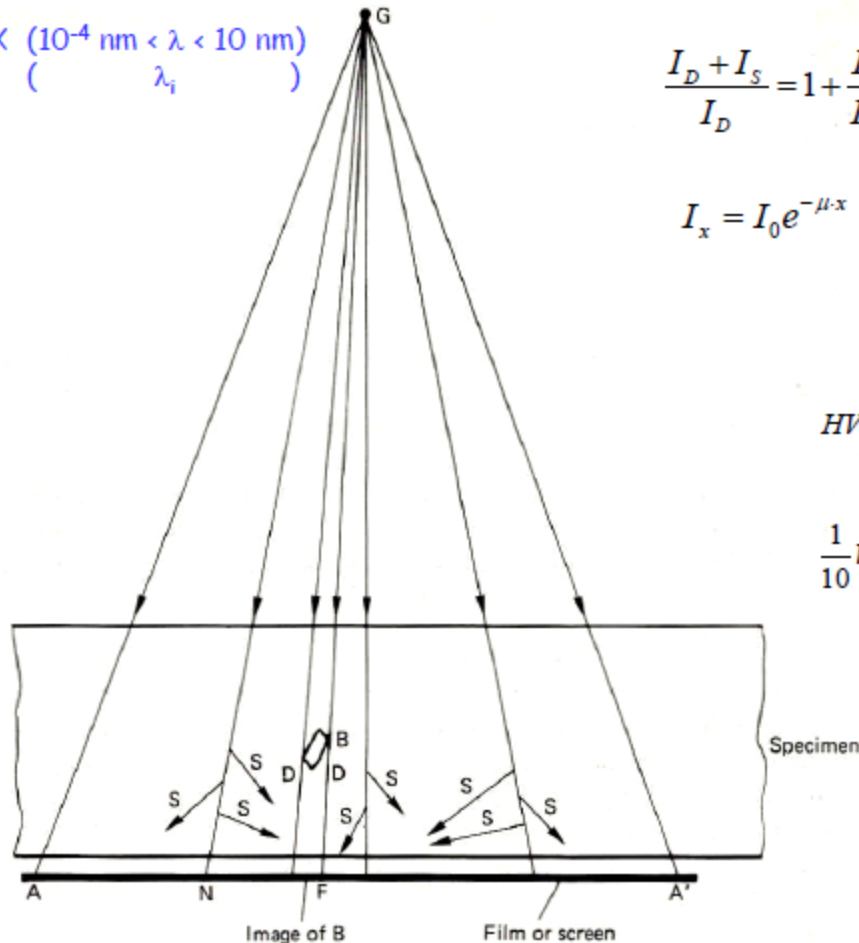


Fig. 3.1 Principles of film radiography, where AA' is the film plane, B is a cavity in the specimen, imaged at F, D is the direct, image-forming radiation, G is the radiation source, and S is the scattered radiation generated inside the specimen

SENSIBILITA' DEL METODO RADIOGRAFICO AI DIFETTI PIU' COMUNI

piccoli pori con aria o gas (forma tondeggiante)

si riscontrano comunemente in saldature e getti
simulabili da foro trapanato (IQI a fori e gradini)

difetti filamentosi

si trovano comunemente nei getti
simulabili da IQI a fili

mancanza di penetrazione alla radice di una saldatura

difetto analogo a una cricca

cavità

se le dimensioni sono $> U_t$ la sensibilità è solo una questione di contrasto e
corrisponde alla sensibilità a variazioni di spessore

cricche

non ci sono IQI adatti
la rivelabilità dipende dall'angolo di osservazione

INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI

- verifica della tecnica impiegata (IQI)
- individuazione di eventuali segni spuri
- verifica della corrispondenza fra film e campione
- identificazione della natura, posizione e dimensione dei difetti
- relazione sui risultati

ci si aiuta mediante

- ogni informazione possibile sul campione (storia metallurgica)
- radiografie di riferimento (atlas di saldature, getti, ecc.)

CONTROLLI NON DISTRUTTIVI MEDIANTE ULTRASUONI

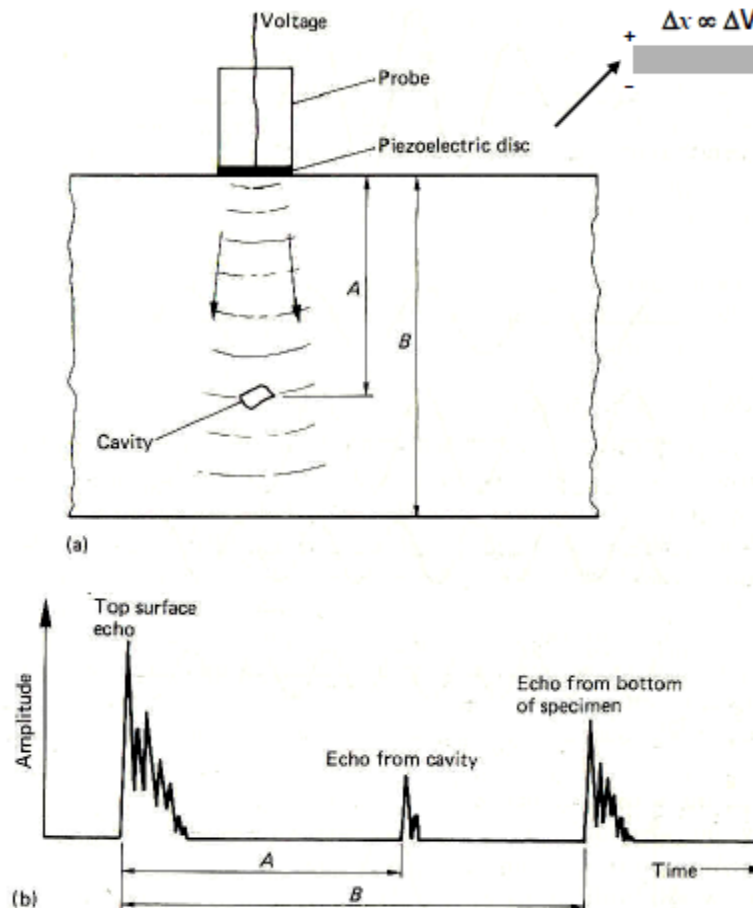
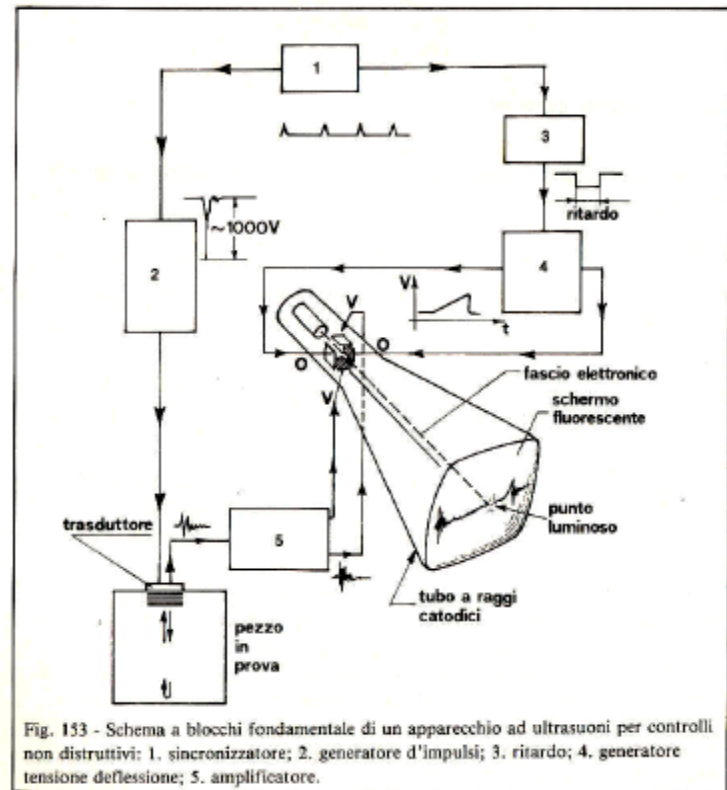


Fig. 4.1 Basic principle of ultrasonic testing with a compressional wave probe: (a) set-up of probe on specimen and (b) standard A-scan display on CRO screen

frequenza US per CND: 100 kHz ÷ 10 MHz



METODI MAGNETICI discontinuità → brusco cambio di permeabilità → flusso disperso

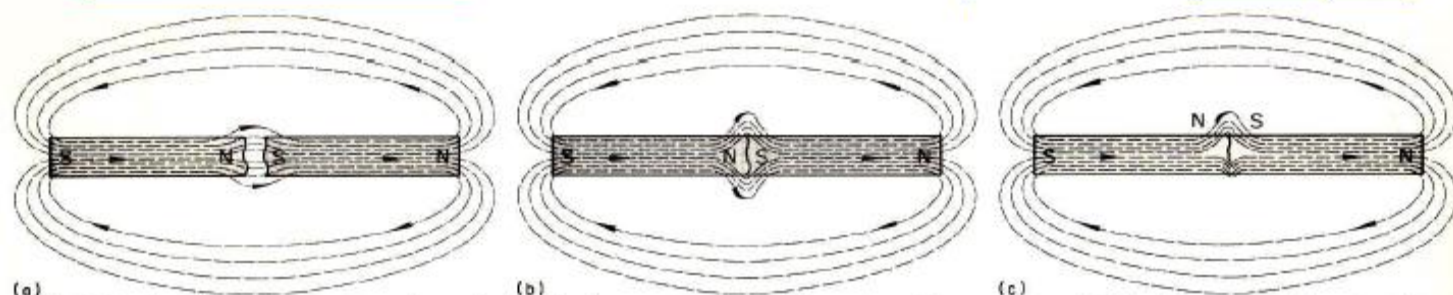


Fig. 2. Leakage fields between two pieces of a broken bar magnet: (a) with magnet pieces apart, and (b) with magnet pieces together (which would simulate a flaw). (c) Leakage field at a crack in a bar magnet.

