

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA



FACOLTA' DI INGEGNERIA

**Corso di Laurea Triennale in
INGEGNERIA DEI MATERIALI**

Tesi di Laurea

*ANALISI CHIMICA DEGLI ACCIAI CON SPETTROMETRIA OES:
CALIBRAZIONI, INTERPRETAZIONE DEI DATI E ASPETTI NORMATIVI*

Relatore: Dott.ssa Irene Calliari

Correlatore: Dott. Roberto Mian

Laureando: Giovanni Maria Gambin

ANNO ACCADEMICO 2010-2011

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 - Accredimento	2
CAPITOLO 2 - Norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025	4
2.1 - Fattori che influiscono sulla correttezza delle prove di un laboratorio	4
2.2 - Metodi di prova e validazione dei metodi	5
2.3 - Apparecchiature (strumentazioni, attrezzature di prova)	6
2.4 - Riferibilità delle misure	7
2.5 – Campionamento	8
2.6 - Assicurazione della qualità dei risultati di prova	9
2.7 - Presentazione dei risultati	10
CAPITOLO 3 - Metodo interno	13
3.1 - Analisi chimica acciai al carbonio e basso legati (metodo O.E.S)	13
CAPITOLO 4 - Tecnica impiegata (OES)	21
4.1 - Teoria della Spettrometria ad Emissione Ottica	22
4.2 - Sistemi di eccitazione	24
4.3 – Spettrometro	26
CAPITOLO 5 - TIPOLOGIE DI CORROSIONE	31
5.1 - Corrosione dei materiali metallici	31
5.2 - Forme di corrosione	33

CAPITOLO 6 - Casi studiati	37
6.1 - Omogeneità chimica di un riporto in INCONEL 625	37
6.2 - Stima della fase ferritica di un riporto in 316L	41
6.3 - Stima del Carbonio Equivalente (CEV) di 8 campioni dichiarati S355J2	43
6.4 - Verifica dell'omogeneità chimica di una colata in S355JR	46
6.5 - Prova di corrosione di un DUPLEX 5A secondo la norma ASTM G48 metodo A	48
6.6 - Determinazione della massa e dell'uniformità dello strato di zincatura di un campione zincato	50
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	55

Introduzione

Nella presente tesi verrà discusso il tema dell'analisi quantometrica che è stata eseguita su alcune classi di materiali metallici e si tratteranno anche, brevemente, alcune tipologie di corrosione.

Si cercherà di trasmettere in modo chiaro e preciso le conoscenze apprese durante il tirocinio svolto presso lo “Studio Tecnico Mario Cuzzolin” di Mogliano Veneto -TV- (laboratorio accreditato dall'Accredia secondo la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 per alcune prove meccaniche e per alcune analisi chimiche) nel periodo di tempo compreso tra il 15/03/2010 e il 09/06/2010 .

La tesi si suddivide in sei capitoli:

nel primo capitolo si parla dell'accreditamento in generale; nel secondo capitolo viene trattata una parte della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025; il terzo capitolo descrive il “metodo – interno” dello “Studio Tecnico Mario Cuzzolin” per quanto riguarda l'analisi chimica degli acciai con spettrometria O.E.S. ; nel quarto capitolo si parla della tecnica impiegata per le analisi chimiche dei materiali metallici (il quantometro); nel quinto capitolo si descrivono alcune tipologie di corrosione. Infine il sesto capitolo tratterà, a titolo di esempio, alcuni dei casi più rappresentativi tra quelli studiati durante lo svolgimento del tirocinio:

- Omogeneità chimica di un riporto in INCONEL 625
- Stima della fase ferritica di un riporto in 316L
- Stima del Carbonio Equivalente (CEV) di otto campioni dichiarati S355J2
- Verifica dell'omogeneità chimica di una colata in S355JR
- Prova di corrosione di un DUPLEX 5A secondo la norma ASTM G48 metodo A
- Determinazione della massa e dell'uniformità dello strato di zincatura di un campione zincato

Capitolo 1

ACCREDITAMENTO

In un laboratorio l'accreditamento viene fatto per garantire ai propri clienti la competenza del laboratorio stesso.

L'accreditamento in un laboratorio di prova riguarda solo le prove che il laboratorio desidera accreditare e non tutto il laboratorio nel suo complesso.

L'accreditamento è: «L'attestazione da parte di un organismo nazionale di accreditamento che certifica che un determinato organismo di valutazione della conformità soddisfa i criteri stabiliti da norme armonizzate e, ove appropriato, ogni altro requisito supplementare, compresi quelli definiti nei rilevanti programmi settoriali, per svolgere una specifica attività di valutazione della conformità» (*REG (CE) N. 765/2008*)

In Italia l'organismo nazionale di accreditamento era il Sinal che ora, essendosi unito con la Sincert, ha fondando Accredia per adeguarsi al regolamento del parlamento europeo per l'accreditamento e la vigilanza del mercato in tutti i Paesi UE ed è entrato in vigore dal 1 gennaio 2010.

Accredia è l'ente nazionale di accreditamento ed è responsabile per l'accreditamento in conformità agli standard internazionali della serie ISO 17000 e alla serie armonizzata delle norme europee EN 45000.

Accredia ha il compito di valutare la competenza tecnica e l'idoneità professionale dei laboratori accertandone la conformità a regole obbligatorie e norme volontarie, per assicurare il valore e la credibilità delle certificazioni.

Solo così, con l'accreditamento, i laboratori di prova sono in grado di fornire al mercato dichiarazioni di conformità affidabili, credibili e accettate a livello internazionale.

Accredia infatti valuta e accerta la competenza del laboratorio, applicando i più rigorosi standard di verifica del loro comportamento e monitorando continuamente nel tempo le loro prestazioni, e aderisce agli Accordi internazionali di mutuo riconoscimento.

Con l'accreditamento si riesce ad attestare il livello di qualità del lavoro di un laboratorio di prova, verificando la conformità del sistema di gestione e delle sue competenze a requisiti normativi internazionalmente riconosciuti, nonché alle prescrizioni legislative obbligatorie.

L'accreditamento dà, pertanto, garanzia di:

- imparzialità
- indipendenza
- correttezza
- competenza

In questo modo l'accreditamento garantisce che i rapporti di prova e le certificazioni con il logo Accredia sono rilasciate nel rispetto dei più stringenti requisiti internazionali in materia di valutazione della conformità, e dietro una costante e rigorosa azione di sorveglianza del laboratorio.

L'accreditamento permette di entrare più decisamente nel mercato perché esso dà al laboratorio una valutazione di conformità accreditata che lo favorisce nel mercato perché rafforza la sua credibilità.

Ma l'accreditamento è un vantaggio che porta dei benefici reali anche per il consumatore perché, scegliendo un servizio accreditato, si assicura che il fornitore ha assolto tutta una serie di obblighi e ha usato le sue risorse per mettere sul mercato un servizio che offre realmente quello che dichiara .

Questo è importante quando il servizio impatta direttamente sulla sicurezza e sulla salute.

Capitolo 2

NORMA UNI CEI EN ISO/IEC 17025

Lo Studio Tecnico Mario Cuzzolin, essendo un laboratorio di prove accreditato (ACCREDIA/SINAL), fa riferimento alla norma: ‘UNI CEI EN ISO/IEC 17025 set 2005’ che ha una valenza mondiale.

Questa norma di carattere generale costituisce un valido punto di riferimento per accreditare la competenza dei laboratori di prova e/o di taratura.

La suddetta norma riporta tutti i requisiti che i laboratori di prova e/o taratura devono soddisfare per dimostrare ai propri clienti (‘terzi’) che i laboratori possiedono un corretto sistema di gestione che permette un completo controllo dei processi organizzativi e gestionali nonché delle competenze tecniche e scientifiche delle risorse.

Ora vediamo di trattare un po’ più in dettaglio questa norma, analizzando solo gli aspetti che riguardano, più da vicino, la prova e i suoi risultati :

- fattori che influiscono sulla correttezza delle prove di un laboratorio
- metodi di prova e validazione dei metodi
- apparecchiature
- riferibilità delle misure
- campionamento
- assicurazione della qualità dei risultati di prova
- presentazione dei risultati

2.1 Fattori che influiscono sulla correttezza delle prove di un laboratorio

Si possono individuare i seguenti fattori che pregiudicano i risultati di una prova di laboratorio:

- fattori umani: essi dipendono dalla formazione del personale rispetto al tipo di prova eseguita
- postazioni di lavoro e condizioni ambientali: è dovuto al fatto che certe prove sono molto sensibili all’ambiente di lavoro
- metodi di prova e validazione dei metodi

- tipo di apparecchiature usate
- riferibilità delle misure
- campionamento

2.2 Metodi di prova e validazione dei metodi

Essi devono permettere di soddisfare le esigenze del cliente ed essere appropriati al tipo di prova.

La norma dice che sarebbe meglio, se possibile, utilizzare metodi pubblicati in norme ma, se ciò non è possibile, il laboratorio può usare dei metodi appropriati al tipo di prova e che siano validati: sono i Metodi di Laboratorio.

Anche se non si usano metodi normalizzati, è sempre richiesto che i metodi di laboratorio sviluppati siano validati prima dell'utilizzo.

Quando si sviluppa un nuovo metodo di prova la norma consiglia che le procedure sviluppate contengano le seguenti informazioni : una identificazione adeguata del metodo di prova, lo scopo e il campo di applicazione, descrizione del provino da sottoporre alla prova, parametri di misura da determinare, apparecchiature, campioni di riferimento necessari, condizioni ambientali richieste, descrizione della procedura, criteri per dichiarare l'esito della prova, dati da registrare, metodi di analisi, di presentazione ed incertezza.

Ora si valuta la validazione dei metodi di prova.

La validazione è la conferma, attraverso un esame, che i requisiti per l'utilizzazione prevista sono soddisfatti.

La gamma e l'accuratezza dei risultati ottenibili dai metodi validati dovranno corrispondere alle esigenze del cliente.

Il laboratorio deve registrare i risultati ottenuti, le procedure usate per la validazione e una dichiarazione per l'idoneità del metodo per il particolare utilizzo.

Perciò in un laboratorio si devono validare:

- metodi non normalizzati
- metodi sviluppati dal laboratorio
- metodi normalizzati usati al di fuori del loro scopo e campo di applicazione previsto
- estensione e modifiche di metodi normalizzati

La norma suggerisce una combinazione delle seguenti tecniche per determinare la prestazione di un metodo:

- taratura, utilizzando campioni di riferimento
- confronto dei risultati della prova con altri metodi possibilmente normalizzati
- confronto-interlaboratorio (ad esempio, nel caso del laboratorio dove ho svolto il tirocinio, l'Accredia richiede il confronto-interlaboratorio per il metodo interno dell'analisi chimica mediante spettrometria ottica)
- valutazione sistematica dei fattori che influenzano il risultato (ne parleremo più avanti)
- stima dell'incertezza dei risultati sulla base dei principi teorici del metodo e dell'esperienza pratica

Stima incertezza di misura

In un laboratorio si devono applicare delle procedure per poter valutare l'incertezza di misura. Il rigore della misura di incertezza dipende da diversi fattori tra i quali: i requisiti del metodo di prova e i requisiti del cliente.

Quando si stima l'incertezza di misura bisogna prendere in considerazione, con appropriati metodi di analisi, tutte le componenti dell'incertezza che sono di rilievo in una data situazione le quali possono essere: i campioni di riferimento, i metodi e le apparecchiature utilizzate, le condizioni ambientali, la condizione degli oggetti da sottoporre a prova e l'operatore (influenzato in base al tipo di partecipazione nel processo).

Tenuta sotto controllo dei dati

I calcoli e il trasferimento dei dati si devono tenere sotto controllo in modo sistematico.

Se il sistema di acquisizione ed elaborazione dati è fatto con elaboratori elettronici, il laboratorio deve assicurare che il programma dell'elaboratore sia opportunamente validato per il suo uso e che esso venga mantenuto in modo tale da assicurare sempre un corretto funzionamento.

2.3 Apparecchiature (strumentazioni, attrezzature di prova)

Il laboratorio, in base alle proprie attività, si deve dotare di tutte le apparecchiature richieste.

Se, inoltre, fa anche il campionamento, deve avere delle ulteriori attrezzature.

Se il laboratorio fa uso di apparecchiature al di fuori dal suo controllo permanente si deve assicurare che i requisiti della suddetta norma vengano rispettati.

Le strumentazioni utilizzate devono consentire il raggiungimento dell'accuratezza richiesta ed essere conformi alle specifiche relative al tipo di prova.

Si devono anche garantire dei programmi di taratura per le variabili che hanno un effetto significativo sui risultati.

Prima di essere poste in servizio, le strumentazioni devono essere tarate o controllate per verificare se soddisfano le specifiche richieste del laboratorio per le loro prove conformi alle norme.

Le suddette apparecchiature devono essere utilizzate solo dal personale autorizzato il quale deve essere messo in grado di poter facilmente reperire le istruzioni, continuamente aggiornate, sull'utilizzo e la manutenzione degli strumenti.

Ogni elemento dell'apparecchiatura e il software devono essere univocamente identificati.

Di solito, ove possibile, si attaccano delle etichette sulle apparecchiature e su i loro vari elementi dove viene segnato il codice dello strumento che risulta, così, facilmente identificabile.

Gli strumenti etichettati, se soggetti a taratura, devono riportare sull'etichetta lo stato di taratura che deve comprendere la data dell'ultima taratura e la data di scadenza per la successiva taratura.

Se l'apparecchiatura richiede anche delle verifiche intermedie, per mantenere la fiducia dello stato di taratura, bisogna anche definire queste procedure.

Se le tarature dello strumento danno luogo a dei fattori di correzione, il laboratorio le deve poter registrare e mantenerle aggiornate.

Per ogni strumentazione devono essere mantenute le registrazioni significative per le prove tra cui ci deve essere anche il piano di manutenzione dello strumento e le tarature eseguite su di esso.

Le attrezzature di prova, che hanno subito dei sovraccarichi o forniscono dati dubbi, devono essere messe fuori servizio e ciò deve essere chiaramente indicato per prevenirne l'utilizzo finché non siano state riparate e, tramite taratura o prova, non abbiano dimostrato di funzionare correttamente.

2.4 Riferibilità delle misure

Tutte le apparecchiature utilizzate per le prove e per le tarature che hanno un'influenza significativa sull'accuratezza o sulla validità del risultato della prova, devono essere tarate per

essere messe in servizio e, di conseguenza, il laboratorio deve avere un programma ed una procedura per la taratura delle proprie attrezzature.

