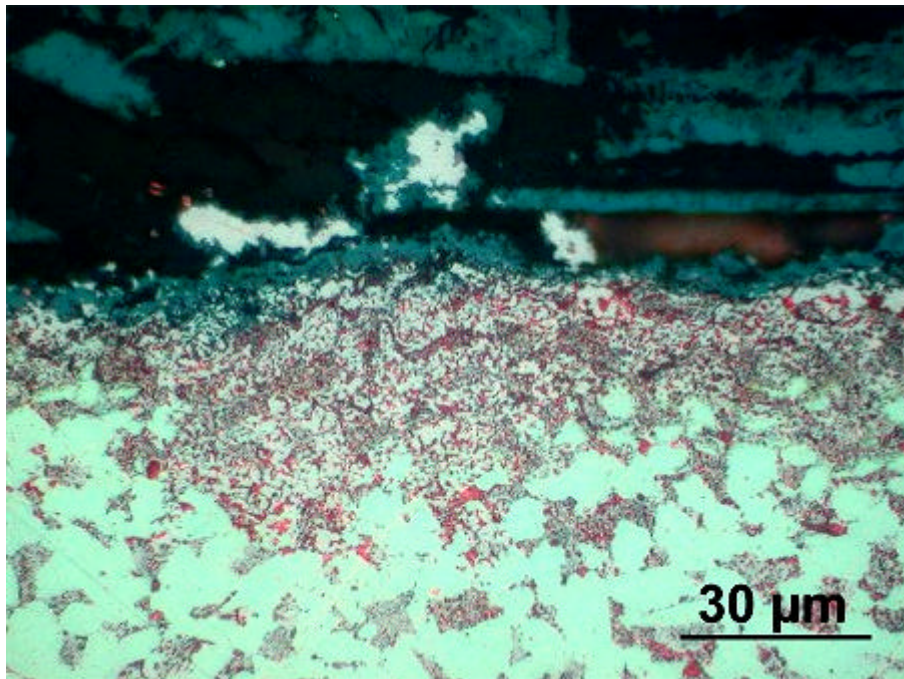


*Universita' Degli Studi Di Roma "La Sapienza"*  
Corso di Laurea Specialistica in  
Scienze Applicate ai Beni Culturali ed alla Diagnostica per la loro Conservazione  
Indirizzo delle metodologie chimiche  
A.A. 2003-2004

Esame di laboratorio di chimica del restauro  
Dr.sa M.P. Sammartino  
Dr. G. Favero  
Dr. G. Visco

*La produzione di sezioni metallografiche*

Studentessa: Ilaria Nicolini



## **INTRODUZIONE**

Le analisi metallografiche consentono di studiare le caratteristiche strutturali dei materiali metallici. Nel campo dei beni culturali vengono utilizzate per studiare lo stato di conservazione delle leghe, i trattamenti meccanici e termici a cui sono stati sottoposti i materiali durante le fasi di lavorazione e di vita e per analizzare gli eventuali fenomeni di corrosione.

I primi studi sistematici nell'ambito della metallografia risalgono alla seconda metà del XIX secolo con i lavori di H. C. Sorby e W.R. Austen in Inghilterra.

Le indagini possono essere condotte a livello macroscopico (osservando lo stato delle superfici, la rugosità, i macrodifetti) oppure a livello microscopico: tramite microscopia ottica (al microscopio metallografico per l'analisi di bordigrano, porosità, inclusioni, precipitati); o tramite microscopia elettronica (SEM e TEM per un'analisi ancora più approfondita fino alla risoluzione della struttura del metallo, delle dislocazioni, della fine dispersione di precipitati).

La parte della metallografia che verrà presa in considerazione in dettaglio in questa sede è la **metallografia ottica** quindi spenderò soltanto poche parole per descrivere quali informazioni si possono trarre e quali sono i procedimenti di preparazione del campione e di analisi che riguardano la metallografia elettronica.