intensità del campo magnetico

$$\vec{H} \quad 1 \text{ A m}^{-1} = 4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Oe}$$

induzione magnetica (densità di flusso)

$$\vec{B} \quad 1 \text{ T} = 10^4 \text{ Gauss}$$

magnetizzazione

$$\vec{M} \quad 1 \text{ A m}^{-1} = 4\pi \cdot 10^{-3} \text{ Oe}$$

permeabilità

$$\mu \quad \text{henry m}^{-1}$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad \vec{B} = \mu_r \mu_0 \vec{H}$$

$$(\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ henry m}^{-1})$$

in aria e in materiali non magnetici $M \rightarrow 1, \mu_r \rightarrow 1$

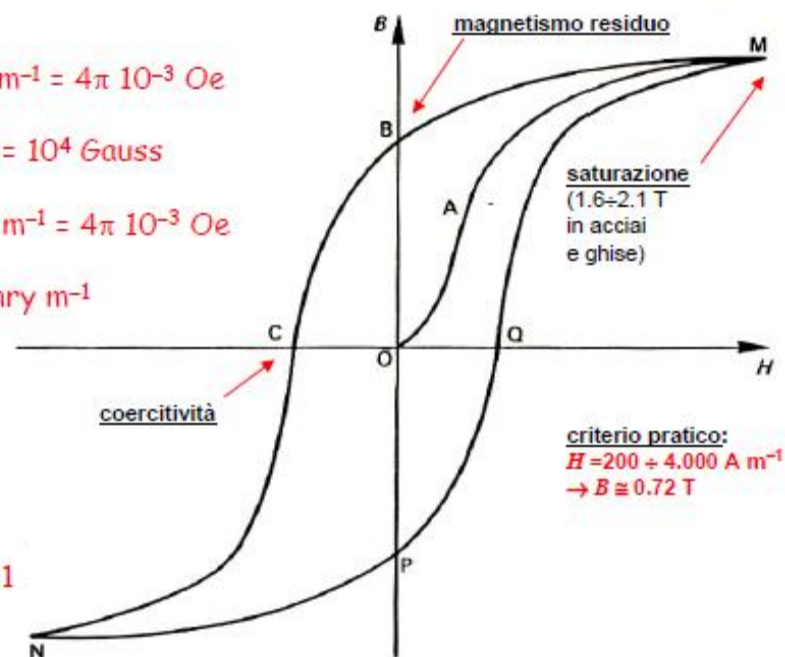


Fig. 5.1 Example of hysteresis curve for ferromagnetic material

LIQUIDI PENETRANTI evidenziano discontinuità superficiali in ogni materiale che abbia una superficie non assorbente

un liquido che bagni la superficie migra nelle discontinuità per capillarità

procedura

- **prepulizia** (detriti, scaglie, umidità,...)
- **pulizia** della superficie, sgrassaggio e asciugatura
- **applicazione del L P** per un tempo adeguato (il LP deve essere lavabile con acqua, post emulsionabile, rimovibile con solvente)
- **rimozione eccesso LP** senza togliere LP dalle discontinuità (acqua, solvente, acqua + sol solubile, emulsificatore + acqua)
- **applicazione sviluppatore** (polvere a secco, liquido acquoso e non, ...)
- **esame della superficie** in condizioni di osservazione opportune > 500 lux con luce bianca
> 50 lux con UV
- **pulizia** per prevenire corrosione

apparecchiature

- kit portatili
- installazioni fisse
- cabine autonome

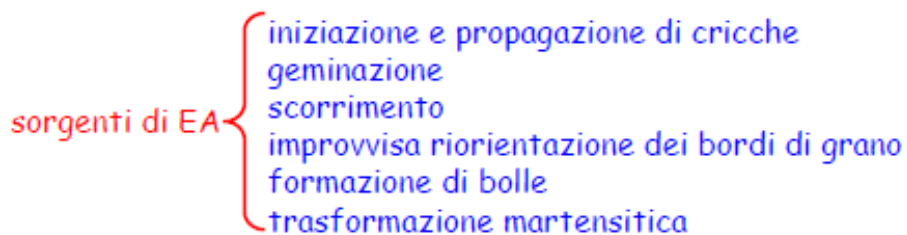
sensibilità a fessurazioni fino a circa 1 μm

applicazioni a tutti i metalli e leghe (eccetto quelle ferromagnetiche)
ceramici
plastici
ricerca di fughe

fattori critici processo di pulitura preparativa
contaminazione soluzioni

EMISSIONE ACUSTICA

onde di sforzo ad alta frequenza (30 kHz÷30 MHz), generate dal rapido rilassamento di energia di deformazione che si ha in un materiale durante la progressione di cricche, deformazione plastica o trasformazione di fase



elevate tensioni locali all'apice di un difetto o di una cricca possono produrre deformazione plastica → frattura
anche se la tensione applicata è << limite elastico

effetto Kaiser (irreversibilità dell'EA): se un materiale è caricato ad un certo livello di tensione e poi rilasciato, generalmente non si avrà EA riapplicando il carico senza eccedere il limite precedente

effetto Felicity: per certi materiali (tipicamente i compositi) si può avere EA alla riapplicazione anche di una frazione del carico max precedente (rapporto di Felicity)

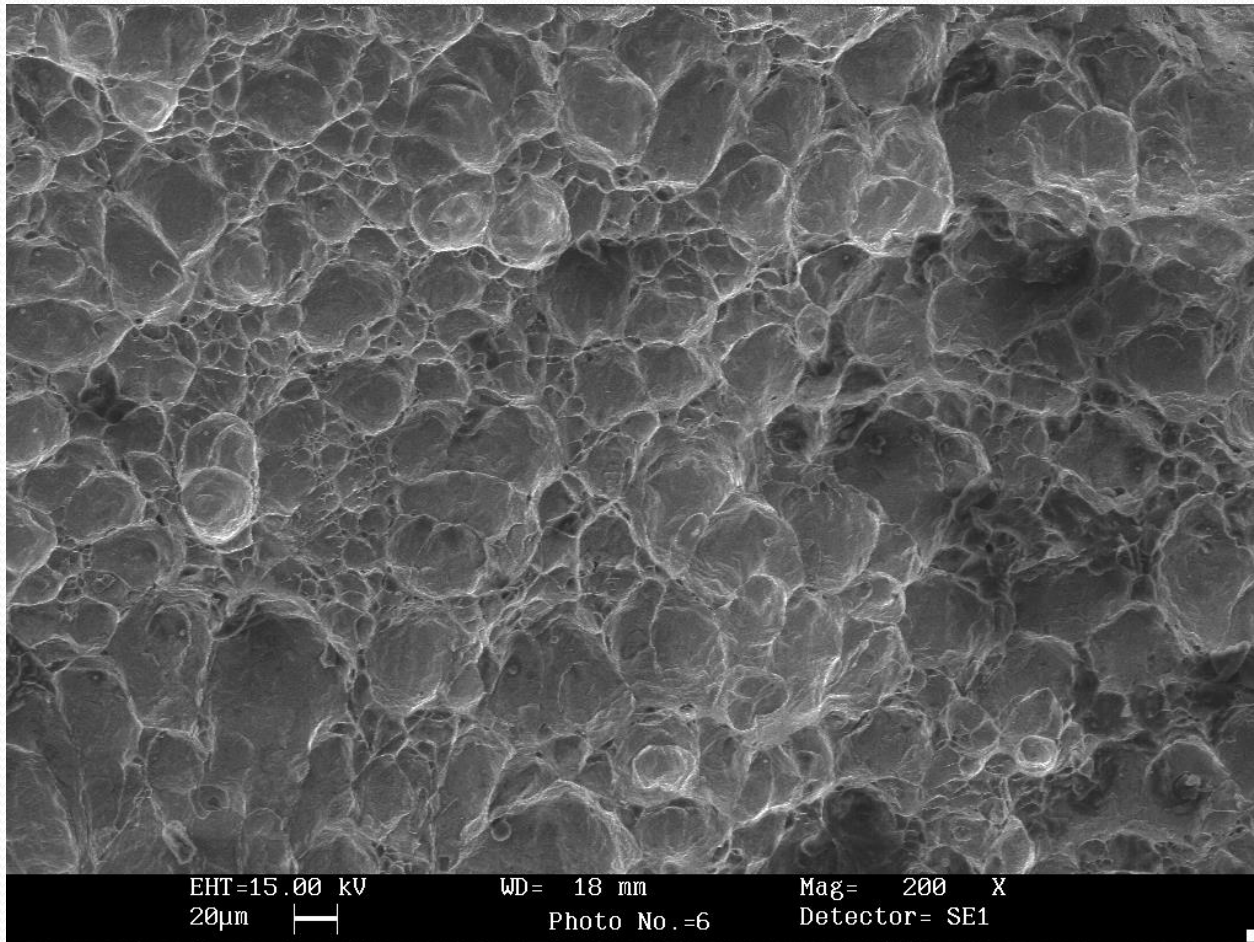
metodologia

- 1) **localizzazione della sorgente** con vari rivelatori e circuiteria temporale (problema base)
- 2) **monitorizzazione** della quantità di emissione **sotto tensione** (eventuali cambiamenti indicano la formazione di nuovi difetti)
- 3) **monitorizzazione** della quantità di emissione correlabile con la **dimensione dei difetti** e valutazione della **vita rimanente**