Per un laboratorio di prova, se possibile, le misurazioni effettuate devono essere riferibili al Sistema Internazionale delle Unità -SI- (la riferibilità alle unità SI può essere ottenuta facendo riferimento ad un appropriato campione primario o facendo riferimento ad una costante naturale).

In questi laboratori di prova, dove di solito si utilizzano servizi di taratura esterna, la riferibilità delle misure deve essere garantita da questi enti di taratura esterna.

I certificati emessi da questi laboratori di taratura esterni devono contenere i risultati delle misurazioni anche con l'incertezza di misura dello strumento.

Alcune tarature al momento attuale non possono essere eseguite nelle unità SI.

In queste situazioni la taratura deve fornire fiducia nelle misure stabilendo la riferibilità a campioni appropriati come:

- l'utilizzo di materiali certificati procurati da un apposito fornitore
- l'utilizzo di metodi specificati e/o campioni (concordati con tutte le parti interessate)

Di solito in queste situazioni, qualora sia possibile, si richiede la partecipazione a programmi idonei di confronti-interlaboratorio.

Campioni di riferimento e Materiali di riferimento:

- campioni di riferimento: il laboratorio deve avere un programma e una procedura per la taratura dei propri campioni di riferimento. Questi campioni devono essere tarati da un organismo autorizzato che sia in grado di fornire la riferibilità.

I suddetti campioni, conservati dal laboratorio, devono essere utilizzati soltanto per la taratura e non per altri scopi, salvo sia possibile dimostrare che non siano invalidate le loro proprietà come campioni di riferimento.

- Materiali di riferimento: essi, se possibile, devono essere riferibili alle unità SI oppure a materiali di riferimento certificati.
- Controlli intermedi: sono dei controlli necessari per mantenere la fiducia nello stato di taratura dei campioni di riferimento.

2.5 Campionamento

Il campionamento è una procedura che permette, secondo delle precise modalità, di avere un campione di materiale che possa rappresentare la totalità del pezzo.

Sul campione, si possono così fare le prove richieste che valgono per tutto il pezzo e non solo per la parte analizzata.

Non sempre il campione può essere rappresentativo, ma viene determinato dalla sua disponibilità (per esempio, in un impianto complesso di un certo materiale, in certi punti il materiale non può essere prelevato perché pregiudicherebbe la sicurezza dell'impianto stesso). Se il laboratorio è abilitato anche al campionamento dei materiali da sottoporre a prova, deve soddisfare anche la parte della norma che riguarda il campionamento.

I laboratori che fanno il campionamento devono avere un piano e procedure per registrare i dati pertinenti e le operazioni riguardanti il campionamento dei diversi materiali destinati alle prove o tarature da eseguire.

Nelle procedure di campionamento si dovrebbero descrivere: i criteri di selezione, il piano di campionamento, il piano di ritiro e di preparazione di uno o più campioni per ottenere l'informazione voluta.

Questi piani e procedure per il campionamento devono essere disponibili nei luoghi in cui si effettua il campionamento.

Nei casi opportuni i piani di campionamento devono essere basati su appropriati metodi statistici.

Il processo di campionamento deve tener conto di alcuni fattori che devono essere verificati per assicurare la validità dei risultati di prova e/o taratura.

Se il cliente richiede delle variazioni rispetto alla procedura documentata di campionamento, esse devono essere registrate in dettaglio e comprese in tutta la documentazione che contiene i risultati di prova informando il personale coinvolto.

Il laboratorio deve anche disporre di ulteriori sistemi per segnare i dati pertinenti e le operazioni riguardanti il campionamento che fanno parte delle prove da eseguire.

2.6 Assicurazione della qualità dei risultati di prova

Il laboratorio di prove deve avere dei metodi per tenere sotto controllo la qualità che serve per monitorare la validità delle prove.

I risultati devono essere registrati in modo da permettere di rilevare le tendenze e, se possibile, applicare tecniche statistiche per riesaminare i risultati.

Perciò bisogna fare un monitoraggio che deve essere pianificato e riesaminato e che può comprendere:

- Utilizzo costante di materiali di riferimento certificati

- Partecipazione a programmi di confronti interlaboratorio (sarebbe meglio in maniera periodica)
- Ripetizione di prove usando metodi identici e/o differenti
- Effettuazione di nuove prove su oggetti conservati

I dati ottenuti dalla tenuta sotto controllo della qualità, devono essere analizzati e, se risultano al di fuori dei margini predefiniti, si devono adottare delle procedure pianificate per correggere il problema e, di conseguenza, per prevenire di riportare risultati errati.

2.7 Presentazione dei risultati

Si deve innanzitutto dire che i risultati di ogni prova si devono registrare in maniera precisa, chiara e certamente non ambigua in conformità alle istruzioni dei metodi di prova.

Normalmente i risultati della prova vengono registrati in un “rapporto di prova”.

In questo rapporto si devono riportare tutte le informazioni richieste dal cliente che siano necessarie per l’interpretazione dei risultati di prova e tutte le informazioni richieste del metodo utilizzato.

Se le prove effettuate sono per clienti interni, o per particolari accordi scritti con il cliente, i risultati possono essere riportati in maniera semplificata.

Anche se non si riporta tutto al cliente, in base all’accordo preso, le informazioni più importanti del rapporto devono essere facilmente disponibili presso il laboratorio che ha eseguito le prove.

Elementi necessari da inserire nel “Rapporto di Prova”:

- il titolo (per esempio, potrebbe essere “Certificato di Prova”)
- il nome e l’indirizzo del laboratorio e il luogo dove sono state fatte le prove, se differente dall’indirizzo del laboratorio
- identificazioni del rapporto di prova: una identificazione univoca del rapporto , un’altra identificazione su ogni pagina del rapporto per permettere che ognuna delle pagine sia riconoscibile come parte del rapporto di prova ed una chiara identificazione finale che indichi chiaramente la fine del rapporto
- nome ed indirizzo del cliente
- identificazione del metodo di prova utilizzato
- una descrizione e l’identificazione dell’oggetto che è stato sottoposto alla prova richiesta dal cliente

- se il tempo di permanenza dell'oggetto è critico per la validità e l'applicazione dei risultati si aggiunge al certificato la data di ricevimento dell'oggetto oltre alla data della prova che viene sempre messa
- riferimenti alle procedure di campionamento fatte dal laboratorio, se abilitato, o da altri enti esterni se influiscono sulla validità dei risultati
- i risultati di prova con le unità di misura, se appropriato
- il nome, la funzione e la firma della persona o persone che autorizzano l'emissione del rapporto di prova (per esempio, può essere il personale del laboratorio che ha fatto la prova e il direttore del laboratorio che permette l'emissione del rapporto)
- se pertinente, si aggiungono delle dichiarazioni che attestano che i risultati si riferiscono solo agli oggetti sottoposti alla prova
- se ci sono state delle differenze rispetto al metodo di prova usato, bisogna segnalarle e, se si vuole, si aggiungono ulteriori informazioni su quanto riguarda le specifiche condizioni di prova
- se pertinente, si aggiungono dichiarazioni sulle conformità o non conformità rispetto ai requisiti o alle specifiche
- se possibile, si possono aggiungere delle dichiarazioni sull'incertezza di misura stimata: queste dichiarazioni diventano necessarie quando l'incertezza di misura influisce sulla validità dei risultati di prova o quando il cliente le richiede o anche quando l'incertezza influisce sulla conformità ad un limite specificato (per esempio, quando un risultato è posizionato sul limite richiesto e, considerando l'incertezza si potrebbe superarlo rendendo il campione non idoneo allo scopo a lui richiesto)
- se appropriato, si possono aggiungere dei pareri e delle interpretazioni dei risultati ottenuti
- informazioni aggiuntive che possono essere richieste dai clienti.

Se i rapporti di prova contengono anche i risultati di campionamento, essi devono comprendere, se necessario per l'interpretazione dei risultati, anche queste informazioni:

- la data del campionamento
- identificazione del materiale campionato
- il luogo del campionamento, comprendendo anche diagrammi, schizzi e fotografie
- un riferimento al piano e procedure di campionamento utilizzati
- alcuni dettagli sulle condizioni ambientali presenti durante il campionamento se hanno influenza sui risultati e la loro interpretazione

- riferimento a norme o altre specifiche che riguardano il metodo e la procedura di campionamento e le sue eventuali modifiche.

Pareri ed Interpretazioni dei risultati

Nel caso si mettano dei pareri o/e interpretazioni sul rapporto di prova, il laboratorio deve documentare la base su cui le opinioni fornite sono state formulate.

I pareri e le interpretazioni devono essere evidenziati come tali nel rapporto di prova.

Questi pareri e interpretazioni dovrebbero includere:

- parere sulla dichiarazione di conformità/non conformità dei risultati rispetto ai requisiti
- raccomandazione su come utilizzare i risultati, per evitare fraintendimenti
- indicare delle idee da utilizzare per dei miglioramenti

Capitolo 3

METODO INTERNO

Nello Studio Tecnico Mario Cuzzolin hanno accreditato con il Sinal, ormai Accredia, secondo la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025, diversi tipi di prove .

Tra queste prove accreditate due di esse sono le prove chimiche di spettrometria di emissione ottica per 2 diversi classi di materiali:

- acciai al carbonio e basso legati
- acciai “inossidabili”

Per accreditare le 2 prove sopra citate, il laboratorio ha formulato due metodi interni.

Questo è dovuto al fatto che, per quanto riguarda l’analisi chimica di acciai al carbonio e basso legati e l’analisi chimica di acciai inossidabili usando la spettrometria ad emissione ottica, le norme ASTM, su questi argomenti, erano limitative rispetto alle possibilità che aveva il laboratorio.

Infatti, prendendo per esempio l’analisi chimica degli acciai al carbonio e basso legati, la norma che riguardava questo tipo di analisi era del 1995 e perciò riportava campi di analisi più ristretti rispetto a quelli analizzabili con le strumentazioni moderne.

3.1 Analisi chimica acciai al carbonio e basso legati (metodo O.E.S)

In questo metodo interno per questa classe di acciai, l’analisi quantitativa ha lo scopo di determinare in alcuni precisi intervalli di concentrazione la composizione percentuale dei seguenti elementi : C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Mo, Al, Cu, Co, V, Pb, As, Nb, N.

Per esempio il C va da 0,003 a 1,30 %.

Visto che questo è un metodo interno, per produrlo hanno preso dei riferimenti bibliografici tra cui la norma ASTM E 1009-95

Il metodo interno deve anche precisare, come in ogni norma, per evitare delle incomprensioni, delle definizioni importanti. In questo caso, per esempio, viene definita la ricalibrazione.

In questo metodo poi hanno precisato la tecnica di prova che è basata sulla spettrometria di emissione ottica.

Come in ogni metodo si fa anche riferimento alla strumentazione utilizzata , alle sue caratteristiche e ai controlli e alle verifiche da eseguire sullo strumento.

Per questo metodo la strumentazione utilizzata è un quantometro che ha queste caratteristiche:

- la sorgente di scarica che utilizza la tecnica chiamata “punta a piano”(in questa tecnica il campione costituisce il catodo). La scarica avviene in atmosfera di Argon.
- sistema ottico: lo strumento ha 2 ottiche in “aria” ed una in “atmosfera inerte” che servono per la separazione delle righe analitiche dei vari elementi
- sistema di rivelazione
- sistema hardware e software: serve per la gestione ed elaborazione dei dati analitici

Per la strumentazione, come citato sopra, c'è anche un piano di intervento e controllo che per il quantometro riguarda:

- Controllo pressione Argon in bombola che non deve essere mai inferiore a 10 bar
- Procedimento di sostituzione della bombola se la pressione della bombola di Argon risulta inferiore ai 10 bar
- Ricalibrazione che si effettua quando l'analista ne nota la necessità (un metodo per notare quando la ricalibrazione risulta necessaria è quando i risultati del quantometro, rispetto agli standard certificati , di cui si conosce la composizione, sono molto differenti)
- Intensità linee di riferimento: lo si fa quando lo strumento lo segnala
- Pulizia delle finestre: su segnalazione dello strumento
- Pulizia interna della camera di scarica: la si fa in base alla frequenza delle scariche
- Profilaggio di righe in regioni diverse dello spettro: controllo annuale
- Controllo elettrodo : è una verifica mensile
- Pulizia o sostituzione dei filtri dell'aria
- Pulizia filtro in tessuto scarico argon
- Controllo filtro sistema purificazione azoto
- Masterizzazione dati

Dopo la panoramica sulla strumentazione nel metodo interno si parla delle procedure di preparazione per l'analisi.

Accensione e messa a regime dello strumento:

Lo spettrometro è mantenuto costantemente in funzione per quanto riguarda il sistema automatico di purificazione dell'azoto (che sarebbe per l'ottica che lavora in campo UV) e all'alimentazione del sistema di rivelazione.

Prima di iniziare una analisi si devono fare sempre le seguenti verifiche: Controllo pressione Argon, pulizia contro-elettrodo, una serie di scariche preliminari per pulire il sistema da elementi inquinanti

Preparazione del campione:

Ogni campione che deve essere usato, deve essere sottoposto ad una accurata levigatura della superficie mediante una smerigliatrice da banco, usando dischi di carta abrasiva con granulometria di 80 mesh.

Procedura controllo della calibrazione:

Come detto prima, non essendo possibile fissare in modo univoco ogni quanto fare la ricalibrazione, è opportuno analizzare uno o più campioni di controllo per osservare lo stato di calibrazione dello strumento e, in base all'esito del confronto, si decide se è opportuno effettuare la ricalibrazione.

Procedura di ricalibrazione:

La ricalibrazione si fa quando, durante il controllo della calibrazione con un campione di controllo, risulta che uno o più elementi del campione analizzato, sono fuori dal controllo statistico (se oltrepassano cioè il limite prefissato).

La ricalibrazione si effettua usando con un ordine ben preciso i 6 campioni di calibrazione forniti dal costruttore.

Questi campioni sono alcuni tra quelli che la fabbrica aveva usato per la calibrazione dello strumento.

Si usano questi campioni perché di essi si sa la posizione che hanno sulla originaria retta di calibrazione dello strumento.

Così si può riportare la retta di calibrazione in uso, che si è creata con l'uso dello strumento e che risulta errata, nella posizione dell'originale attraverso dei coefficienti di correzione.