Nell'analisi dei campioni tramite **TEM** il campione viene analizzato tramite le interazioni che genera con un fascio di elettroni che lo attraversa, dal tipo di modificazioni che ha subito il fascio elettronico dopo aver attraversato il campione è possibile ricavare un'immagine che è altamente ingrandita (per via della piccola lunghezza d'onda degli elettroni accelerati utilizzati come "luce") e risolta fino all'ordine di qualche angstrom. Per essere sottoposto a questo tipo di analisi il campione deve essere molto sottile (con uno spessore compreso tra 0,1 e 0,5  $\mu\text{m}$ ) in modo di consentire al fascio elettronico di attraversarlo.

Per ottenere campioni così sottili esistono due tecniche:

- ? La replica superficiale della superficie da esaminare
- ? L'assottigliamento diretto del metallo da osservare

Il secondo metodo è il più fedele ma nella maggior parte dei casi è molto difficoltoso quindi se si deve studiare lo stato della superficie, come è frequente nell'ambito dei beni culturali, è utile utilizzare il metodo della replica superficiale.

La superficie viene ricoperta con un sottile strato di carbonio ottenuto per evaporazione sotto vuoto, i rilievi della superficie vengono evidenziati facendo evaporare secondo una precisa angolazione elementi come il platino o il cromo in modo da creare delle ombre e poi lo strato di

carbonio ombreggiato (che costituisce una replica fedele della superficie) viene staccato dalla superficie del metallo e sottoposto ad analisi con TEM.

**L'analisi della superficie dei metalli si può effettuare direttamente con un elevato grado di risoluzione e di ingrandimento tramite il SEM.** Questo strumento indaga la materia tramite un fascio di elettroni che effettua una scansione superficiale del campione e in base al tipo di interazioni che il fascio genera con il campione è possibile ottenere un'immagine riportata su un tubo catodico, al contrario del TEM le interazioni che interessano questo tipo di strumento sono quelle superficiali quindi il campione non deve essere sottile (il fascio elettronico infatti non lo deve attraversare). Tramite il SEM –EDS è possibile anche fare un'analisi elementale della lega grazie all'emissione di RX caratteristici.

## ***1. METALLOGRAFIA OTTICA***

Tramite l'analisi con microscopio ottico è possibile determinare le dimensioni dei grani di un manufatto la loro omogeneità dimensionale, il grado di incrudimento e di ricristallizzazione la presenza di diverse fasi e la loro distribuzione all'interno della matrice, la presenza di composti di precipitazione sul bordo dei grani, di cricche, porosità e lesioni, la presenza e l'entità di fenomeni di corrosione.

L'analisi si effettua tramite il microscopio metallografico, che è un microscopio ottico che opera in riflessione. Tale tecnica presuppone però l'utilizzo di campioni appositamente preparati e lucidati fino a presentare una superficie perfettamente piana e speculare in quanto la natura del metallo, opaco anche in sezione sottile, non permette l'osservazione in trasparenza del provino. La preparazione di campioni metallografici consiste di 4 fasi:

- ? Taglio della sezione
- ? Inglobamento su un supporto
- ? Processo di levigatura, lappatura e lucidatura
- ? Processo di pulizia
- ? Attacchi

Prenderemo ora in esame dettagliatamente ciascuna di queste fasi cominciando dalla descrizione del microscopio metallografico.

## 2. IL MICROSCOPIO METALLOGRAFICO

Il microscopio metallografico è un microscopio ottico che lavora in luce riflessa. Gli ingrandimenti massimi sono dell'ordine di 2000 diametri circa.

L'illuminazione del campione viene realizzata tramite un sistema che consente ai raggi provenienti dalla sorgente di seguire un percorso parallelo all'asse ottico dell'obiettivo e di essere riflessi dalla superficie del campione nell'obiettivo per questo occorre che la superficie del campione dia una riflessione e non una diffusione come per una superficie rugosa.