FRATTORGRAFIA

Frattura duttile

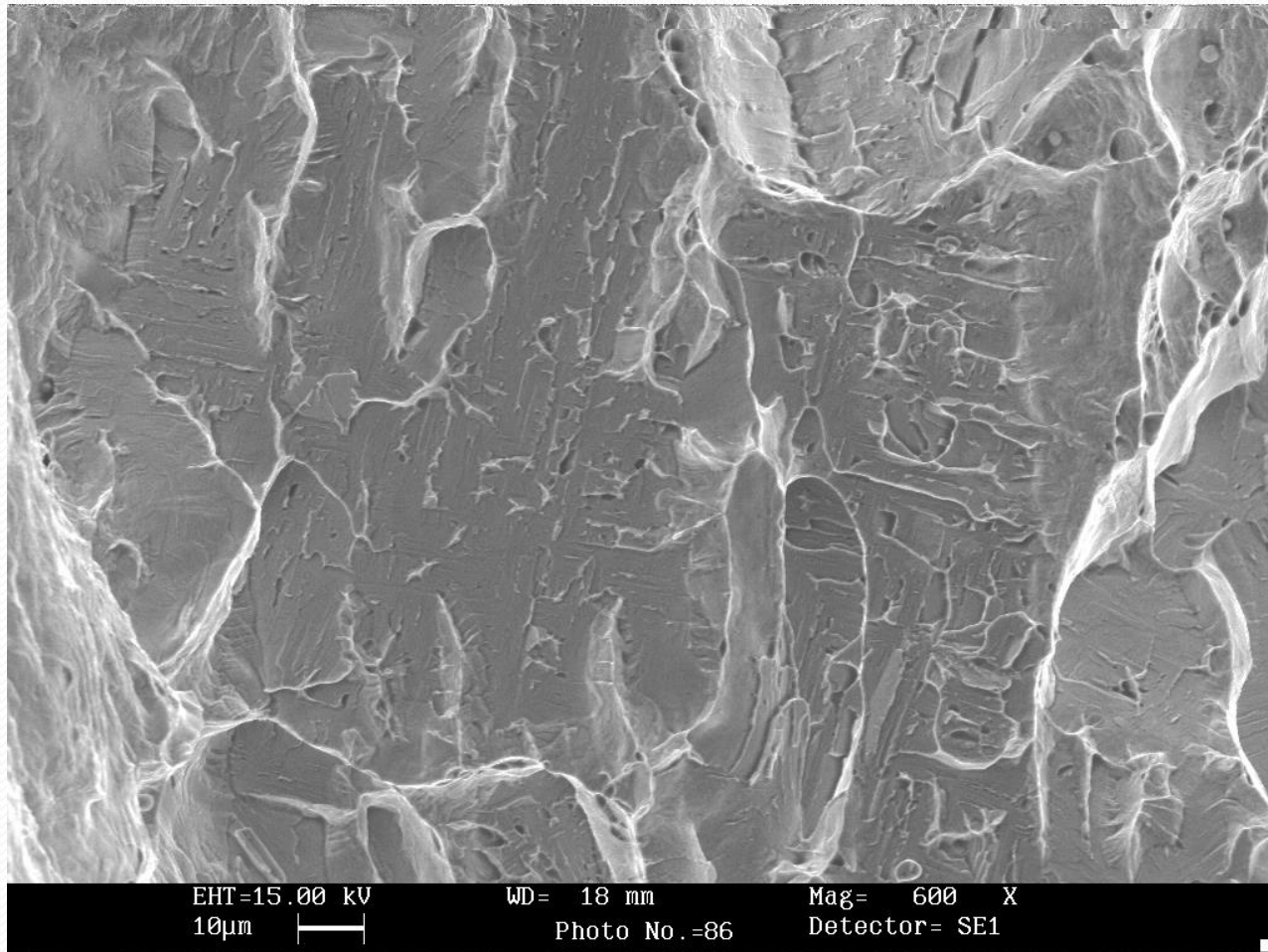
Acciaio inossidabile Duplex (20°C)



FRATTORGRAFIA

Frattura fragile

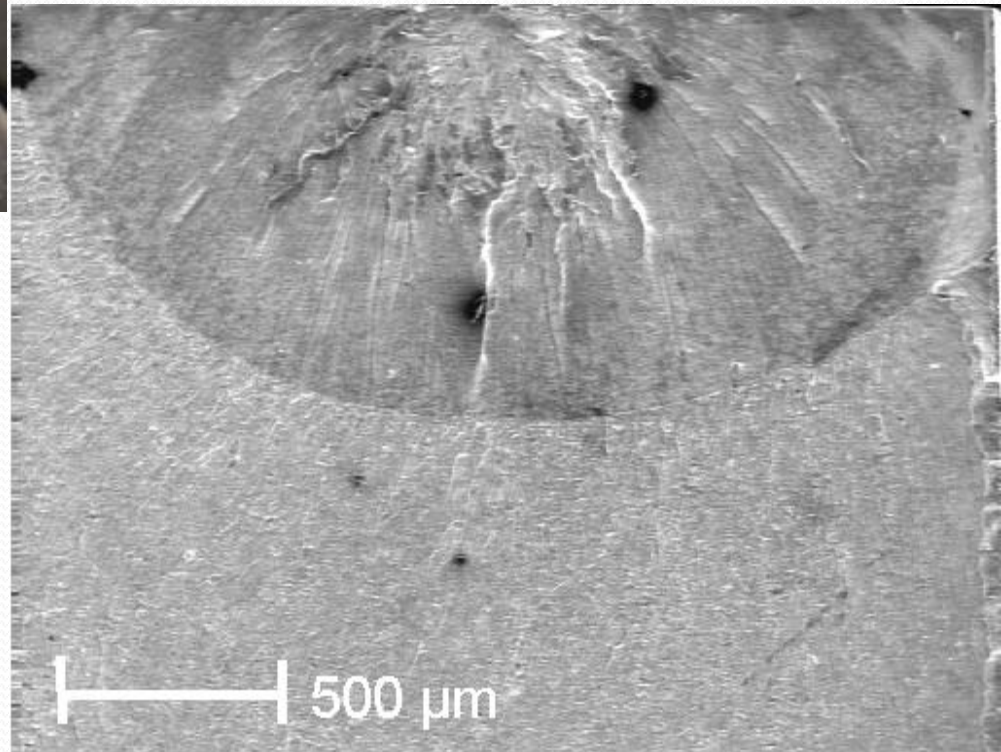
Acciaio inossidabile Duplex (-120°C)



FRATTORGRAFIA



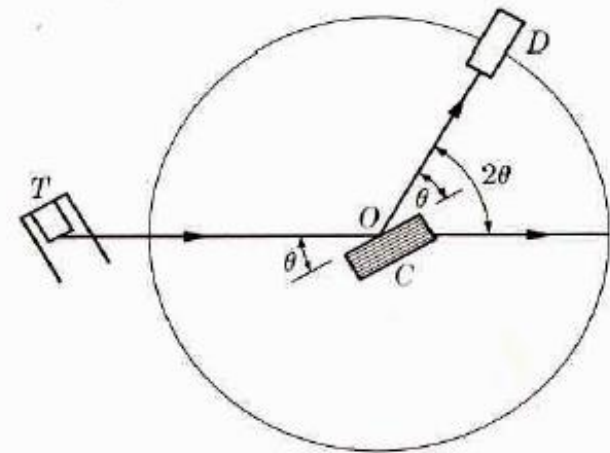
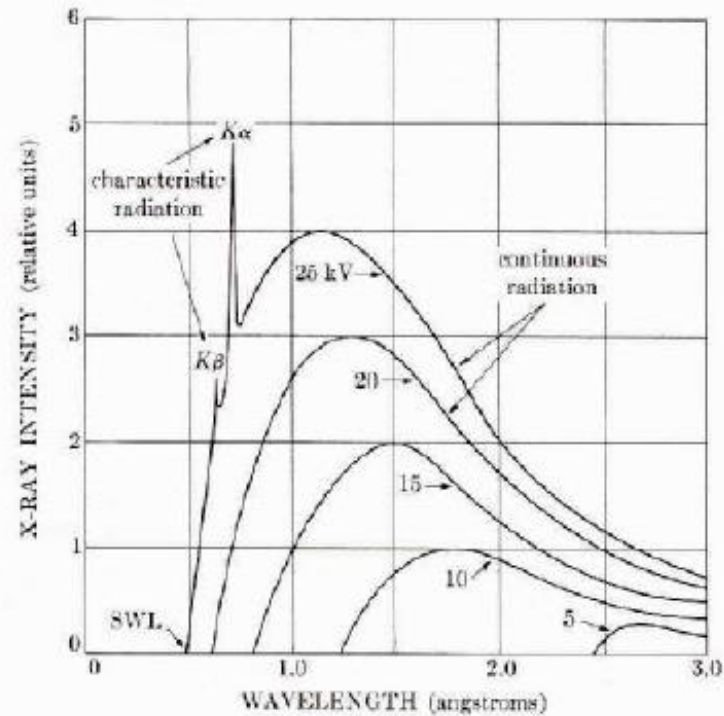
Frattura per
fatica



XRD

La legge di Bragg suggerisce immediatamente la possibilità di una spettroscopia di raggi X

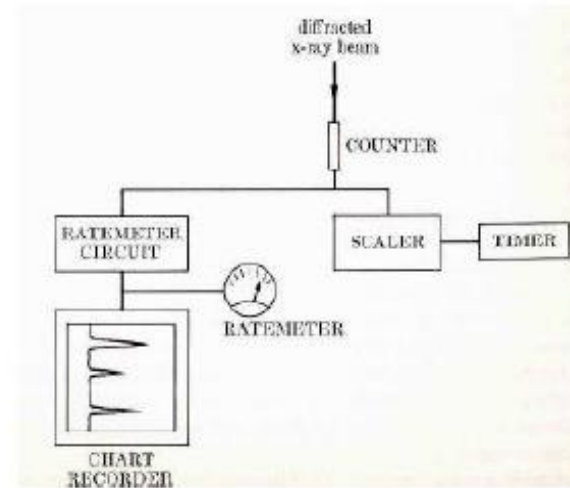
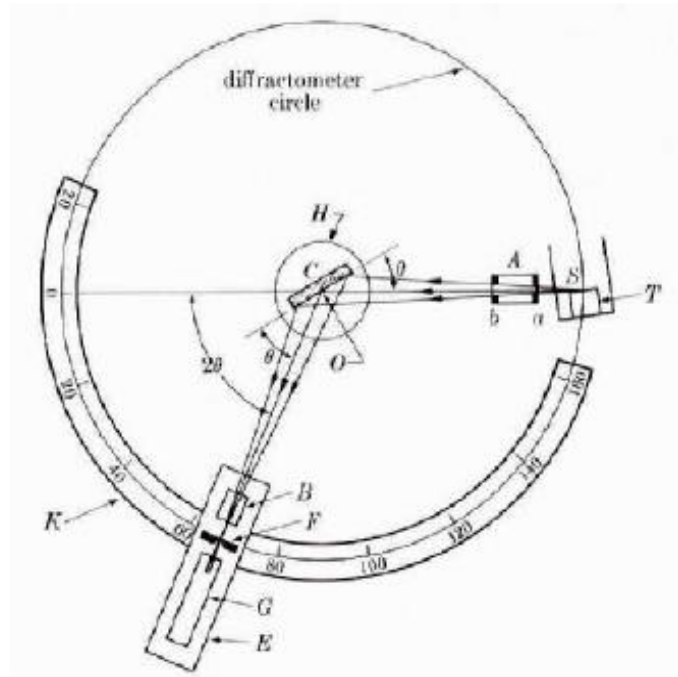
$$\lambda = 2d \sin\theta$$



si utilizza un cristallo con d nota e si misura con uno spettrometro l'intensità della radiazione riflessa a vari angoli.