Per fare la ricalibrazione questo è il procedimento:

1. Si effettuano almeno 4 scariche in differenti posizioni della superficie del primo campione di controllo e si valuta la deviazione standard che per il primo campione risulta accettabile se ha un valore inferiore al 5% per tutti gli elementi del campione interessati alla ricalibrazione. Se la deviazione standard risulta superiore, si effettuano altre scariche e/o si eliminano delle scariche che si possono considerare erratiche fino a quando non si ottiene una deviazione standard inferiore al 5%.
2. Una volta che si accettano le misure per il primo campione, bisogna calcolare la media e memorizzare i risultati.
3. Si rifanno i procedimenti 1 e 2 anche per i successivi campioni di riferimento solo che, in questo caso, l'accettabilità per una serie di scariche deve presentare una deviazione standard inferiore al 1%
4. Terminata l'analisi dei campioni di riferimento, si devono esaminare i valori dei fattori di correzione moltiplicativi "f" ("f" è un fattore numerico che esprime, per ogni elemento, il valore per il quale il sistema, in un processo di ricalibrazione, moltiplica l'intensità media di una serie di misure per riportarsi nelle condizioni corrispondenti alle curve di calibrazione originali). Se i valori di "f" sono compresi nell'intervallo tra 0,5 e 2 sono da considerare accettabili anche se di norma sono vicini a 1:
 - Se la ricalibrazione, dopo le verifiche, viene accettata dall'analista essa deve venire memorizzata comprendendo tutti i risultati ottenuti.
 - Nel caso in cui i valori di "f" non sono accettabili si procede con delle successive ricalibrazioni e, qualora si ottengono ancora valori di "f" non accettabili, si procede alle operazioni di manutenzione e controllo previste dal manuale operativo dello strumento.

Analisi del campione:

Il campione da analizzare deve avere una dimensione minima di 14 mm ed una superficie piana e regolare e l'analista provvede all'accurata levigatura della superficie per rendere il campione conforme per l'analisi.

Per l'analisi si deve seguire questa procedura:

1. Nel programma dello strumento si deve inserire il codice identificativo del campione per permettere la rintracciabilità dei dati.
2. Identificato il campione esso può essere analizzato secondo l'adatto programma analitico per il tipo di acciaio in questione. Per l'analisi si devono fare almeno 4 scariche sul campione. Tra una scarica e l'altra per evitare residui del materiale dalla precedente

scarica si devono pulire: il contro-elettrodo, la superficie dello stativo e, se necessario, si procede ad una ulteriore lucidatura del pezzo.

3. Si esamina criticamente la ripetibilità delle misure e, se necessario, si fanno ulteriori scariche oltre le 4 previste, eventualmente eliminando scariche che si possono considerare errate
4. Infine si calcola la media delle misure effettuate, che viene stampata e memorizzata nell'archivio delle analisi.

Procedure di verifica della accuratezza delle misure:

Per fare la verifica dell'accuratezza delle misure si usano almeno 2 o più campioni standard di riferimento certificati -CRM- di cui si conosce la composizione e l'incertezza dichiarata.

Per scegliere i CRM adatti per l'analisi effettuata su quel campione si cercano i CRM disponibili con la composizione dei singoli elementi da determinare, più simili al campione.

Però si deve prestare attenzione affinché anche gli altri elementi del CRM siano un po' vicini al campione perché, se ci sono molti elementi con concentrazioni molto diverse dal campione analizzato, si potrebbe avere un diverso effetto di analisi.

Scelti i CRM si procede alla loro analisi considerandoli come fossero dei campioni da analizzare solo che, in questo caso, indicando sul software dello strumento il materiale certificato, si viene a conoscere l'intervallo di composizione in cui la media misurata deve entrare.

Confrontando i risultati ottenuti dall'analisi del CRM con i suoi risultati certificati si verifica lo scarto della misura di ogni elemento rispetto al valore misurato.

Lo scarto però non deve essere superiore a 3 volte la deviazione standard.

Con questi scarti si correggono i risultati dell'analisi del campione incognito che così possono venire registrati nel software e, se richiesto, vengono anche registrati sul "rapporto di prova".

Espressione dei risultati:

I risultati della prova vengono espressi dallo strumento direttamente in percentuale di massa e perciò nel rapporto di prova devono essere espressi con questa grandezza.

Ripetibilità del metodo:

Essa viene valutata secondo la procedura descritta nella norma ASTM E 1009-95 e viene eseguita generalmente una volta all'anno anche perché, a grandi linee, è valutabile giornalmente dall'analista.

La procedura per la verifica della ripetibilità è la seguente:

È stato scelto di usare dei campioni CRM perché questi campioni sono chimicamente garantiti omogenei.

In base alla classe di acciai (cioè al tipo di metodo interno) si scelgono 6 CRM che devono coprire dei precisi intervalli di composizione per gli elementi che si analizzano in quel metodo. Per esempio, per questo metodo, sono stati scelti acciai al carbonio e basso legati, e per il C si sono scelte 4 diverse concentrazioni: 0.06-0.15-0.50-0.90 .

Si sottopone il set di campioni scelti a 10 scariche per ciascun campione in ordine casuale durante 2 periodi distanti 4 ore l'uno dall'altro.

In questa verifica sono ammesse delle scariche di riscaldamento dello strumento all'inizio di ciascuno dei 2 periodi di prove.

Una volta finita l'esecuzione della prova, dai dati si deve calcolare lo scarto tipo di ripetibilità "s" per ciascun elemento e ciascun campione.

$$s = \sqrt{\left[\sum (x_i - X)^2 / 9 \right]}$$

Dove $x_i - X$ è lo scarto di ciascuna misura x_i dalla media X delle 10 misure

I risultati della verifica sono accettati se la ripetibilità ottenuta, in termini di scarto, è uguale o minore dei valori decisi.

Per il carbonio al 0,06% il massimo di scarto ammesso è $s_{\max}=0,002$.

Valutazione dell'incertezza di misura:

I fattori che influiscono sull'incertezza di misura relativa al presente metodo sono: incertezza da misure ripetute su campione e l'incertezza del valore certificato del CRM.

Per la stima dell'incertezza si usa la seguente procedura sotto indicata.

Da una analisi effettuata sul materiale incognito per ogni elemento si deve sapere:

- la media delle misure effettuate sul materiale che deve essere corretta con lo scarto trovato rispetto al campione di riferimento $-X_1-$
- il numero di scariche effettuate $-n_1-$
- i valori corretti, con lo scarto del campione di riferimento, di ogni scarica $-x_i-$

Dal campione di riferimento, per ogni elemento, si deve invece sapere:

- la misura certificata $-X_{\text{CRM}}-$
- lo scarto tipo del valore certificato $-S_{\text{CRM}}-$

Con questi dati si può procedere al calcolo dell'incertezza.

Si spiega, qui sotto, il caso del calcolo dell'incertezza solo per 1 elemento :

Per prima cosa si calcola lo scarto tipo delle misurazioni effettuate di quell'elemento (S_1)

$$S_1 = \sqrt{\left[\sum (x_i - X_1)^2 / (n_1 - 1) \right]}$$

Poi si calcola l'incertezza tipo che viene dalle misurazioni fatte, corrette con lo standard scelto (U_1)

$$U_1 = \sqrt{S_1^2 / n_1}$$

Dopo si deve calcolare l'incertezza tipo data dal campione di riferimento (U_{CRM})

$$U_{CRM} = (2 * S_{CRM}) / X_{CRM}$$

Così ora si può sapere anche l'incertezza della misura dovuta al campione di riferimento (U_2)

$$U_2 = X_1 * U_{CRM} / \sqrt{3}$$

Con U_1 e U_2 si può perciò calcolare l'incertezza composta (U_C) che tiene conto sia del campione incognito sia del campione di riferimento

$$U_C = \sqrt{(2 * U_1^2 + U_2^2)}$$

Infine da questo dato si può calcolare l'incertezza estesa (U) che è l'incertezza di misura che, se richiesta, viene riportata nel rapporto di prova dell'analisi

$$U = U_C * k$$

Facendo il calcolo dell'incertezza estesa si è moltiplicato l'incertezza composta per un coefficiente k che è un fattore di copertura; in genere come valore viene usato $k=2$.

Usando quel valore di k significa che staticamente si può ritenere che circa il 95% delle misure cada nell'intervallo $X \pm U$

A titolo di esempio si vuole mettere questo caso dove l'incertezza è risultata uguale per tutti e tre i campioni analizzati :

	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni
A	0.119	1.14	0.22	0.027	0.021	0.064	0.11
B	0.171	1.31	0.18	0.012	0.009	0.029	0.023
C	0.161	1.50	0.24	0.016	0.004	0.040	0.016
Incertezza di misura	0.006	0.02	0.01	0.002	0.001	0.005	0.007

	%Mo	%V	%Cu	%Al	%Nb	%Ti	%N
A	0.024	0.037	0.23	0.042	<0.001	0.001	0.009
B	0.002	0.001	0.022	0.035	0.026	0.002	0.009
C	0.001	0.001	0.019	0.035	<0.001	0.001	0.009
Incertezza di misura	0.003	0.003	0.007	0.004	0.002	0.0005	0.001

Capitolo 4

TECNICA IMPIEGATA (OES)

Durante lo svolgimento del tirocinio per l'analisi chimica dei materiali metallici si è usata come strumentazione la Spettrometria ad Emissione Ottica (O.E.S. - Quantometro) che permette una rapida analisi dei principali elementi di cui è composto il materiale.

Questa analisi perciò permette di avere una prima idea delle caratteristiche del materiale analizzato ed inoltre permette di verificare se rispetta i requisiti di composizione chimica richiesti.

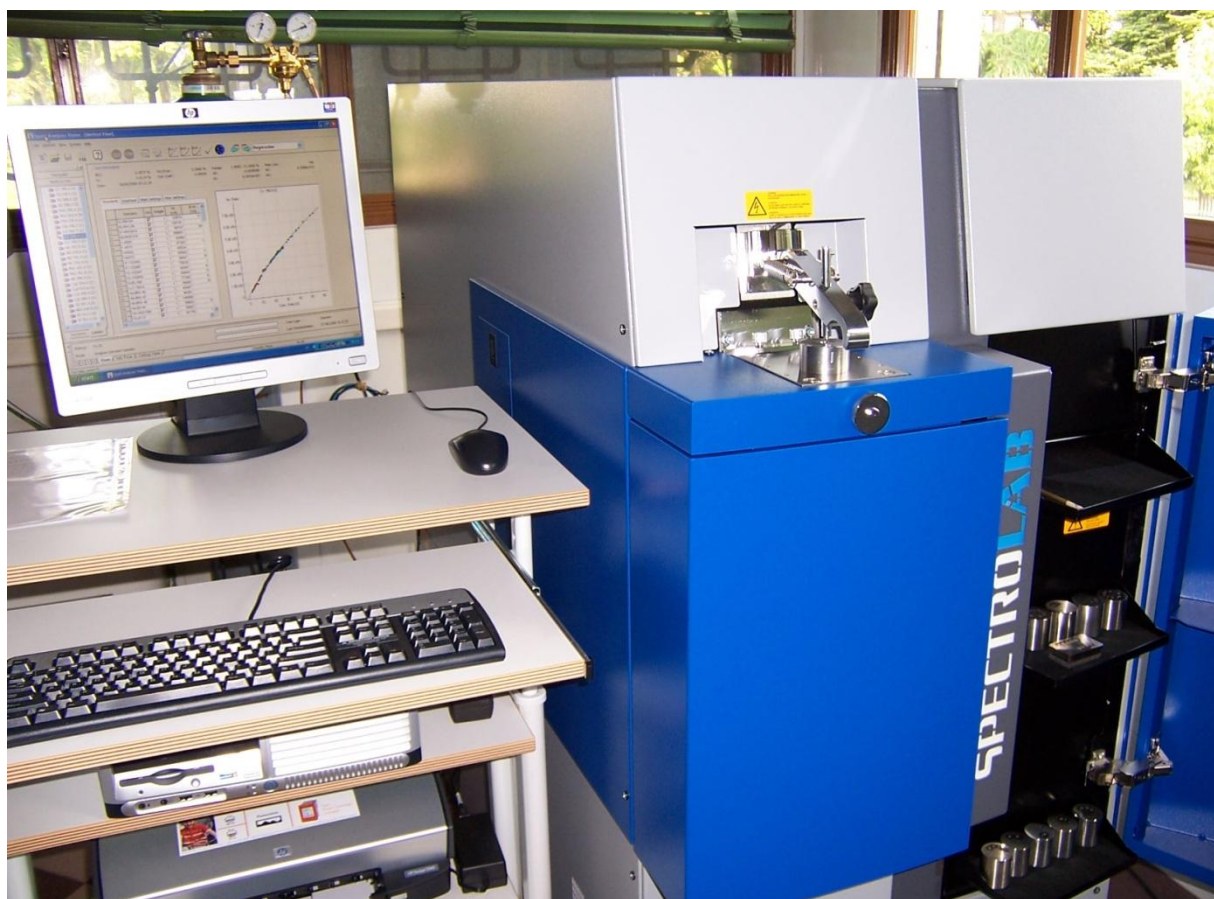


Figura 4.1 – quantometro spectrolab

Ora si desidera spiegare brevemente la teoria del principio di funzionamento del quantometro e gli elementi che lo costituiscono.

4.1 Teoria della Spettrometria ad Emissione Ottica

La spettroscopia è la scienza che studia l'interazione tra radiazione e materia.

Nella spettroscopia ad emissione ottica (OES), gli spettri atomici emessi da un campione vengono utilizzati per effettuare la sua analisi quantitativa elementare.

Innanzitutto, dopo questa piccola nota etimologica, si vuole far capire cosa sia uno spettro atomico che è alla base di questa teoria.

Gli spettri atomici vengono emessi dagli atomi e rappresentano una forma di radiazione.

Se un atomo deve emetterne una certa quantità di energia, secondo la legge di conservazione dell'energia, esso deve prima assorbirne una quantità corrispondente.

In spettroscopia il processo attraverso il quale si fornisce dell'energia ad un atomo viene definito eccitazione.

Un atomo è un sistema che può assorbire energia, ma solo in quantità prefissate; per la precisione essa può raggiungere certi livelli di energia definiti e qualsiasi scambio di energia - assorbimento o emissione - può avvenire solo tra questi livelli; questa è una delle possibili manifestazioni della teoria dei quanti.