XRD

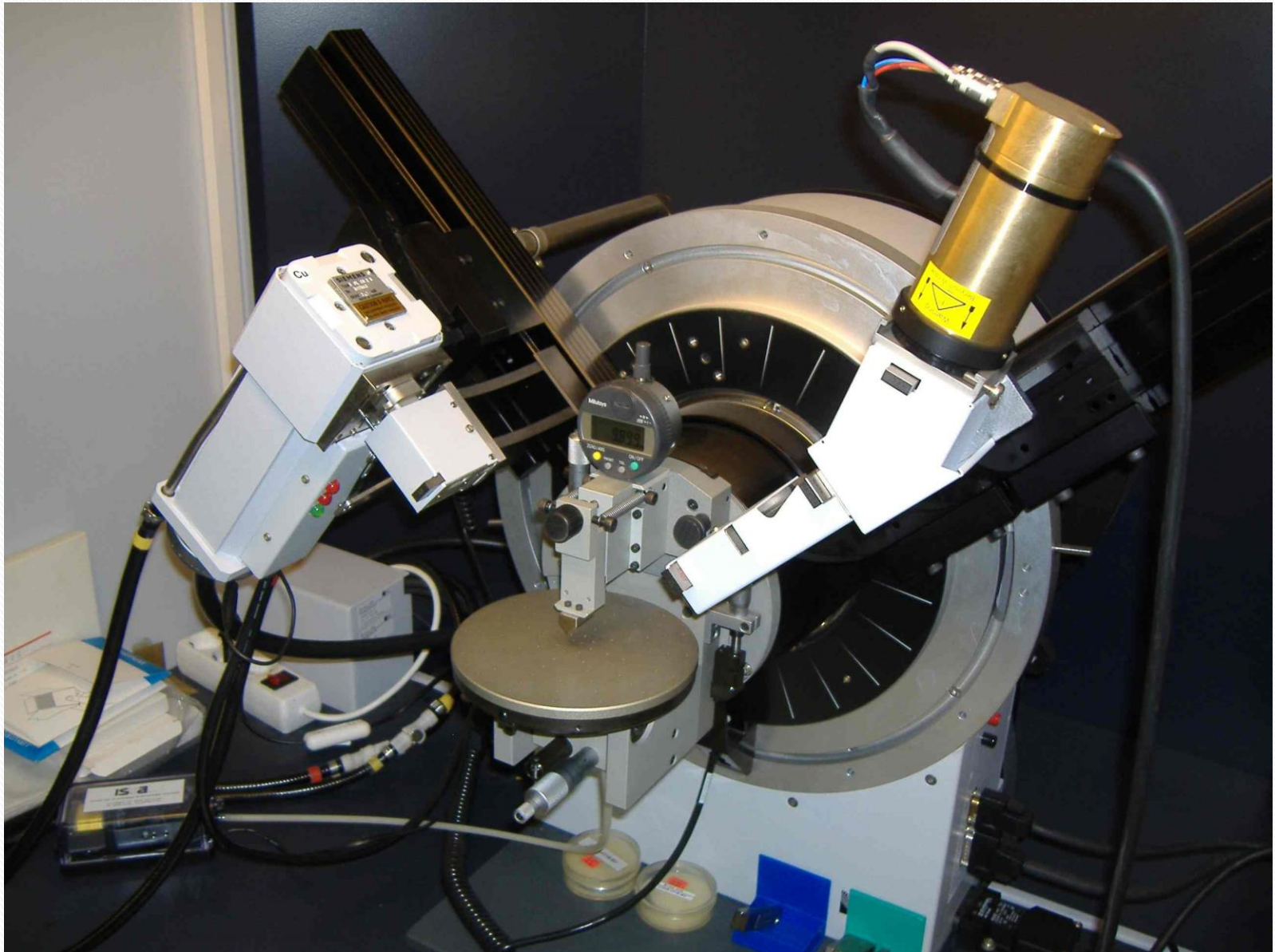
DIFFRATTOMETRO A CONTATORE θ - 2θ (BRAGG-BRENTANO)



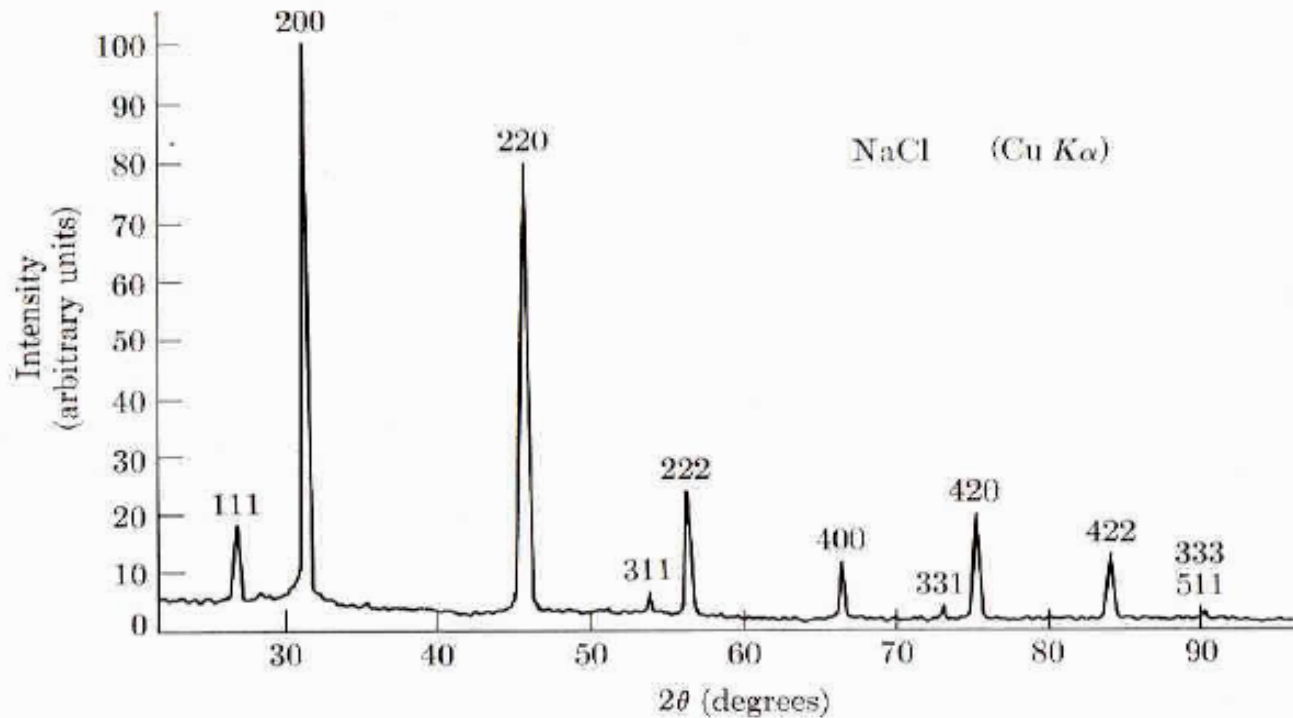
Diffrattometro per raggi X e schema a blocchi dei circuiti di conteggio.
Il **ratemeter** presenta una indicazione visiva della velocità di conteggio.
Lo **scaler** e il timer operano assieme.

Nelle versioni recenti le funzioni periferiche sono svolte da un **computer** con opportuno software,

XRD



XRD

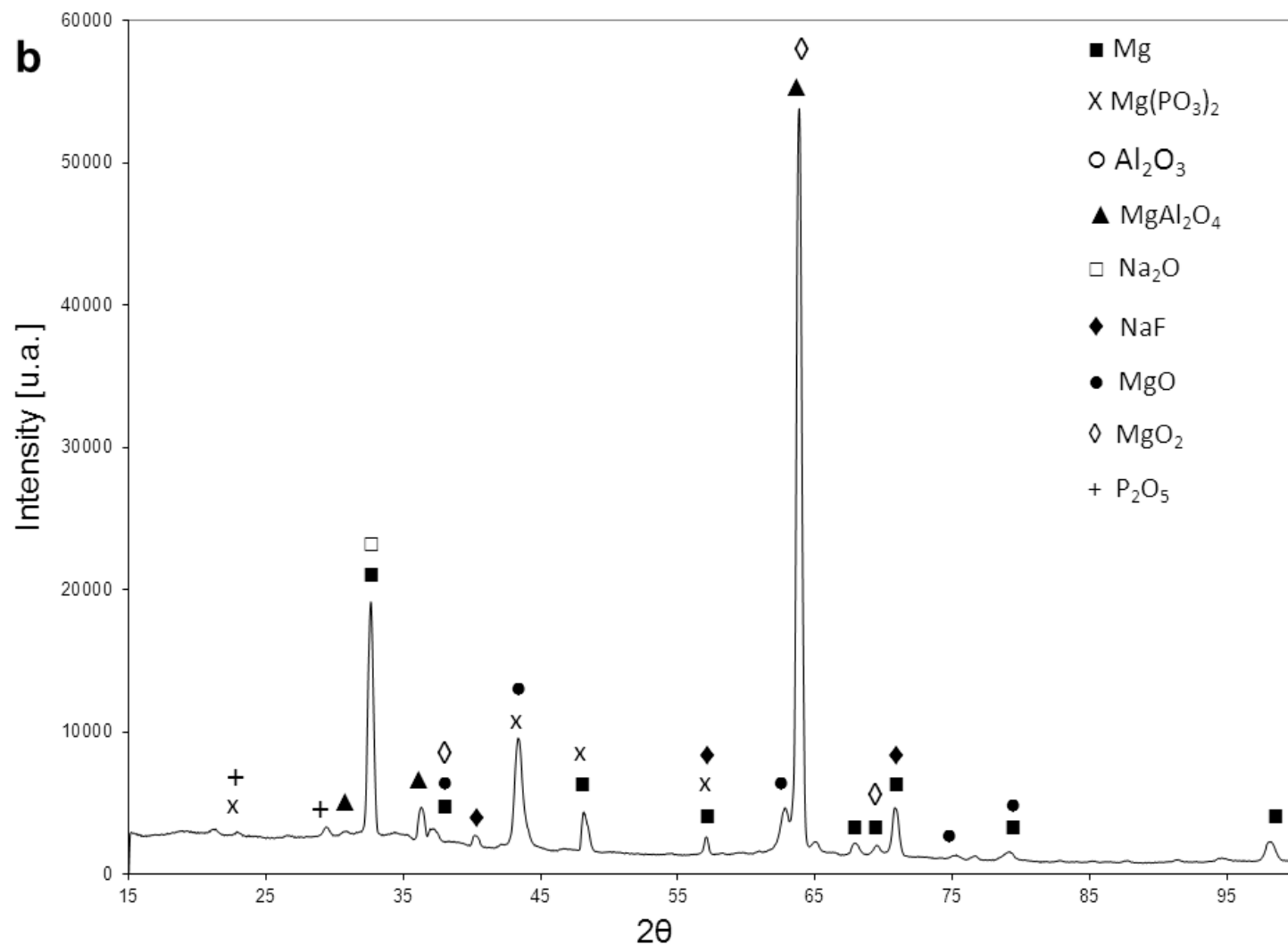


Pattern di diffrazione registrato automaticamente di una polvere di NaCl. Radiazione del rame, filtrata con nickel. Viene mostrato circa metà dell'intero intervallo di 2θ .

I numeri sull'ordinata sono delle unità arbitrarie e possono essere convertiti in conteggi al secondo.

I picchi di diffrazione vengono registrati sequenzialmente (con un contatore normale) o simultaneamente (con un position sensitive detector, PSD).

ESEMPI

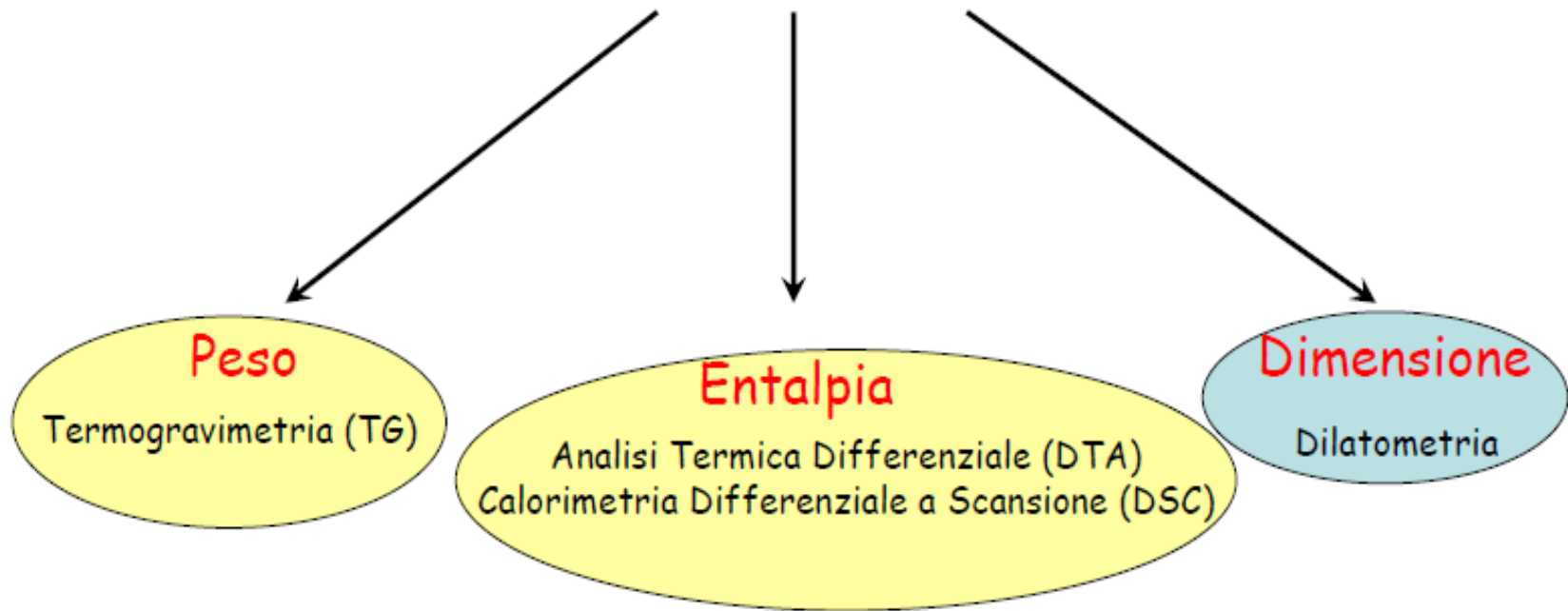


XRD di AZ91 rivestito mediante PEO

TECNICHE DI ANALISI TERMICA

Insieme di tecniche basate sulla misura di proprietà
fisiche e chimiche in funzione della temperatura

Variazioni di



ANALISI TERMICA DIFFERENZIALE (DTA)

La tecnica si basa sulla registrazione, in funzione del tempo t o della temperatura T , della differenza di temperatura (ΔT) tra la sostanza in esame ed una di riferimento, mentre i due campioni vengono sottoposti a un identico regime di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità controllata.

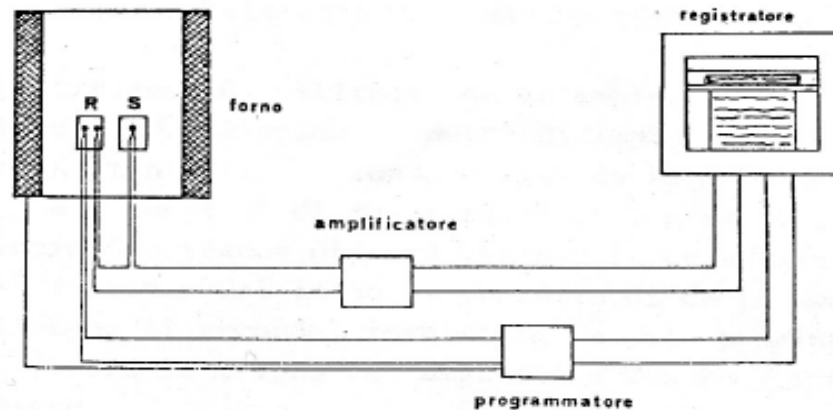


Fig. 2. Schema di un'apparechiatura DTA.

La sostanza di riferimento deve essere inerte nell'intervallo di temperature in studio

La temperatura del campione e del riferimento saranno uguali finché non avviene nel campione un evento termico (es. fusione, decomposizione, variazione di fase cristallina).

APPLICAZIONI

possono essere studiate tutte le trasformazioni fisiche o chimiche che comportano variazioni di entalpia

<u>trasformazioni fisiche</u>	<u>trasformazioni chimiche</u>
fusione	decomposizione
vaporizzazione	reazioni solido-gas
sublimazione	reazioni allo stato solido
adsorbimento	catalisi
desorbimento	polimerizzazione
transizioni di fase	desolvatazione
<u>diagrammi di stato</u>	cinetica di reazione

CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC)

evoluzione della DTA

Misura **in funzione della temperatura T o del tempo t** , l'energia necessaria a mantenere nulla la differenza di temperatura (ΔT) tra la sostanza in esame e una di riferimento, quando i due campioni sono sottoposti a un identico regime di temperatura

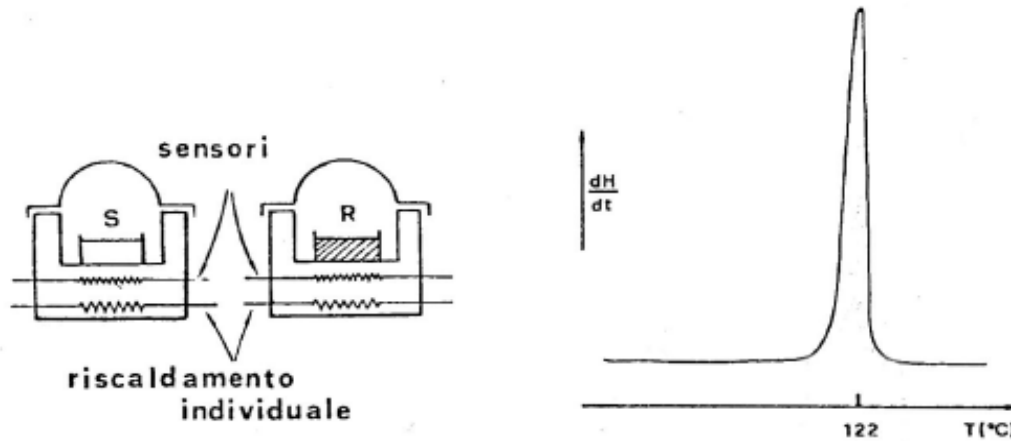


Fig. 8. Diagramma schematico di un DSC classico e tipica curva DSC.

Ciascun portacampione è dotato di un proprio elemento riscaldante e di una propria termocoppia

Campi di applicazioni identici alla DTA

ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

La tecnica si basa sulla misura in funzione della temperatura o del tempo del peso di un campione in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità costante

il segnale inviato dalla bilancia viene registrato contemporaneamente a quello inviato da una termocoppia posta in contatto termico con il campione

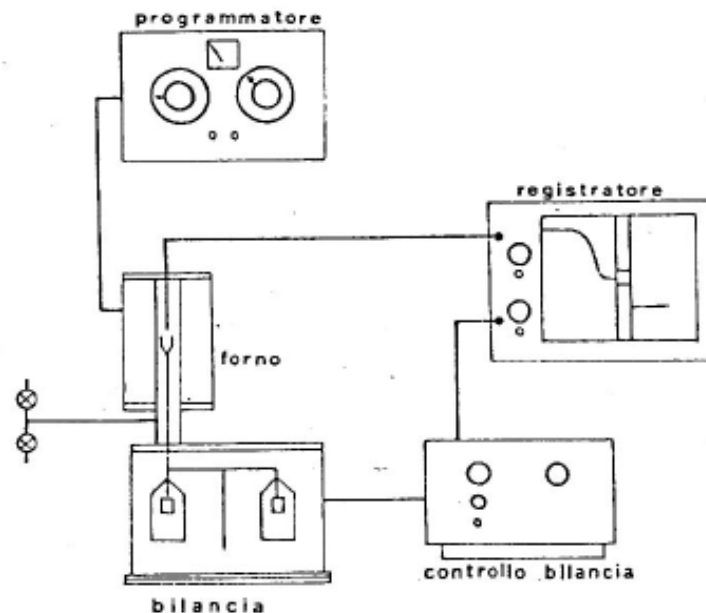


Fig. 9. Schema di un apparecchiatura TG.