Si descrive ora cos'è l'eccitazione di un atomo facendo riferimento alla figura 4.2

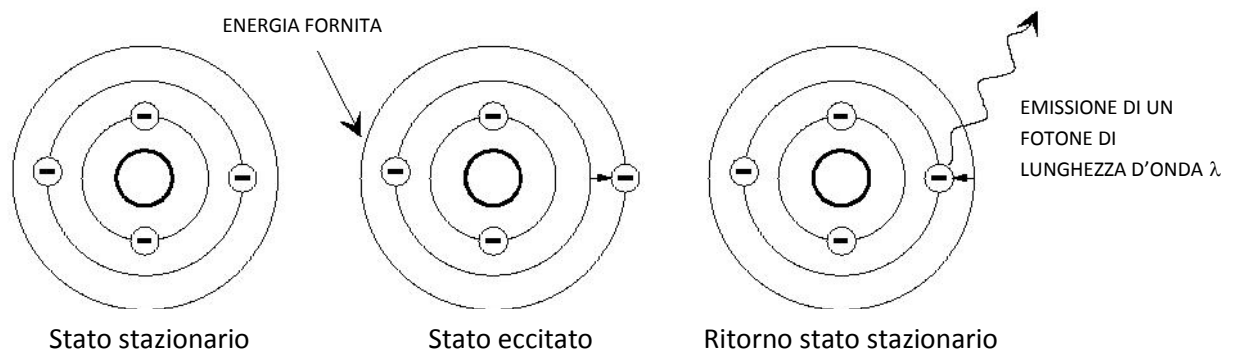


Figura 4.2 - possibili stati dell'atomo

In circostanze normali tutti gli elettroni si trovano sulle loro orbite originarie; si dice allora che l'atomo si trova allo stato stazionario (o di energia minima).

Nel processo di eccitazione l'energia viene applicata in forma tale da far muovere gli elettroni tra le varie orbite.

Se un elettrone viene spostato da un'orbita all'altra, in direzione centrifuga rispetto al nucleo, occorre eseguire un certo lavoro contro l'attrazione elettrostatica.

Dal momento che lavoro ed energia sono equivalenti, un atomo che abbia uno o più elettroni spostati da un'orbita ad un'altra più esterna possiede una energia superiore a quella dello stato stazionario: si dice allora che l'atomo è in uno stato eccitato.

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 e 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.

L'energia ΔE di un fotone è proporzionale alla frequenza dell'onda di luce corrispondente con questa formula : $\Delta E = h\nu = hc / \lambda$ cioè si nota che la lunghezza d'onda di una radiazione è inversamente proporzionale alla energia dei fotoni da cui essa è costituita.

Il campo di lunghezze d'onda utilizzato per la spettroscopia ad emissione ottica, come nei Quantometri, è 150...800 nm

Un Quantometro può lavorare o in tutto il campo della OES o solo in parte di esso, in funzione delle componenti ottiche utilizzate nello Spettrometro.

Ciò implica evidentemente l'uso di un'ottica al quarzo in tutti i casi e di uno Spettrometro sotto vuoto nella maggior parte dei casi.

Ciascun elemento possiede una sua propria serie di lunghezze d'onda caratteristiche chiamate spettro; gli spettri di tutti gli elementi in un campione costituiscono lo spettro del campione. Ciascuna lunghezza d'onda osservata in uno spettro emesso da un campione può essere perciò associata ad un elemento chimico specifico.

Nella pratica spettrochimica le lunghezze d'onda non vengono calcolate mediante una formula; vengono invece utilizzate tavole di lunghezze d'onda.

Queste tavole danno pure delle indicazioni circa la probabilità che le varie lunghezze d'onda siano emesse in certe condizioni, dal momento che ciò dipende largamente dalla tecnica di eccitazione impiegata.

Si veda ora l'intensità emessa da una certa lunghezza d'onda.

Per una certa energia del fotone (ad una data lunghezza d'onda), l'intensità dipenderà dal numero di fotoni prodotti per unità di tempo.

Con tutto il resto costante, questo numero è funzione del numero di atomi dell'elemento da analizzare presenti nel campione, ovvero della concentrazione "c" dell'elemento in questione.

Perciò si può concludere che il valore di intensità quantifica la concentrazione della lunghezza d'onda sulla quale avviene la misura della intensità che identifica l'elemento chimico.

Il quantometro è lo strumento che misura le intensità emesse dal campione eccitato e, grazie alla calibrazione, si riesce ad avere le concentrazioni degli elementi nel pezzo.

4.2 Sistemi di eccitazione

Per analizzare il pezzo, che per il quantometro è in stato solido, bisogna con qualche metodo portare l'elemento o gli elementi da analizzare sotto forma di atomi liberi (eccitazione).

Di conseguenza, qualsiasi procedura di eccitazione dovrà quindi prevedere una fase in cui una parte del campione viene vaporizzato.

La parte dalla quale viene evaporato il materiale è spesso solo una piccola porzione del campione ed è l'unica parte che contribuisce al segnale analitico.

Per eccitare il campione le scariche elettriche non furono le prime né sono le uniche tecniche di eccitazione spettrochimiche, anche se sono le più usate.

Là dove colpisce, la scarica produce densità di corrente così elevate da far volatilizzare una certa quantità di materia del campione: il vapore atomico che ne risulta viene poi eccitato per collisioni nel plasma di scarica.

Il tipo di scarica elettrica più semplice è l'arco in corrente continua tra due elettrodi solidi di cui uno degli elettrodi, nella maggior parte dei casi, fa da supporto al campione.

Una sorgente in corrente continua, collegata agli elettrodi attraverso una resistenza auto regolatrice, fornisce la potenza necessaria.

L'arco produce elevate intensità, ma dal momento che le tensioni in gioco sono basse (nell'ordine di 100 V) e l'eccitazione quasi semplicemente termica (alcune migliaia di gradi Kelvin) provoca l'emissione solo delle linee più facilmente eccitabili, di preferenza quelle provenienti da atomi neutri.

Le scariche ad arco sono quindi utili per la determinazione di elementi in tracce.

Un altro tipo di scarica è la scintilla ad alta tensione.

Viene prodotta interponendo tra gli elettrodi un condensatore caricato a un valore compreso tra 10 e 50 kV.

Di norma il campione è uno degli elettrodi; l'altro è un contro- elettrodo di forma e materiale opportuni.

Le scintille possono avere temperature dell'ordine di 10000 K che consentono di eccitare anche linee corrispondenti a transizioni di elevata energia tipiche di atomi ionizzati.

Quando la scarica del condensatore riesce a vincere il gap analitico, fluisce nel circuito una corrente di scarica oscillante.

Le oscillazioni sono smorzate e la durata della scarica è dell'ordine di alcuni millisecondi.

Il condensatore è caricato ogni mezzo ciclo e scaricato nell'altro.

Il gap della scintilla diviene non-conduttore prima del semi-ciclo successivo e la tensione può ricaricarsi per ripetere la sequenza di scarica.

Non c'è così effetto di "burning-in" nel punto di scarica come nell'arco in corrente continua.

Durante il tempo di integrazione le singole scintille attaccano la superficie del campione in una distribuzione statisticamente valida e il segnale risultante è molto più stabile e uniforme specie se il ciclo di carica e il punto di scarica sono ben controllati.

Scarica a bassa tensione

Vengono prodotte con circuiti simili alle sorgenti a scintilla, ma a valori di tensione di circa mille volt.

La tensione non è allora sufficiente a vincere il dielettrico di qualche millimetro tra campione e contro-elettrodo e quindi si utilizza un circuito ausiliario ad alta tensione e bassa potenza (iniziatore) per dare un inizio alla scarica.

In tal caso vengono inserite nel circuito di scarica un'auto-induttanza e una resistenza variabili che consentono un comportamento oscillatorio della scarica che può variare ampiamente tra scarica tipo-arco e tipo-scintilla.

In particolare si possono avere scariche supersmorzate.

Tali scariche sono unidirezionali; se avvengono in un'atmosfera di Argon, dove il campione è il catodo e solo esso (che è il campione) viene attaccato e il materiale del contro-elettrodo non contribuisce all'analisi.

L'uso di Argon come atmosfera di scarica presenta altri vantaggi: l'Argon è più trasparente alle radiazioni UV dell'aria, favorisce l'eccitazione degli spettri a scintilla e, abbinato ad una scarica unidirezionale, rende possibile l'analisi con la tecnica HEPS.

La tecnica HEPS (pre-scarica ad elevata energia) è un metodo di eccitazione che elimina un gran numero di effetti matrice (interelementari) dovuti alla struttura metallurgica del campione.

Questa tecnica consiste in una scarica combinata in cui la prima parte è una pre-scarica ad alta energia controllata in modo da far avvenire due effetti di omogeneizzazione:

- rifusione del campione effettivo su microscala
- eliminazione graduale delle inclusioni non metalliche della superficie del campione effettivo.

Con una di queste tecniche, avendo eccitato il materiale, si riesce a fornire una sorgente di luce la cui radiazione contenga le lunghezze d'onda caratteristiche emesse dagli elementi presenti nel campione.

Dal momento però che si tratta dell'insieme di tutte le lunghezze d'onda, occorre separarle per la misurazione: ciò viene fatto nello Spettrometro (figura 4.3).

4.3 Spettrometro

Lo spettrometro è lo strumento che separa le lunghezze d'onda della misurazione e permette di analizzarle.

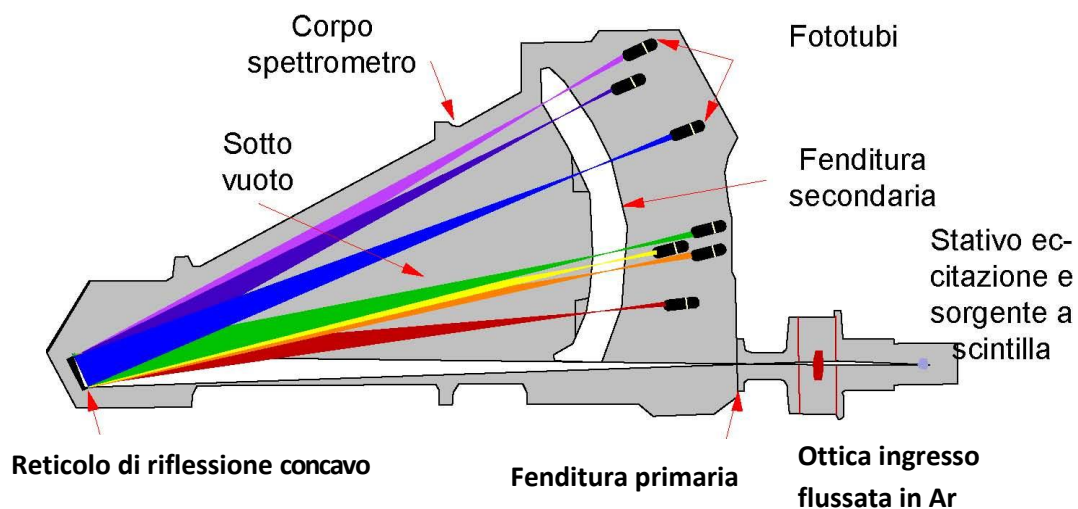


Figura 4.3 - Spettrometro

Il componente fondamentale di uno Spettrometro è l'elemento disperdente o reticolo di dispersione.

Con dispersione si intende la distribuzione di un certo numero di lunghezze d'onda in un certo campo angolare.

A questo scopo, negli spettrometri automatici vengono utilizzati dei reticoli (figura 4.4).

Il reticolo funziona con il principio della diffrazione che, qui di seguito, viene spiegato brevemente.

La luce viaggia secondo traiettorie rettilinee a meno che non incontri sul suo cammino piccole ostruzioni o venga fatta passare attraverso piccole aperture.

Se queste ostruzioni o aperture sono dell'ordine della lunghezza d'onda, parte della luce viene deviata dalla traiettoria "ufficiale" e l'entità della deviazione è funzione della lunghezza d'onda.

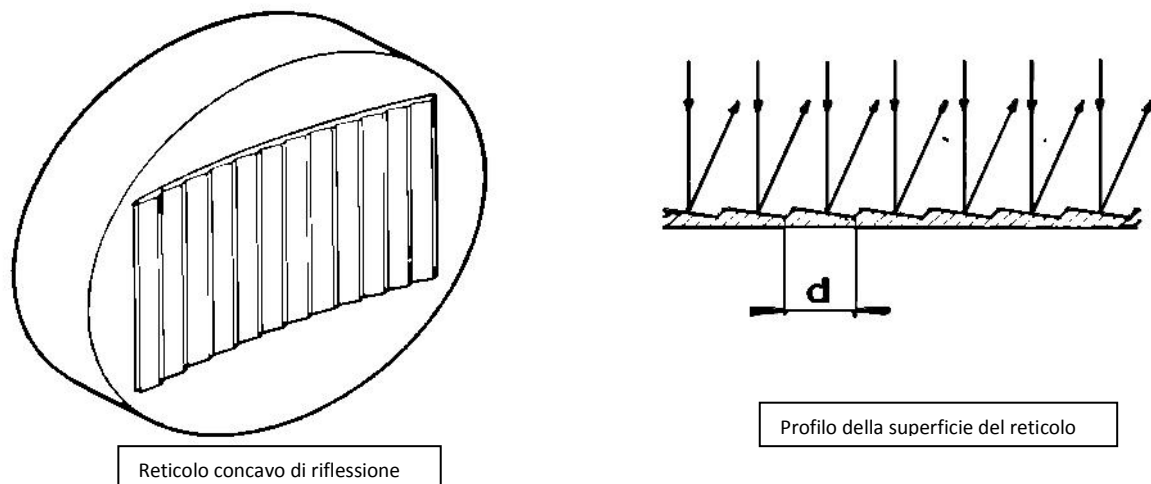


Figura 4.4 - Reticolo e suo profilo

Questo fenomeno è un caso speciale di interferenza e viene chiamato diffrazione.

La risoluzione di dispersione per diffrazione aumenta col numero di elementi di diffrazione.

Un reticolo è l'insieme di un gran numero di tali elementi (come, ad esempio, una superficie avente un profilo microscopico asimmetrico a denti di sega in cui la larghezza del dente è dell'ordine delle lunghezze d'onda della luce).

Se tale superficie viene rivestita con alluminio si ottiene un reticolo di riflessione.

Oltre al reticolo, per migliorare la risoluzione, uno Spettrometro comporta due altri componenti essenziali: una fenditura e un sistema di formazione di immagini.