Applicazioni

decomposizioni termiche

corrosione dei metalli

distillazione

reazioni allo stato solido

reazioni solido-gas

determinazione di umidità

determinazione di composti volatili

determinazione di ceneri

cinetica di trasformazione

TECNICHE PER MISURARE LA CORROSIONE

- Misura perdita in peso
- Metodi elettrochimici
- Prove in nebbia salina

Aggressività di un ambiente corrosivo verso un materiale metallico viene generalmente espressa dal parametro:

VELOCITA' DI CORROSIONE

Per determinare la velocità di corrosione è necessario valutare la quantità di metallo che passa nella soluzione aggressiva in funzione del tempo. La derivata della funzione rispetto al tempo fornisce la misura della velocità di corrosione.

MISURE DI PERDITA IN PESO

Misura quantità di metallo:

- Pesata prima e dopo il test del campione
- Analisi spettrofotometrica, assorbimento atomico della soluzione
- Determinazione di gas svolti

PROBLEMI

Il metodo gravimetrico fornisce risultati attendibili quando i prodotti di corrosione non sono aderenti alla superficie e quando non si è in presenza di fenomeni corrosivi localizzati

Richiesti tempi lunghi

METODI ELETTROCHIMICI

- Curve di polarizzazione
- Misure resistenza di polarizzazione
- Misure di impedenza

CURVE DI POLARIZZAZIONE

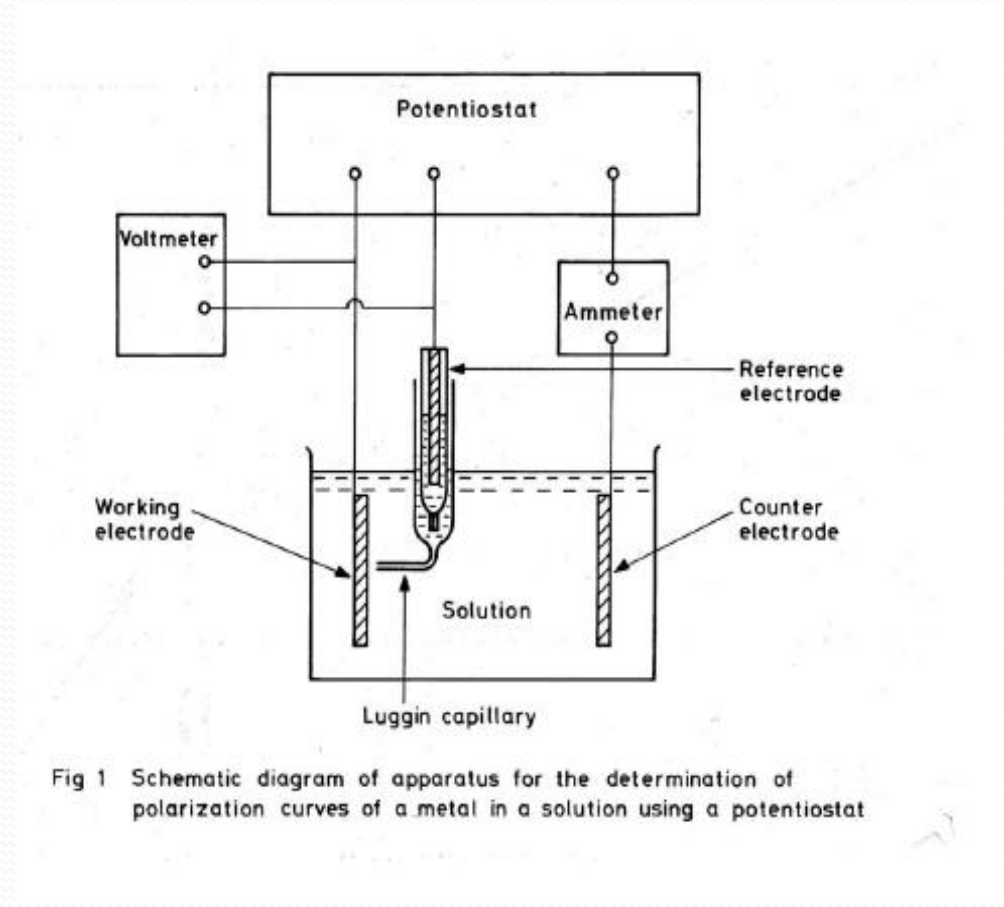
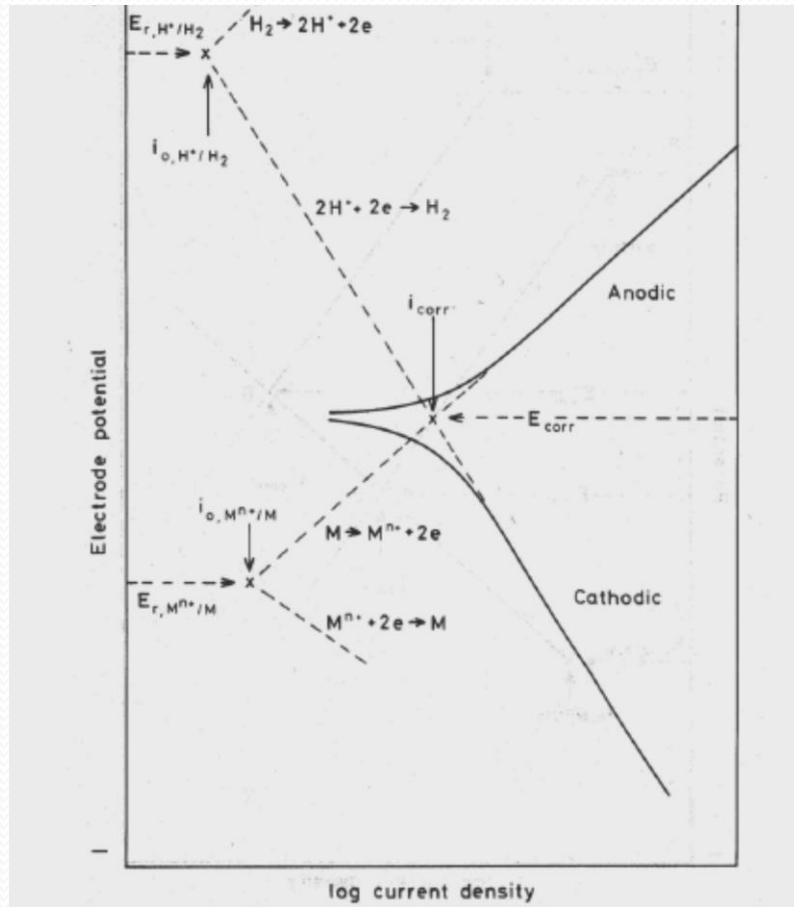
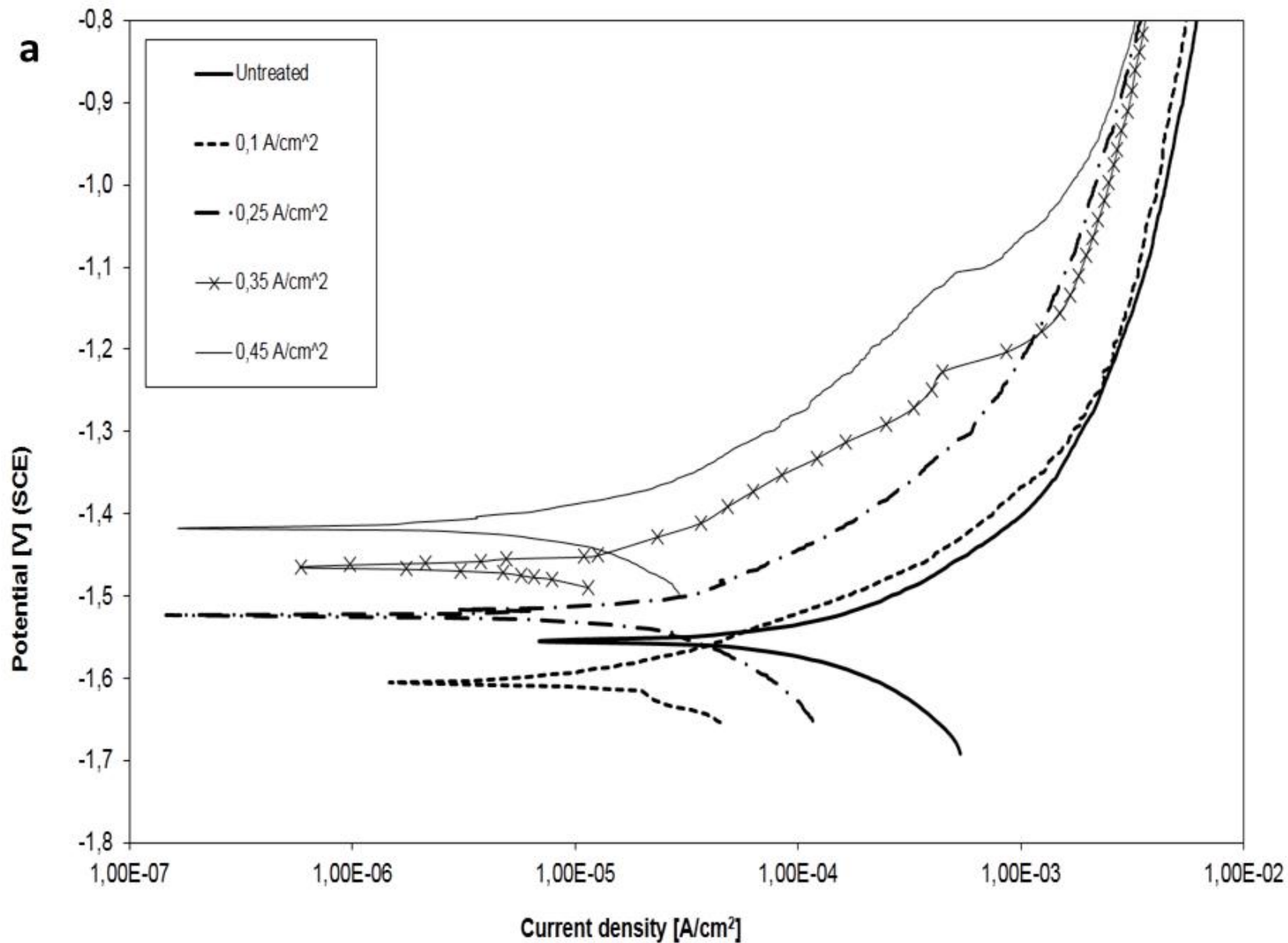
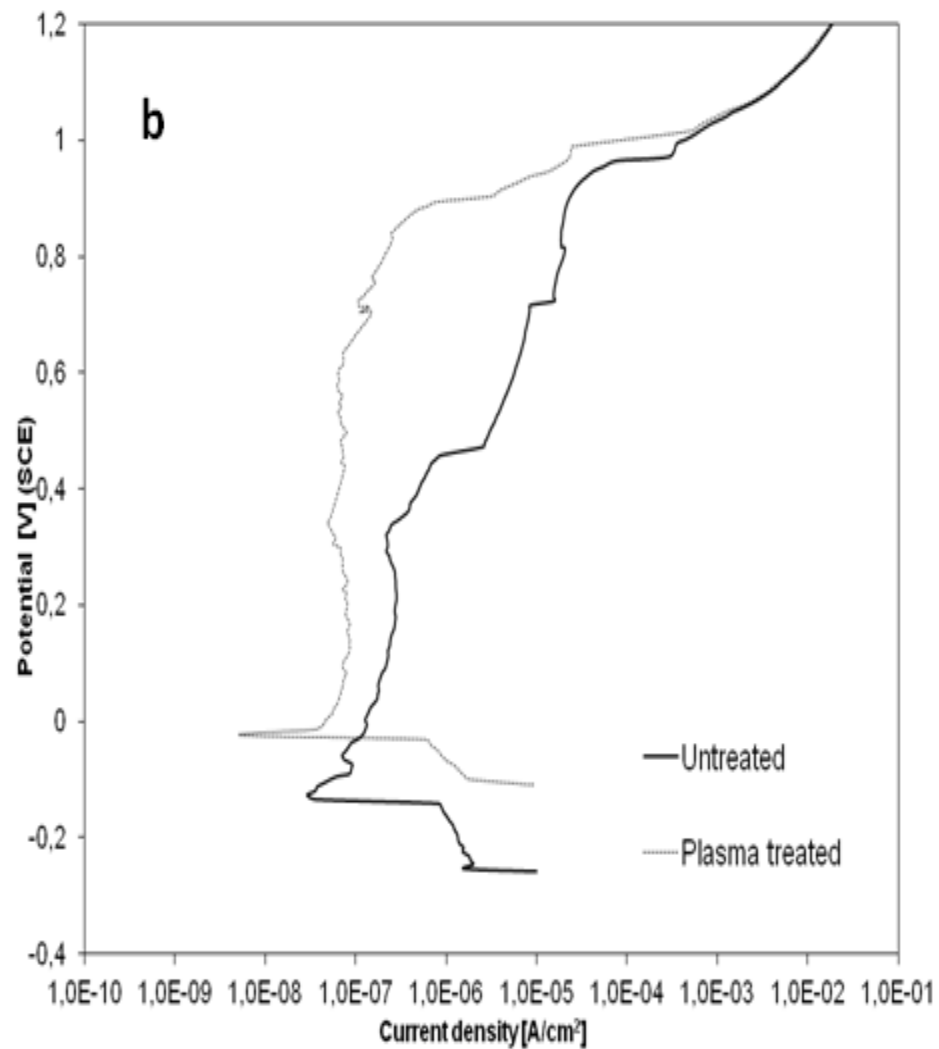
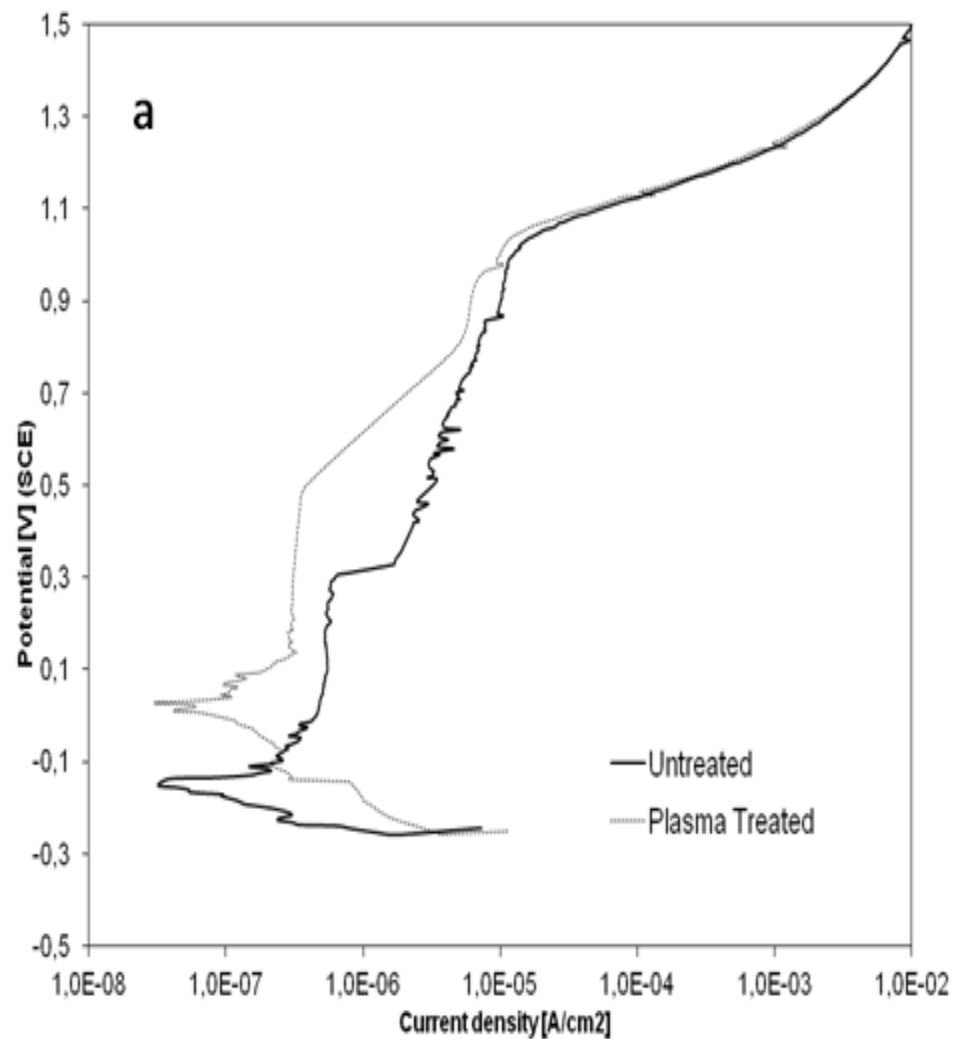