La fenditura, se illuminata dalla sorgente di luce originali, rappresenta un oggetto luminoso molto sottile del quale il sistema di formazione di immagini dà un'immagine altrettanto

sottile - una riga; la presenza di un reticolo sul cammino ottico creerà tante immagini di righe quante sono le diverse lunghezze d'onda emesse dalla scarica.

In tal modo le righe di uno spettro non sono altro che le immagini monocromatiche della fenditura dello Spettrometro; ciascuna riga corrisponde ad una lunghezza d'onda e ciascuna lunghezza d'onda è associata ad un elemento chimico specifico.

Il sistema di formazione di immagini può essere costituito da una lente (o lenti) o da uno specchio concavo.

Normalmente, per maggior semplicità, si ha l'incisione del profilo del reticolo di dispersione direttamente sulla superficie di uno specchio concavo: le funzioni di dispersione e di formazione dell'immagine sono quindi realizzate in un'unica superficie ottica: il reticolo di riflessione concavo (figura 4.4).

Da una fenditura illuminata il reticolo concavo produce uno spettro.

La forma di questo spettro è determinata dall'ottica dello specchio concavo; nel caso particolare in cui la fenditura è posizionata sul cerchio il cui diametro è il raggio di curvatura del reticolo, le linee spettrali si troveranno focalizzate sullo stesso cerchio, che viene denominato cerchio di Rowland che è il caso del quantometro.

La distanza sul cerchio di Rowland alla quale due lunghezze d'onda vengono separate viene detta dispersione lineare.

In un dato Spettrometro, tanto maggiore è la dispersione lineare, tanto più ridotto è il campo spettrale utile.

Dal momento che la diffrazione è dovuta all'interferenza (si ha interferenza costruttiva quando la differenza di fase tra le onde interferenti è $n\lambda$) ciascuna lunghezza d'onda produrrà "n" linee spettrali e, di conseguenza, un reticolo di diffrazione produce "n" spettri tra cui lo spettro del primo ordine è quello più largamente impiegato.

Per la misura degli elementi presenti nel campione 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. Dopo la fenditura la luce infine è diretta a un fototubo .

La larghezza di una fenditura secondaria è un po' maggiore di quella della riga analitica e, per questo motivo e per altri, raccoglierà anche radiazioni indesiderate, che chiamiamo "fondo". Abbiamo perciò il fondo spettrale e la luce diffusa.

La luce diffusa, che nei quantometri risulta molto bassa, è una luce non desiderata che passa attraverso la fenditura, soprattutto dovuta alla inevitabile riflessione e dispersione della luce proveniente dal materiale dello Spettrometro, compresa la dispersione proveniente dalle superfici ottiche; perciò essa può avere qualsiasi lunghezza d'onda.

Tutto il resto del fondo è il fondo spettrale.

Il fondo spettrale è costituito da uno o più dei seguenti componenti: (a) fondo continuo; (b) righe di altri elementi aventi la stessa lunghezza d'onda della riga da misurare o lunghezza d'onda così vicina da non poter essere separata; (c) lo stesso tipo di coincidenza o sovrapposizione di righe del punto precedente, ma a causa di righe appartenenti a spettri di ordini differenti.

Per vedere quali righe siano buone per i risultati dipende da diversi fattori che si accennerà qui di seguito.

La riga deve cadere nel campo spettrale dello Spettrometro.

Deve avere elevata intensità relativa per l'analisi di tracce, ma spesso tali righe hanno una calibrazione troppo non-lineare a tenori elevati.

La riga deve essere il più possibile esente da interferenze di altre righe.

Alcune righe sono utili solo in certe matrici, non in altre.

In un policromatore, non si può impiegare per ragioni meccaniche una riga che sia vicina ad un'altra di più di 3 mm.

Nei quantometri, per l'analisi contemporanea di tutti gli elementi, si usa proprio un policromatore.

In un policromatore in corrispondenza di ciascuna riga analitica prescelta viene fissata una fenditura secondaria.

Se ciascuna fenditura ha il suo fototubo, un campione può essere analizzato simultaneamente per tutti gli elementi per i quali sono state montate delle fenditure.

Il fototubo può essere posto direttamente dietro la fenditura secondaria.

In un policromatore questo fatto porta a problemi di spazio dovuti alle dimensioni meccaniche dei fototubi.

Una soluzione intelligente è quella di adottare specchi sottili montati dietro le fenditure per convogliare la luce o verso l'alto o verso il basso nelle zone in cui vi è spazio sufficiente per l'alloggiamento dei fototubi.

Ciò elimina anche problemi di interferenza di risposta tra i canali.

Il fototubo, che c'è dopo le fenditure secondarie, produce una corrente proporzionale all'intensità della riga scelta per l'elemento da analizzare e l'intensità può essere mediata durante il tempo di misura.

Il Quantometro è dunque una macchina per misurare delle intensità che sarà in grado di fornire le concentrazioni percentuali di tutti gli elementi del materiale analizzato solo dopo la taratura.

Capitolo 5

TIPOLOGIE DI CORROSIONE

Essendo i materiali metallici facilmente corrodibili, se ne deduce che il problema della corrosione è molto importante e perciò se ne parlerà qui di seguito.

5.1 Corrosione dei materiali metallici

La corrosione è definibile come l'attacco chimico di un materiale metallico da parte dell'ambiente con conseguente deterioramento delle sue proprietà. Sono detti prodotti di corrosione i composti che si formano in seguito al fenomeno corrosivo. In relazione alle caratteristiche dell'ambiente si distingue tra:

- corrosione a secco, quando il materiale metallico è in contatto con atmosfere gassose, in assenza di acqua liquida. Il meccanismo del fenomeno è di tipo chimico. L'esempio più familiare è la reazione dei metalli con l'ossigeno dell'aria a temperature elevate. Esistono altre reazioni che, pur non coinvolgendo l'ossigeno, presentano caratteristiche simili alla reazione fra metallo e ossigeno.
- corrosione a umido, quando il materiale metallico è in contatto con soluzioni acquose o è ricoperto da strati di condensa. In tal caso il meccanismo del fenomeno è di tipo elettrochimico.

Corrosione a secco: ossidazione

La tendenza di un metallo a reagire con l'ossigeno è dovuta alla diminuzione di energia libera relativa alla formazione del suo ossido. Come qualsiasi altro processo spontaneo, l'ossidazione è dal punto di vista termodinamico possibile se l'energia libera decresce, ma la velocità alla quale essa procede è determinata da fattori cinetici.

Ossidi protettivi

Per essere protettivo un ossido non deve essere volatile e non deve reagire con l'ambiente circostante. Il molibdeno e il tungsteno a temperatura ambiente non si corrodono, mentre a temperature elevate, formando ossidi volatili, l'ossidazione procede velocemente. I gas cloro e

fluoro corrodono sempre in quanto formano prodotti di corrosione volatili anche a temperature basse. In un ossido protettivo ha importanza anche l'aderenza. La natura protettiva delle pellicole di ossido di alluminio è dovuta al fatto che l'ossido di alluminio forma un deposito coerente con il metallo sottostante.

Per separare un metallo dall'ambiente ossidante si impiegano ricoprimenti superficiali con altri specifici metalli o compositi: tuttavia usura, sbalzi termici o altre cause possono fessurare o sfaldare il ricoprimento. In alcuni casi al metallo di base si possono aggiungere altri elementi che alterano i volumi relativi dell'ossido.

Corrosione a umido

Esistono due tipi fondamentali di conduttori della corrente elettrica:

- conduttori metallici, rappresentati dai metalli e dalle loro leghe. In essi sono presenti elettroni liberi, nel senso che si spostano abbastanza liberamente (mare di elettroni). Quando questo moto degli elettroni assume un movimento d'insieme in una data direzione, allora nel metallo vi è un passaggio di corrente elettrica.
- conduttori elettrolitici, rappresentati dalle soluzioni acquose di acidi, basi, sali e dai sali fusi. In essi sono presenti ioni positivi e negativi. Normalmente questi ioni si muovono in modo disordinato. Quando gli ioni positivi assumono un movimento in una direzione e quelli negativi un movimento nella direzione opposta, allora si afferma che nel conduttore elettrolitico vi è un passaggio di corrente elettrica.

Nei conduttori metallici il passaggio della corrente elettrica non provoca alterazioni permanenti del conduttore: si ha solo uno spostamento di elettroni che entrano da una parte ed escono dall'altra. In altri termini le caratteristiche di un conduttore metallico rimangono inalterate, indipendentemente dalla quantità di elettricità passata attraverso di esso. Nei conduttori elettrolitici, invece, vi è un trasporto di ioni, ossia di materia. Si ha quindi un accumulo di una data sostanza in alcune zone e una rarefazione in altre. In altri termini, la composizione e le proprietà di un conduttore elettrolitico subiscono variazioni durante e in conseguenza del passaggio di elettricità attraverso di esso.

Nell'elettrochimica e, quindi, nella corrosione elettrochimica dei metalli, si è sempre in presenza di un circuito misto, formato da uno o più conduttori metallici e da almeno un conduttore elettrolitico. Alcune volte questo è appariscente, altre volte occorre andarlo a cercare più attentamente come, per esempio, un velo di umidità ecc.

5.2 Forme di corrosione

L'attacco corrosivo si manifesta sotto forme caratteristiche. Può essere uniforme su tutta la superficie metallica, oppure localizzato. Quest'ultimo può interessare solo parti piccolissime di superficie, con formazione di caverne (corrosione per vaiolatura), oppure può prodursi in seguito a condizioni di contatto elettrico con altri metalli (corrosione per contatto galvanico). Può, ancora, manifestarsi sotto forma di cricche per la presenza di sollecitazioni meccaniche costanti o variabili nel tempo (corrosione sotto sforzo o corrosione a fatica). Può essere legato alle condizioni di moto dell'ambiente (corrosione-erosione o corrosione per cavitazione); può riguardare un solo costituente del materiale metallico (attacco selettivo) oppure solo il contorno dei grani cristallini (corrosione intergranulare).

Corrosione uniforme

E' la più comune forma di attacco che si produce su diversi materiali metallici in ambienti sia naturali (atmosfera, terreni, acque) sia artificiali (soluzioni saline ecc).

- **Atmosfera.** L'aggressività atmosferica dipende dall'umidità relativa (sotto il 60% essa ha effetti trascurabili), dalla presenza di particolari anioni per esempio i cloroioni), dalla presenza di sostanze inquinanti (Polveri, fuliggine ecc.). Nelle regioni desertiche o polari la corrosione è in pratica nulla, è modesta in ambienti rurali, mentre è notevole nelle regioni costiere e nelle zone urbane e industriali. La velocità di corrosione varia anche in funzione della natura e composizione del metallo: per esempio, per gli acciai è ridotta dall'alligazione con piccole quantità di Cu, Cr, Ni.
- **Terreno.** L'aggressività dei terreni cresce con la loro conducibilità. Nel caso degli acciai, in terreni acidi o neutri ad alto contenuto salino, l'aggressività è dovuta alla presenza di ossigeno. In ambienti neutri o alcalini, in condizioni di assenza di ossigeno, l'attacco è provocato dall'azione di batteri anaerobici (in tal caso non si parla di corrosione elettrolitica).
- **Acqua .** L'aggressività delle acque dolci naturali, nei confronti dell'acciaio, diminuisce al crescere della durezza e dell'alcalinità in quanto queste favoriscono la formazione di strati protettivi di carbonati basici. Particolarmente corrosive sono le acque piovane o di condensa, soprattutto se acide per presenza di anidride carbonica. In assenza di ossigeno a pH superiore a 9, le acque deionizzate non sono corrosive nemmeno ad alta temperatura.

Vaiolatura (pitting)

In ambienti contenenti ioni cloridrici, acidi o neutri (in particolare acqua di mare), in presenza di ossigeno o di altri ossidanti, metalli come Fe, Ni, Al, Mg, Cu e loro leghe, così come alcuni acciai inossidabili, possono subire, per rottura locale del film passivante, una corrosione puntiforme. Questa si manifesta con tipiche cavità a caverna o a punta di spillo, la cui profondità, in breve tempo, può interessare l'intero spessore del materiale metallico.

Questa è una corrosione particolarmente insidiosa, che spesso non è facilmente rilevata fino a quando la non utilizzabilità del pezzo è evidente.

Corrosione per contatto galvanico

Questa corrosione si presenta quando due metalli o leghe, con differente composizione, sono accoppiati dal punto di vista elettrico e, contemporaneamente, sono posti a contatto con un elettrolita. Il metallo meno nobile, nel particolare ambiente, subirà corrosione. Per esempio, le viti di acciaio si corrodono se poste in contatto con l'ottone in ambiente marino; oppure, se tubazioni di rame e di acciaio sono collegate tra loro in un radiatore a circolazione di acqua, l'acciaio si corrode nelle adiacenze della giunzione.

La velocità dell'attacco galvanico è funzione del rapporto fra le aree del catodo e dell'anodo. In pratica, un anodo di dimensioni più piccole dell'area catodica si corrode più rapidamente di uno con dimensioni maggiori.

Per ridurre in modo apprezzabile gli effetti della corrosione galvanica, possono essere adottate alcune precauzioni.

Tra queste, rientrano le seguenti:

- se è necessario l'accoppiamento di metalli differenti, sceglierne due che sono vicini nella serie galvanica;
- usare un'area anodica quanto più ampia possibile;
- isolare dal punto di vista elettrico i differenti metalli;
- collegare elettricamente un terzo metallo, dal comportamento anodico, agli altri due; ricorrendo, in altri termini, a una forma di protezione anodica.

Corrosione sotto sforzo

Questa forma di attacco si produce a causa dell'azione simultanea di particolari ambienti e di uno stato di sollecitazione a trazione del metallo. Essa si manifesta sotto forma di cricche,

transgranulari o intergranulari, orientate perpendicolarmente alla direzione degli sforzi. Per il resto, la superficie esposta è in pratica intaccata.

Idonee misure di prevenzione o protezione possono essere la riduzione delle sollecitazioni, la scelta del materiale e, in qualche caso, l'uso di inibitori.

Corrosione intergranulare

La corrosione intergranulare si presenta, di preferenza, lungo i confini dei grani per alcune leghe e in particolari condizioni ambientali. Questa forma di corrosione è prevalente in alcuni acciai inossidabili. Se riscaldate a temperature comprese tra 500 e 800 °C, per periodi abbastanza lunghi, queste leghe acquisiscono una spiccata tendenza verso l'aggressione intergranulare.

La corrosione intergranulare costituisce un problema nella saldatura degli acciai inossidabili e, spesso, è definita corrosione da saldatura.

Gli acciai inossidabili possono essere protetti:

- sottoponendo il materiale a un trattamento termico, ad alta temperatura, per cui tutte le particelle di carburo di cromo sono ridisciolte;
- riducendo il contenuto di carbonio al di sotto dello 0,03% (in peso) così che sia ridotta al minimo la formazione di carburo;
- alligando l'acciaio inossidabile con un altro metallo, quale il niobio o il titanio, i quali hanno una maggior tendenza a formare carburi rispetto al cromo, così che questo resta in soluzione solida.

Attacco selettivo

L'attacco selettivo si registra nelle soluzioni solide delle leghe e avviene quando un elemento o componente è asportato a seguito di processi corrosivi. L'esempio più comune è costituito dalla dezincatura dell'ottone, in cui lo zinco è selettivamente separato dalla lega rame-zinco. Le caratteristiche meccaniche della lega sono molto ridotte poiché nella zona dezincata resta solo una massa porosa di rame. Contemporaneamente, il materiale cambia colore passando dal giallo al rosso (colore del rame). La separazione selettiva può verificarsi anche in altre leghe dove l'alluminio, il ferro, il cobalto, il cromo e altri elementi sono soggetti ad attacchi preferenziali.

Erosione-corrosione

L'erosione-corrosione trae origine dall'azione combinata dell'abrasione meccanica, a seguito del movimento di un fluido, e dell'aggressione chimica. Tutte le leghe possono essere interessate a questo tipo di corrosione. Questa è in particolare dannosa per le leghe che si passivano mediante la formazione di un film superficiale protettivo. L'azione abrasiva asporta il film lasciando esposta, cioè priva di protezione, una porzione di superficie metallica. Se il rivestimento che funge da strato protettivo non è in grado di ricostituirsi con rapidità, la corrosione procede velocemente. Metalli di bassa durezza, come il rame e il piombo, sono maggiormente soggetti a questa forma di corrosione. Di solito essa è evidenziata da rigature superficiali e ingobbamenti aventi contorni che sono caratteristici dell'azione di un fluido in moto.

L'aumento della velocità del fluido, di norma, favorisce la velocità di avanzamento della corrosione. Inoltre, una soluzione è più erosiva se sono presenti in essa bolle e particelle solide sospese.

L'erosione-corrosione si riscontra nelle condutture, in special modo ai giunti, ai gomiti e in corrispondenza di repentine variazioni nel diametro dei tubi, laddove il moto del fluido cambia direzione oppure il flusso, all'improvviso, diventa turbolento.

Proprio per tutte queste problematiche, dovute ai diversi tipi di corrosione, in un laboratorio si effettuano delle prove di corrosione per riuscire a capire come la corrosione avanza sul materiale e per sapere, perciò, se quel materiale è adatto e per quanto tempo può svolgere il suo compito.

Nel laboratorio dove si è svolto il tirocinio si effettuano sia prove ASTM che prove UNI in base al tipo di corrosione che si vuole studiare e in base al tipo di materiale da analizzare.

Capitolo 6

CASI STUDIATI

Si presentano ora alcuni casi più rappresentativi tra quelli studiati durante lo svolgimento del tirocinio.

6.1 Omogeneità chimica di un riporto in INCONEL 625

Descrizione del problema

In questo caso è stato consegnato al laboratorio un “pezzo” costituito da un materiale base su cui, mediante un apposito procedimento, era riportato uno strato di Inconel 625

Al laboratorio è stato richiesto di verificare l’omogeneità chimica del riporto di Inconel 625, del pezzo consegnato, sulla sua superficie e ad una profondità di 3 mm da essa.

Procedura

Per fare questo si è suddiviso il materiale fornito, tramite lavorazione meccanica, in 4 zone (campioni) ognuna delle quali è stata a sua volta suddivisa in 2 parti : una per analizzare la superficie del riporto e l’altra per analizzare il riporto alla profondità di 3 mm.

Dopo la suddivisione, i campioni sono stati preparati per l’analisi quantometrica tramite la lucidatura alle carte della superficie da analizzare.

Finita la procedura di preparazione dei campioni, questi sono stati analizzati al quantometro per vedere se il riporto era definibile come un Inconel 625.

L’Inconel 625 come gamma di composizione deve rispettare le caratteristiche riportate nella tabella 6.1

	% Ni	% Cr	%Mo	%Nb+Ta	%Fe	%Ti	%C	%Mn	%Si	%S	%P	%Al
Max		23	10	4.15	5	0.40	0.10	0.50	0.50	0.015	0.015	0.40
Min	58	20	8	3.15								

Tabella 6.1 – *composizione Inconel 625*

Risultati

I risultati dell'analisi quantometrica corretti secondo la procedura del metodo interno sono quelli riportati nelle tabelle 6.2 e 6.3

Campione	% C	% Mn	% Fe	% P	% S	% Si	% Cu
1 sup	0.014	0.048	2.54	< 0.001	< 0.001	0.29	0.010
1 -3mm	0.015	0.057	2.56	< 0.001	< 0.001	0.44	0.010
2 sup	0.014	0.041	1.77	< 0.001	< 0.001	0.34	0.010
2 -3mm	0.015	0.046	2.08	< 0.001	< 0.001	0.44	0.009
3 sup	0.014	0.042	1.77	< 0.001	< 0.001	0.34	0.010
3 -3mm	0.015	0.046	1.99	< 0.001	< 0.001	0.41	0.009
4 sup	0.014	0.039	1.82	< 0.001	< 0.001	0.29	0.010
4 -3mm	0.014	0.041	1.71	< 0.001	< 0.001	0.39	0.009

Tabella 6.2 – risultati analisi parte 1

Campione	% Ni	% Al	% Ti	% Cr	% Nb	% Ta	% Mo
1 sup	61.9	0.032	0.043	22.73	3.22	0.022	8.99
1 -3mm	61.9	0.051	0.071	22.43	3.21	0.023	9.09
2 sup	62.6	0.035	0.047	22.78	3.15	0.021	9.09
2 -3mm	62.1	0.052	0.070	22.68	3.21	0.021	9.10
3 sup	62.5	0.035	0.050	22.73	3.21	0.022	9.09
3 -3mm	62.3	0.050	0.071	22.64	3.23	0.022	9.07
4 sup	62.4	0.037	0.046	22.82	3.17	0.022	9.19
4 -3mm	62.4	0.043	0.062	22.80	3.17	0.022	9.16

Tabella 6.3 – risultati analisi parte 2

Commento

Per commentare i risultati della prova sono stati fatti dei grafici.

Nei grafici 6.4 6.5 6.6 si è voluto far notare la variazione degli elementi analizzati tra quelli in superficie del riporto e quelli alla profondità di 3 mm riguardanti la zona 1

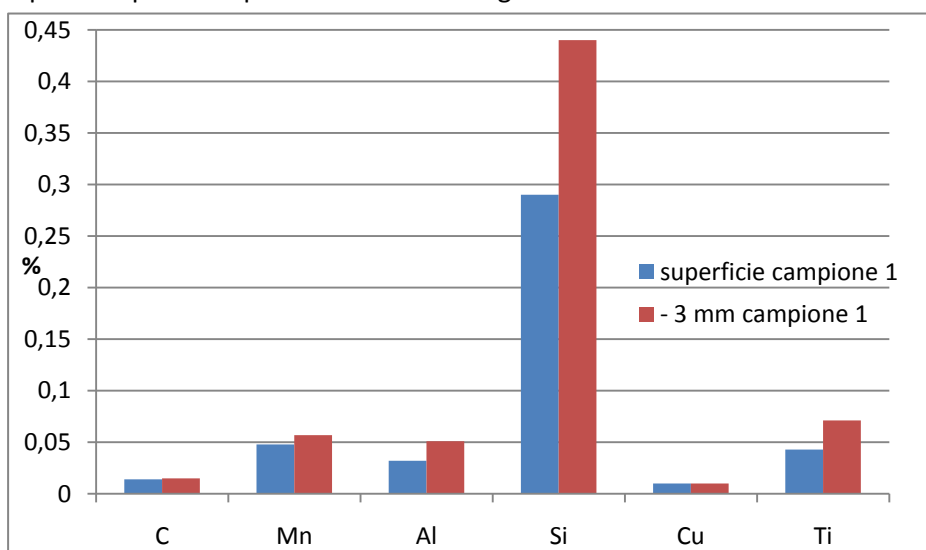


Grafico 6.4

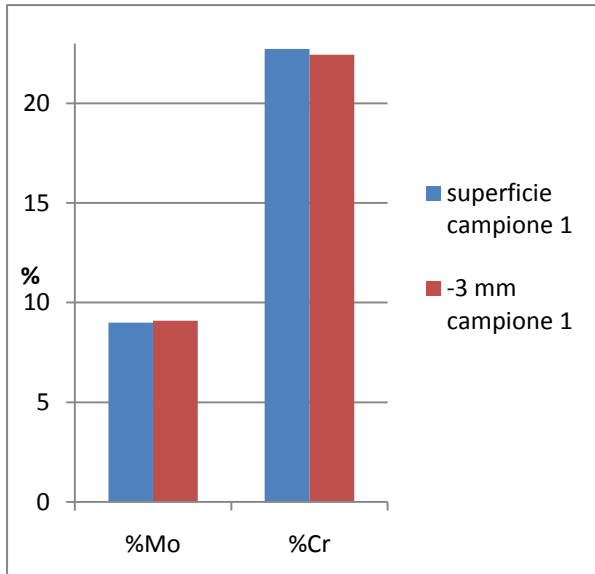


Grafico 6.5

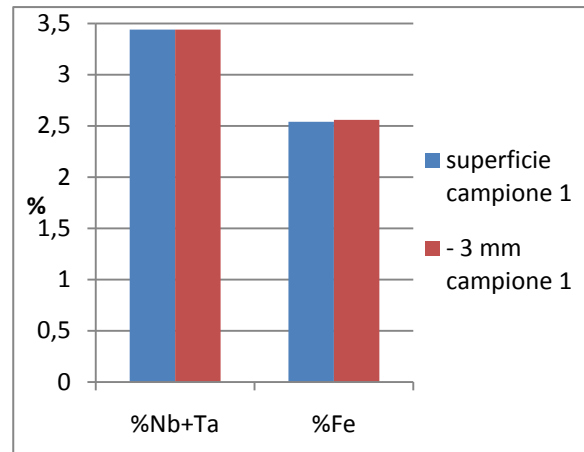


Grafico 6.6

Per le altre 3 zone (campioni) si sono graficati soltanto gli elementi che si sono rivelati più critici perché al limite del range di composizione per l’Inconel 625 cioè:

Nb+Ta (grafico 6.7), Cr (grafico 6.8), Mo (grafico 6.9), Si (grafico 6.10)

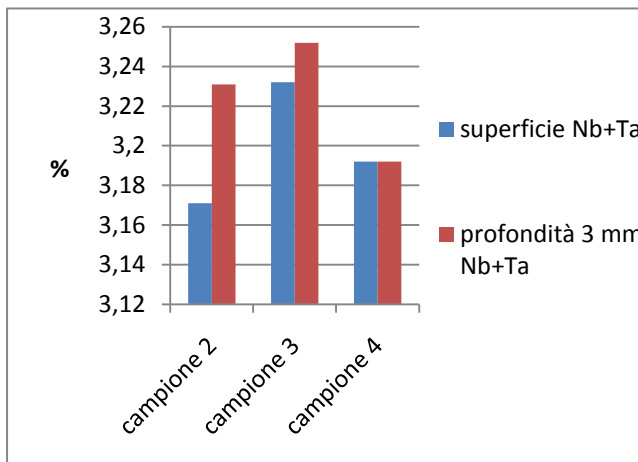


Grafico 6.7

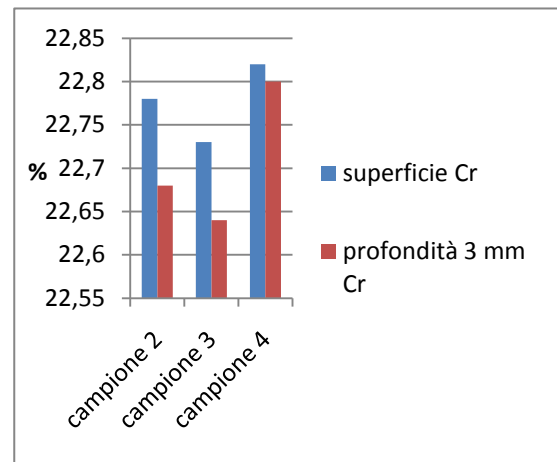


Grafico 6.8

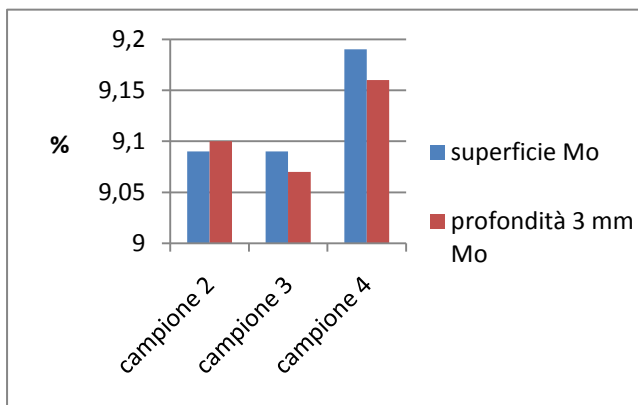


Grafico 6.9

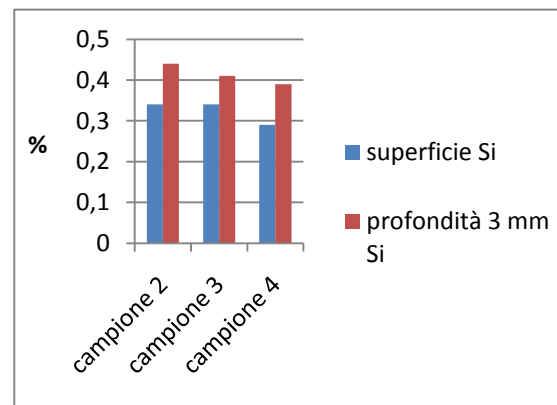


Grafico 6.10

Da queste analisi si può concludere che il riporto analizzato ha rispettato, sia in superficie che alla profondità di 3 mm, la composizione chimica richiesta per essere definito un Inconel 625.