Fig 1 Schematic diagram of apparatus for the determination of polarization curves of a metal in a solution using a potentiostat

ESEMPI



ESEMPI



La relazione tra densità di corrente, i_{cor} , e velocità di corrosione, v_{cor} , espressa come penetrazione media, per un generico metallo M è data dalla:

$$v_{cor} = \frac{i_{cor} \cdot pa_M}{F \cdot n \cdot d_M}$$

dove:

- F è il Faraday
- n il numero di elettroni che partecipano alla reazione;
- pa_M il peso atomico del metallo, in g/mole;
- d_M è la densità del metallo.

$$v_{cor}(\text{mm / anno}) = 0,3268 \cdot \frac{i_{cor}(\text{A / m}^2) \cdot pa_M(\text{g})}{n \cdot d_M(\text{g / cm}^3)}$$

Ad esempio, per il ferro ($pa_{Fe}=55,8$ e $d_{Fe}=7,86$), una corrente anodica di $0,1 \text{ A/m}^2$, corrisponde ad una velocità di corrosione di $0,116 \text{ mm/anno}$.



– trascurabile:	< 50	$\mu\text{m}/\text{anno}$
– bassa:	$< 50 \div 100$	$\mu\text{m}/\text{anno}$
– modesta:	$100 \div 500$	$\mu\text{m}/\text{anno}$
– severa:	$500 \div 1000$	$\mu\text{m}/\text{anno}$
– molto severa:	> 1000	$\mu\text{m}/\text{anno}$

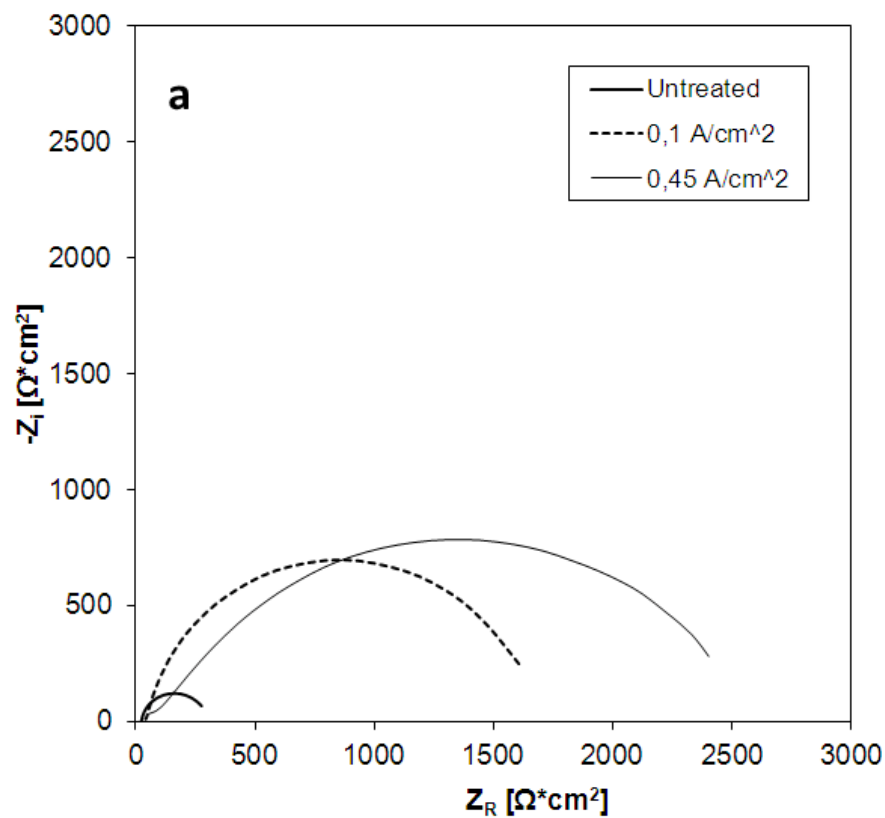
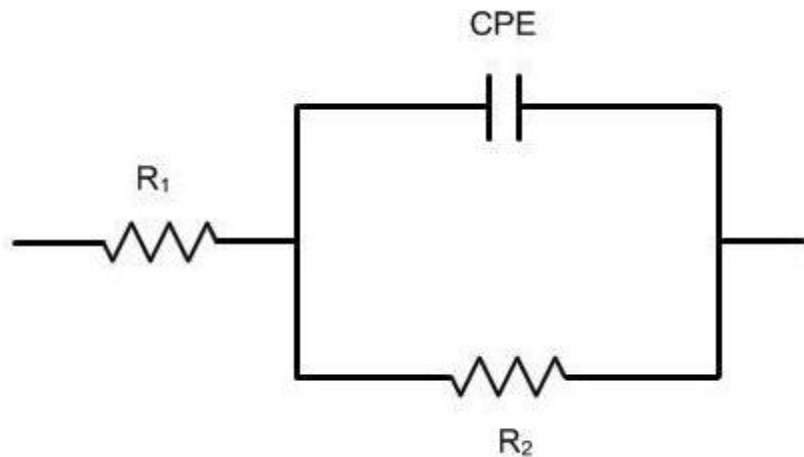
EIS

La cella che si utilizza con la tecnica EIS (Electrochemical Impedence Spectroscopy) è la stessa che si utilizza per le curve di polarizzazione. In questo caso però viene applicata una differenza di potenziale oscillante intorno al potenziale di libera corrosione tra il campione (working electrode) ed il contro elettrodo di platino immersi nella soluzione di prova. La relativa risposta in frequenza viene analizzata per determinare l'impedenza dello strato superficiale. L'elettrodo di riferimento utilizzato è sempre quello a calomelano SCE.