La condizione più critica è stata quella riguardante il valore di “Si” in profondità perché aumentava rispetto alla superficie.

Con il “Cr” si è sempre stati vicini al limite superiore, però, in questo caso, con l’analisi a maggior profondità il tenore di “Cr” calava e si era ancor più in sicurezza.

Per il “Nb+Ta” invece il materiale è risultato sempre vicino al limite inferiore però, con l’analisi in profondità, ha avuto la tendenza di aumentare e di conseguenza si era ancor più in sicurezza.

Per concludere, il materiale analizzato in diversi punti del riporto ha sempre rispettato i limiti richiesti.

Infine qui sotto si riporta la figura 6.11 dove si possono vedere le 2 parti della zona 1 (a sinistra il riporto in superficie e a destra il riporto a 3mm di profondità dalla superficie) per far notare la differenza di spessore del riporto



Figura 6.11 – zona 1

6.2 Stima della fase ferritica di un riporto in 316L

Descrizione del problema

Al laboratorio è stato richiesto di stimare la percentuale della fase ferritica di un riporto di 316L con tecnologia Weld overlay sulla sua superficie e ad una profondità di 3 mm da essa.

Procedura

Si sono preparati 2 campioni mediante lavorazione meccanica.

Il primo per l'analisi della superficie del riporto, il secondo per l'analisi del riporto ad una profondità di 3 mm dalla superficie.

Questi campioni per essere analizzati al quantometro sono stati lucidati alle carte sulla superficie del rivestimento destinata all'analisi.

Preparati anche superficialmente i campioni sono stati sottoposti all'analisi quantometrica. Una volta fatta l'analisi si è constatato innanzitutto che il riporto si poteva considerare come un 316L, cioè un inox austenitico a basso valore di carbonio adatto per le saldature.

Una volta fatta l'analisi chimica si è potuto procedere con la stima della percentuale della fase ferritica calcolando il Cr equivalente ed il Ni equivalente dei 2 campioni secondo le seguenti formule:

$$\text{Cr equivalente} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1,5\% \text{Si} + 0,5\% \text{Nb}$$

$$\text{Ni equivalente} = \% \text{Ni} + 30\% \text{C} + 30\% \text{N} + 0,5\% \text{Mn}$$

Una volta calcolati i loro valori si è potuto stimare la percentuale della fase ferritica nei 2 campioni del riporto usando il diagramma di DeLong (figura 6.13)

Risultati

L'analisi quantometrica dei 2 campioni ha dato i seguenti risultati riportati nella tabella 6.12

	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%Nb	%Ni
superficie	0,020	1,29	0,61	0,018	0,008	18,52	12,05	2,58	0,050	0,002	0,058
3 mm inf	0,019	1,29	0,61	0,019	0,009	18,50	12,06	2,57	0,050	0,002	0,059

Tabella 6.12 – composizione del riporto

Dalla stima del Cr e Ni equivalente si sono ricavati, per i 2 campioni, i seguenti risultati:

Cr equivalente sup. = 22,02

Ni equivalente sup. = 15,03

Cr equivalente a 3mm inf. = 21,99

Ni equivalente a 3mm inf. = 15,04

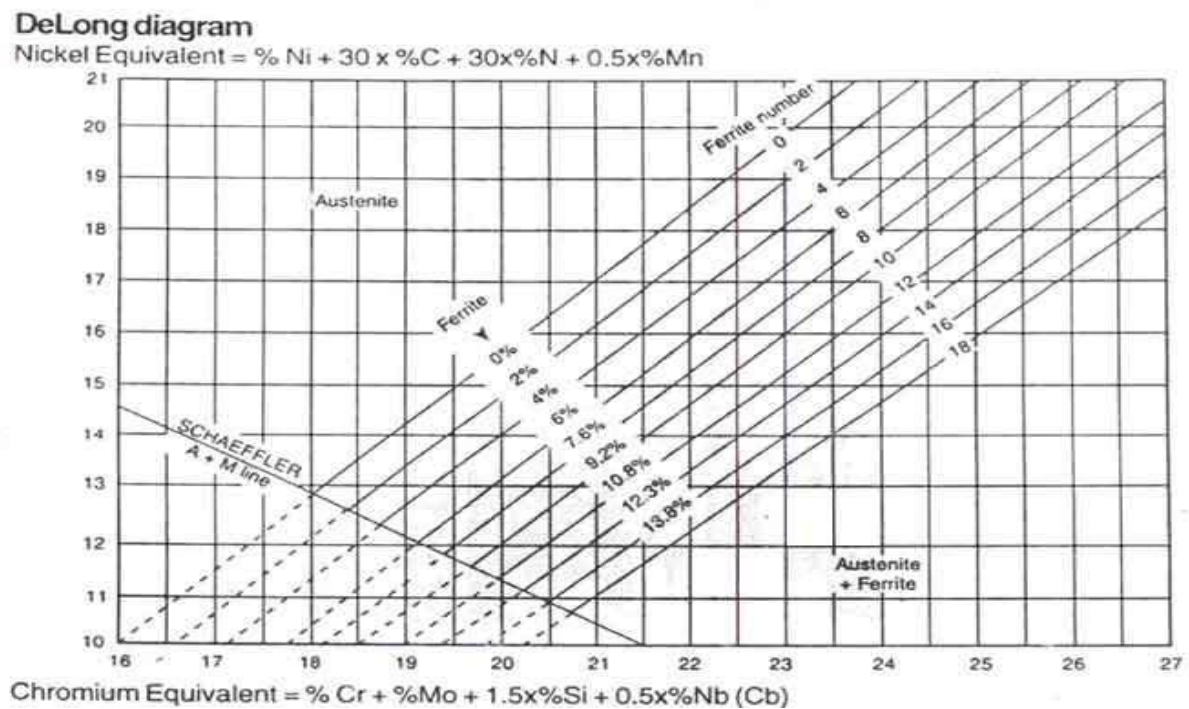


Figura 6.13 – diagramma DeLong

Perciò, usando il diagramma di De Long, che è una modifica del diagramma di Schaeffler in cui si tiene conto anche dell'influenza dell'azoto sulla formazione di ferrite, si è ricavato che la percentuale della fase ferritica dei 2 campioni era la stessa ed è risultata:

% fase ferritica = 8,4

Commento

La percentuale della fase ferritica è risultata la stessa: questo perché i 2 campioni avendo praticamente la stessa composizione hanno portato i valori del Cr e Ni equivalente ad essere praticamente uguali e, inserendoli nel diagramma di DeLong, non si è potuto apprezzare questa minima differenza alla seconda cifra decimale.

6.3 Stima del Carbonio Equivalente (CEV) di 8 campioni dichiarati S355J2

Descrizione del problema

Per questa analisi è stato richiesto al laboratorio di sottoporre ad analisi chimica e al controllo del carbonio equivalente 8 materiali dichiarati tutti S355J2 ma provenienti da diversi campioni.

Procedura

Si sono preparati 8 campioni mediante lavorazione meccanica.

Questi campioni per essere analizzati al quantometro sono stati lucidati alle carte sulla superficie destinata all'analisi.

Preparati anche superficialmente i campioni sono stati sottoposti all'analisi quantometrica.

Una volta fatta l'analisi chimica si è dovuto verificare che la composizione dei campioni era quella dichiarata dal cliente cioè S355J2 secondo la norma EN 10025-2 (tabella 6.14).

	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%N	%Cu
% Max	0.24	0.60	1.70	0.035	0.035	non citata	0.60

Tabella 6.14 - composizione S355J2

Identificati i materiali si è proceduto al calcolo del carbonio equivalente (CEV), di tutti i campioni analizzati, con la seguente formula adatta a questo tipo di acciai:

$$CEV = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr+Mo+V}{5} + \frac{Ni+Cu}{15}$$

Risultati

L'analisi quantometrica dei campioni ha dato i seguenti risultati riportati nella tabella 6.15

	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%V	%Cu	%Al	%N
1	0,168	1,25	0,24	0,011	0,003	0,16	0,10	0,035	0,002	0,22	0,028	0,006
2	0,178	1,38	0,31	0,017	0,007	0,14	0,035	0,006	0,001	0,064	0,038	0,007
3	0,207	1,31	0,24	0,022	0,022	0,13	0,066	0,011	0,001	0,25	0,023	0,009
4	0,181	1,27	0,37	0,013	0,025	0,060	0,089	0,009	0,001	0,17	0,037	0,007
5	0,184	1,23	0,26	0,017	0,011	0,16	0,20	0,069	0,002	0,35	0,025	0,007
6	0,196	1,07	0,25	0,014	0,025	0,15	0,11	0,034	0,001	0,14	0,023	0,007
7	0,201	1,10	0,25	0,015	0,025	0,15	0,11	0,034	0,001	0,15	0,023	0,007
8	0,176	1,15	0,25	0,017	0,019	0,087	0,088	0,021	0,001	0,29	0,023	0,007

Tabella 6.15 - composizione dei campioni

Dai risultati ottenuti si può dire che tutti i materiali possono essere dichiarati come S355J2 perché hanno rispettato i requisiti della norma EN 10025-2 (tabella 6.14).

Però si nota che, anche se tutti i campioni esaminati hanno rispettato i requisiti richiesti dalla norma che indicava solo una soglia massima degli elementi principali, solo pochi campioni sono simili tra di loro come, per esempio, il 6 e il 7 (Tabella 6.15).

Di conseguenza il calcolo del carbonio equivalente dei diversi campioni ha dato come risultati i dati riportati nella tabella 6.16.

Campione	CEV
1	0.44
2	0.44
3	0.47
4	0.42
5	0.47
6	0.43
7	0.44
8	0.41

Tabella 6.16 – risultati CEV

Commento

Per questo tipo di materiale (S355J2) si richiede, sempre dalla norma EN 10025-2, che il CEV sia minore o al massimo uguale a 0.45 per spessori inferiori a 30mm , al massimo uguale a 0.47 per spessori fino a 150 mm e al massimo uguale a 0,49 per spessori delle piastre maggiori.

Nel nostro caso il campione 5 supera i 0.45 di CEV ma è ugualmente accettabile avendo uno spessore di 65 mm.

L'altro campione che supera i 0.45 di CEV è il campione 3 che, però, avendo uno spessore di 70 mm, risulta ugualmente accettabile.

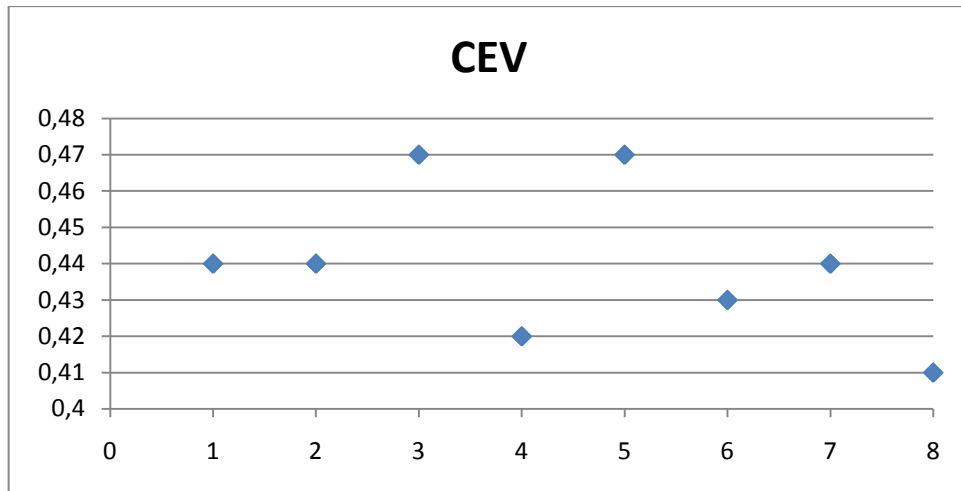


Grafico 6.17 – distribuzione CEV

Come si vede dal grafico 6.17 la serie di campioni analizzati non ha un CEV unico ma molto vario che oscilla tra 0,41 e 0,47.

Avendo valori del CEV non molto bassi risulterà di conseguenza un po' più problematico il processo di saldatura con questi materiali analizzati, anche se sono al limite del CEV consentito.

Inoltre si nota che questa diversità del CEV deriva dalle diverse composizioni dei materiali analizzati che però si possono sempre chiamare S355J2 .

Di conseguenza, confrontandoli tra loro possono dare proprietà meccaniche diverse.

6.4 Verifica dell'omogeneità chimica di una colata in S355JR

Descrizione del problema

Per questa analisi è stato richiesto al laboratorio di sottoporre ad analisi chimica e al controllo del carbonio equivalente 3 campioni di S355JR provenienti dalla stessa colata.

Procedura

Si sono preparati i 3 campioni mediante lavorazione meccanica.

Questi campioni per essere analizzati al quantometro sono stati lucidati alle carte sulla superficie destinata all'analisi.

Preparati anche superficialmente i campioni sono stati sottoposti all'analisi quantometrica.

Una volta fatta l'analisi chimica si è dovuto verificare che la composizione dei campioni era quella dichiarata dal cliente cioè S355JR secondo la norma EN 10025-2 (tabella 6.18).

	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%N	%Cu
% max	0,27	0,60	1,70	0,045	0,045	0,014	0,60

Tabella 6.18 - *composizione S355JR*

Identificati i materiali si è proceduto al calcolo del carbonio equivalente (CEV), di tutti i campioni analizzati, con la seguente formula adatta a questo tipo di acciai:

$$CEV = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr+Mo+V}{5} + \frac{Ni+Cu}{15}$$

Risultati

L'analisi quantometrica dei campioni ha dato i seguenti risultati riportati nella tabella 6.19

	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%V	%Cu	%Al	%N
A	0,150	1,16	0,23	0,013	0,018	0,076	0,11	0,02	0,001	0,31	0,007	0,009
B	0,151	1,17	0,23	0,014	0,019	0,074	0,1	0,019	0,001	0,31	0,007	0,008
C	0,156	1,18	0,20	0,013	0,020	0,071	0,1	0,018	0,001	0,34	0,006	0,007

Tabella 6.19 - *composizione dei campioni*

Dai risultati ottenuti si può dire che tutti i materiali possono essere dichiarati come S355JR perché hanno rispettato i requisiti della norma EN 10025-2 (tabella 6.18).

Di conseguenza si è potuto effettuare il calcolo del carbonio equivalente per i 3 campioni analizzati che è così risultato:

$$\text{CEV(A)} = 0,39$$

$$\text{CEV(B)} = 0,39$$

$$\text{CEV(C)} = 0,40$$

Commento

I campioni che provenivano dalla stessa colata si possono definire molto omogenei perché non ci sono marcate differenze per quanto riguarda la composizione chimica e lo si può ben vedere dal grafico 6.20

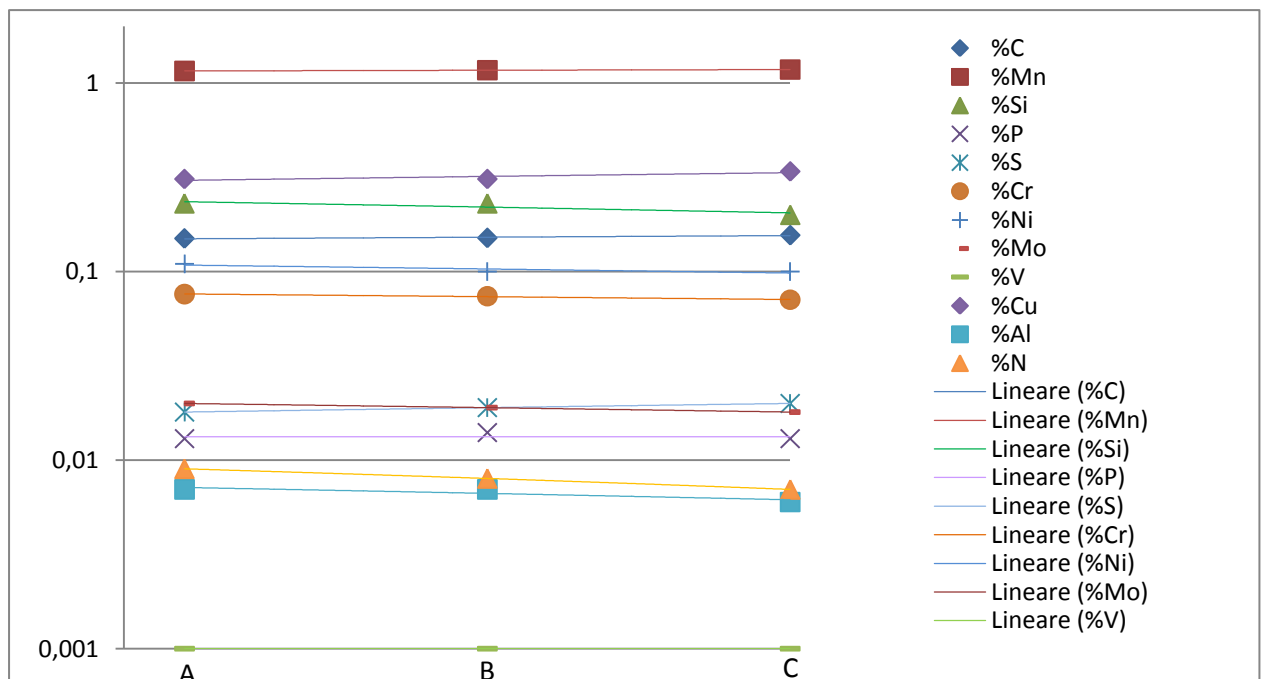


Grafico 6.20 – distribuzione composizione campioni

Dai risultati del CEV si è notato che i 3 campioni analizzati hanno rispettato la norma EN 10025-2:2004 questo perché il loro valore è sempre risultato inferiore a 0,45 che è la condizione più critica richiesta dalla norma stessa e si può perciò dire che il materiale soddisfa la richiesta per la saldabilità.

I tre campioni analizzati hanno avuto i valori del CEV quasi uguali e da questo risulta una ulteriore conferma della buona omogeneità della colata analizzata.

6.5 Prova di corrosione di un DUPLEX 5A secondo la norma ASTM G48 metodo A

Descrizione del problema

Al laboratorio è stato richiesto di fare una prova di pitting secondo la norma ASTM G48 Method A – “ Total Immersion Ferric Chloride Test”- ad un DUPLEX 5A

Procedura

Per la prova si deve innanzitutto preparare una soluzione di cloruro di ferro:

- si dissolvono 100g di $\text{Fe}_3\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 900mL di acqua deionizzata
- si mescola il tutto e si filtra se sono presenti particelle insolute

Poi si deve preparare il campione seguendo questa procedura:

- si porta il campione a dimensioni appropriate mediante lavorazione meccanica
- si lucida il campione alle carte per avere una superficie abbastanza omogenea

Ora si può iniziare ad eseguire la prova di corrosione:

- si immerge il pezzo in acetone per eliminare le impurità superficiali
- si pesa il pezzo
- si mette il campione in un apposito contenitore di vetro forato per permettere alla soluzione di avvolgerlo completamente
- si inserisce il pezzo in una beuta
- nella beuta si aggiunge la soluzione di cloruro di ferro
- si mette la beuta in un bagno termostatico ad acqua per far mantenere la soluzione ad una temperatura di 40 ± 2 °C per 24 ore, come richiesto dal cliente
- passate le 24 ore si estrae il pezzo e lo si lava sotto acqua corrente con una spazzola per rimuovere i residui di corrosione
- il pezzo si immerge in acetone e lo si asciuga in aria per eliminare le impurità superficiali
- si pesa il pezzo alla fine della prova di corrosione

Risultato

Per calcolare la perdita in peso per unità di superficie si deve misurare la superficie di tutto il campione.

Poiché il campione misurava $44 \times 24,1 \times 11,4$ mm la superficie è risultata $36,73 \text{ cm}^2$

Visto che il campione all'inizio della prova pesava 91,4171 e alla fine pesava 91,4100 g la perdita in peso è stata di 0,0071g

E così avendo calcolato la perdita di peso e la superficie del campione si è potuto calcolare la perdita in peso per unità di superficie che è risultata di $0,0002 \text{ g/cm}^2$

La prova è stata dichiarata superata perché al cliente interessava che la perdita in peso del materiale analizzato non fosse superiore a $0,0005 \text{ g/cm}^2$.

6.6 Determinazione della massa e dell'uniformità dello strato di zincatura di un campione zincato

Descrizione del problema

Al laboratorio è stato richiesto di determinare la massa di Zn di un campione secondo la norma UNI EN ISO 1460:1997 e determinare anche l'omogeneità del rivestimento con "il metodo secondo Preece" secondo la norma ASTM A239 (l'unica rimasta in vigore).

Il campione da analizzare era un profilo a doppia T (vedi figura 6.21)

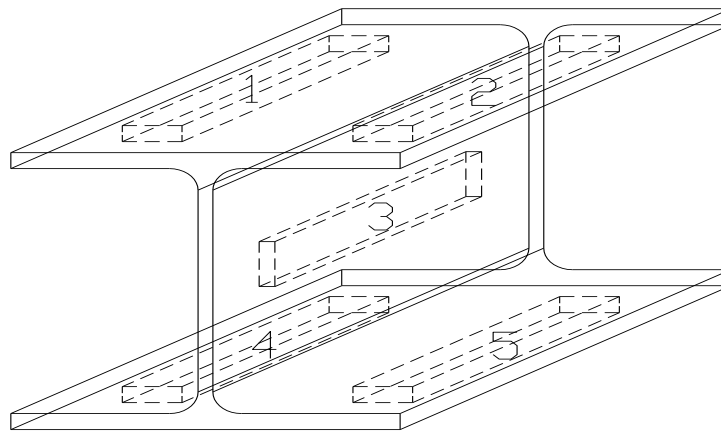


Figura 6.21 - campione

Procedure

Per la determinazione della massa di Zn si è usata la seguente procedura:

- si devono ricavare dal campione dei provini: il laboratorio, per questa prova, ha deciso di prelevare 4 provini dalle ali che sono corrispondenti alle posizioni 1,2,4,5 tratteggiate sulla figura 6.21 (che in questa trattazione vengono chiamati 1 ala, 2 ala, 4 ala, 5 ala) e 2 provini dell'anima ricavati nella posizione 3 (che in questa trattazione vengono chiamati 3 anima e 3' anima)

- si prepara una soluzione di Acido Cloridrico puro concentrato e Esametilene-tetramina

Per ogni provino:

- lo si sgrassa con un solvente organico
- lo si pesa

- lo si immerge nella soluzione a temperatura ambiente sotto cappa (il campione immerso innesca una reazione molto violenta che non dura neanche un minuto e rimuove solo lo strato di zinco depositato che viene portato in soluzione)
- lo si rimuove dalla soluzione per risciacquarlo sotto acqua corrente
- lo si asciuga per poterlo nuovamente pesare.

Per la verifica della omogeneità dello strato di zincatura con “il metodo secondo Preece”, dopo aver ottenuto i risultati della massa di Zn, si è usata questa procedura:

- si devono ricavare dal campione dei provini: il laboratorio, per questa prova, ha deciso di prelevare un provino nell’anima in zona 3 e un provino nell’ala in zona 1 (vedi figura 6.21)
- si misura la superficie zincata di ogni provino perché, per sapere la quantità di soluzione da preparare come dice la norma si devono avere almeno 40 cm^3 per ogni grammo di Zn presente nel provino e comunque deve essere sufficiente perché il saggio sia completamente immerso in essa.
- ricavata la quantità di soluzione necessaria si può procedere alla preparazione della soluzione:
 - per preparare la soluzione bisogna sciogliere 36 g di solfato di rame puro cristallino in 100 cm^3 di acqua deionizzata
 - si deve neutralizzare la soluzione aggiungendo un eccesso di ossido rameico fino a quando una parte si deposita sul fondo
 - si lascia la soluzione in riposo per 24 ore
 - passate le 24 ore si filtra la soluzione
 - alla fine la si tara fino alla densità di 1,186 a 18°C aggiungendo acqua distillata
- ultimata la preparazione della soluzione si procede con l’esecuzione della prova dopo aver accuratamente sgrassato i provini e aver verniciato le superfici non zincate
- ora si procede all’esecuzione della prova: si eseguono successive immersioni di un minuto del provino zincato mantenendo la temperatura della soluzione e del campione tra i 16 e i 20°C . Dopo ogni immersione, si deve immediatamente lavare il provino in acqua corrente ed asciugarlo in stracci ben puliti per rimuovere gli eventuali depositi di rame non aderente. la prova finisce quando compare un deposito di rame lucido aderente, non asportabile, di almeno 7 mm^2 di superficie, non contando vicino ai bordi .

Risultati

Dalla prova della determinazione della massa di zinco si è ricavato:

Dalla differenza delle 2 pesate, prima e dopo l'attacco, si trova la massa di Zn che era presente sul rivestimento.

Conoscendo le misure del provino e calcolando le superfici zincate si può così riportare la misura in grammi di Zn su metro quadrato.

Infine conoscendo la densità dello Zn che vale $7,14 \text{ g/cm}^3$ si può ricavare lo spessore medio dello strato zincato.

Nella tabella 6.22 si riportano i risultati finali della prova

Campione	Massa del rivestimento di zinco (g/m^2)	Valore medio sezione	Spessore medio sezione
3 anima	1580	1604 g/m^2 anima	115 μm
3' anima	1628		
1 ala	2063	2091 g/m^2 ala	149 μm
2 ala	2187		
4 ala	1948		
5 ala	2166		

Tabella 6.22 – risultati finali della prova della determinazione della massa di Zn

Come si nota dalla tabella 6.22 nel processo di zincatura lo Zn è riuscito a depositarsi meglio sulle ali che sull'anima.

Da questa prova il laboratorio ha scelto di prelevare i campioni della prova "metodo secondo Preece" nella zona 1 dell'ala perché era quella che si avvicinava di più al valore medio della sezione dell'ala.

Dalla prova per la verifica della omogeneità dello strato di zincatura con "il metodo secondo Preece" si è avuta la comparsa della zona aderente ramata sul campione (come in figura 6.23):

- dopo 23 immersioni per l'ala
- dopo 18 immersioni per l'anima

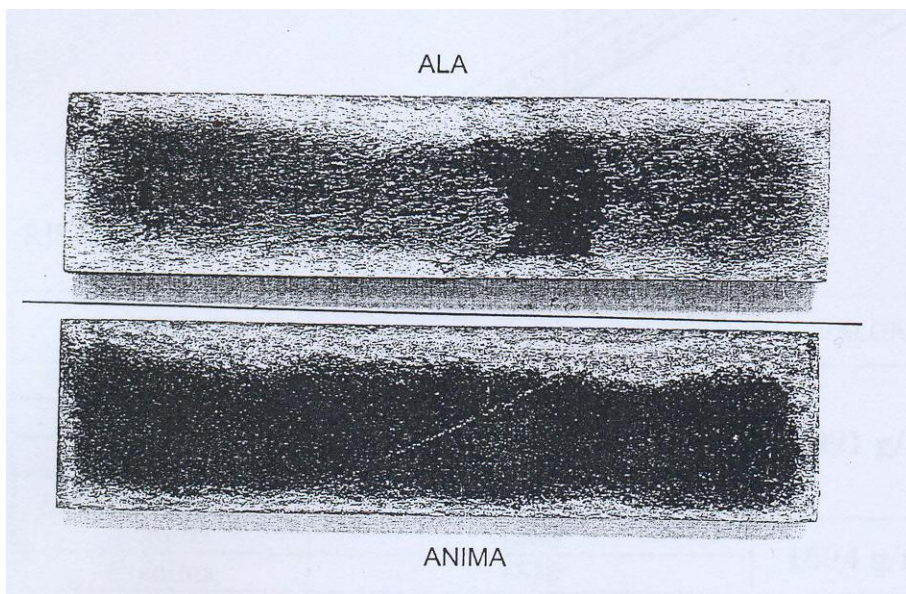


Figura 6.23 – *campioni dopo prova Preece*

L'ala, come ci si doveva aspettare, ha resistito di più dell'anima per la maggiore massa di zinco sul rivestimento.

Inoltre, dalla figura 6.23 si nota che sull'ala il rivestimento ha ceduto in maniera più omogenea che sull'anima dove si nota un fronte di avanzamento del deposito di rame metallico aderente e brillante dal bordo .

Riferimenti bibliografici

Norma UNI EN CEI ISO/IEC 17025

Metodo Interno dello Studio Tecnico Mario Cuzzolin: “Analisi chimica acciai al carbonio e basso legati (metodo ad emissione ottica)”

Siti web:

<http://www.accredia.it/> (ultimo accesso: 10/01/11)