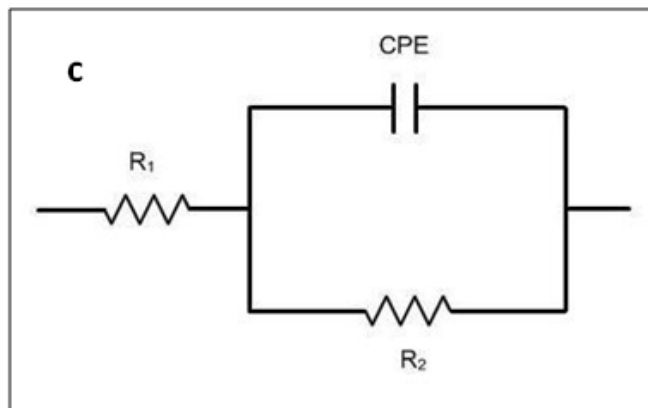
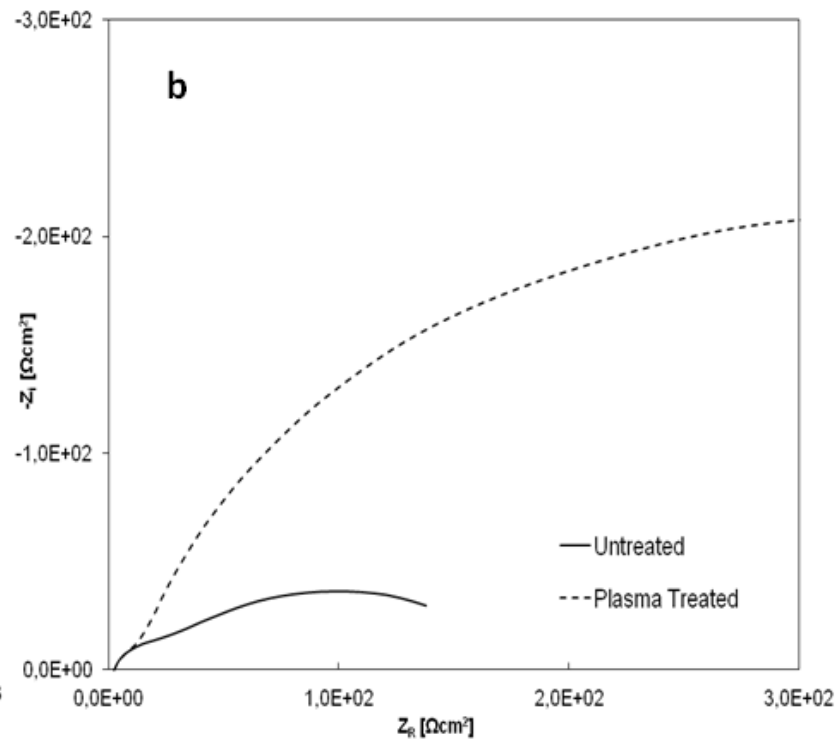
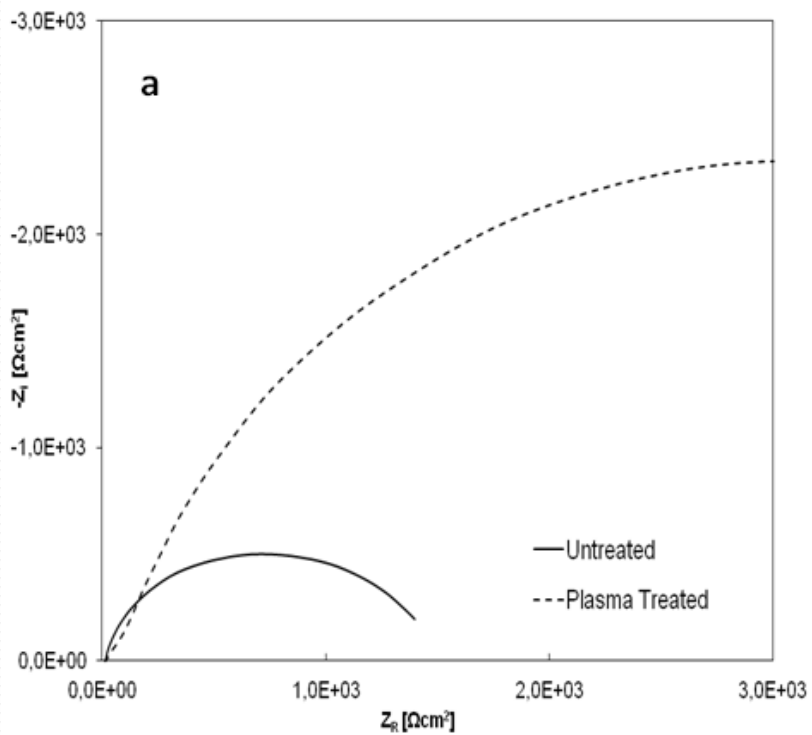
EIS

Il comportamento di un campione viene in genere interpretato ipotizzando un circuito equivalente, cioè un insieme di elementi in serie e parallelo la cui impedenza abbia un andamento analogo a quello rilevato. I modelli che vengono utilizzati per interpretare i dati sperimentali sono sistemi complessi ma costituiti in genere da pochi tipi di componenti elementari: resistenze, condensatori, induttanze, elementi diffusivi e elementi a fase costante.

ESEMPI



ESEMPI



PROVE NEBBIA SALINA



CAMERA A NEBBIA SALINA

La camera a nebbia salina (NSS), nebbia salino-acetica (AASS) e nebbia cupro-salino-acetica (CASS) è comunemente utilizzata per la valutazione della resistenza alla corrosione secondo le normative ASTM B117 e ISO 9227 su metalli e leghe, rivestimenti metallici (anodici e catodici), rivestimenti di conversione, rivestimenti di ossidazione anodica e rivestimenti organici su materiali metallici.

Creano un clima carico di sale e di umidità, spesso con temperatura elevata. I campioni posti al loro interno sono esposti continuamente ad un ambiente altamente salino e corrosivo.

ESEMPI

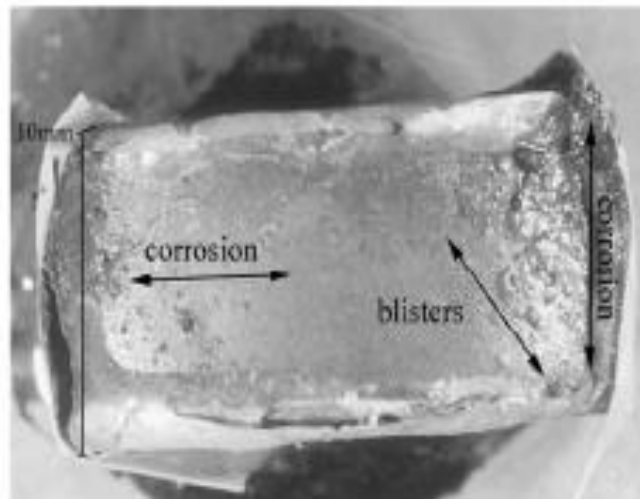
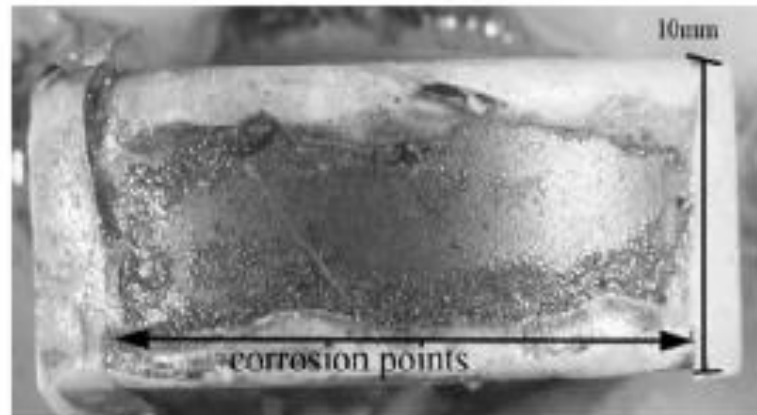
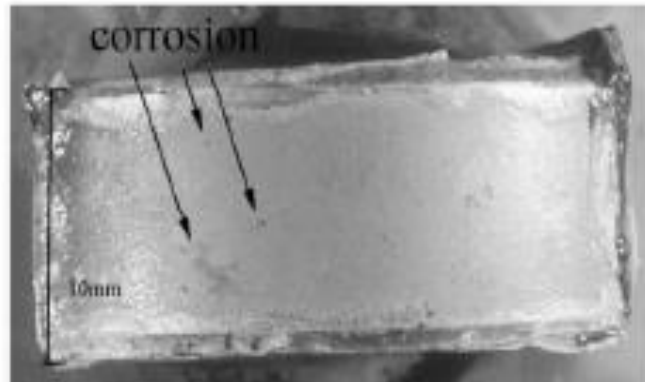


Fig. 7. Samples after salt spray test: nickel coating (a); zinc phosphate sample (b) and zinc phosphate + MoS_2 bilayers (c). The width of samples is 10 mm.

ESEMPI





FINE