Sono l'effetto di luce ed ombra creato eventuali altorilievi o dalla diversa quantità di luce riflessa dalle superfici dei cristalli o dei grani costituenti il metallo (a causa del diverso orientamento delle superfici, evidenziato dall'attacco chimico successivo alla lucidatura) e la diversità cromatica dei diversi costituenti che permettono di creare l'immagine al microscopio metallografico.

Una diversa inclinazione del fascio di luce che colpisce la superficie del campione provoca l'inversione dell'effetto luce ed ombra (passando dal cosiddetto campo chiaro al campo scuro) permettendo di mettere in risalto particolari della superficie altrimenti meno evidenti.

## 3. IL TAGLIO

Figura 1, troncattrice



Solitamente il primo passo nei processi metallografici è il taglio. Lo scopo del taglio è quello di sezionare da un materiale dato, irregolare e di grandi dimensioni, un campione che ne sia rappresentativo e maggiormente maneggiabile, o di ottenere sezioni tagliate con specifiche angolazioni, come ad esempio le sezioni inclinate

L'operazione di taglio è una fase molto delicata perché è importantissimo non creare in questa fase alcuna deformazione della struttura del metallo e non introdurre elementi quali graffiature o fratture che renderebbero priva di significato ogni analisi successiva. Per i materiali che hanno subito una lavorazione (quali appunto quelli che costituiscono i beni culturali) si può scegliere di ottenere sezioni perpendicolari o parallele alla direzione della lavorazione.

La tecnica di taglio comunemente utilizzata è quella del **taglio abrasivo ad umido**.

I dischi di taglio consistono in due componenti principali: abrasivo e legante.

I leganti più comuni sono la gomma e la bachelite mentre gli abrasivi più usati sono l'ossido di alluminio, il carburo di silicio e la polvere diamante.

Durante il taglio, il disco è bagnato con un liquido di raffreddamento per evitare danni termici e rimuovere detriti, fornendo la più alta rimozione di materiale possibile.

I fattori che influenzano il taglio di una sezione metallografica sono la velocità, la necessità di ottenere superfici piane, l'assenza di deformazione termica.

La selezione della durezza del legante deve essere basata sulla valutazione della durezza del materiale.

I materiali soffici dovrebbero essere tagliati con dischi di taglio aventi un legante duro in modo che i grani abrasivi mantengano la loro capacità di taglio per molto tempo. I materiali più duri richiedono un legante più soffice, il quale fornisca una rapida sostituzione di grani abrasivi. Per il taglio di materiali con durezza superiore ai 700 HV, sono utilizzati come abrasivi il diamante o il CBN (nitrato cubico di boro). A causa del costo elevato di questi abrasivi, solo il bordo più esterno del disco è coperto da particelle d'abrasivo in resina o legante metallico. I dischi con legante metallico vengono utilizzati per il taglio di materiali fragili, come ceramici o minerali, mentre i dischi con legante di bachelite (una resina termoindurente ottenuta per reazione tra la formaldeide ed il fenolo) sono utilizzati per materiali più duttili, come carburi sinterizzati o i compositi contenenti prevalentemente fasi dure.

#### ***4. INGLOBAMENTO***

Una volta ottenute le superfici da analizzare è necessario creare un supporto che renda più semplice ed efficaci le operazioni di lucidatura ed eventuale attacco acido e che protegga i materiali fragili.

Il materiale polimerico utilizzato per l'inglobamento oltre a fornire un supporto fisico garantisce anche altre proprietà essenziali per l'analisi metallografica:

- ✍ Inerzia nei confronti delle sezioni metalliche, dello stampo e degli acidi
- ✍ Moderata viscosità durante il processo di inglobamento che ostacola la generazione di bolle d'aria durante il successivo raffreddamento
- ✍ Bassa contrazione lineare e buona adesione alle sezioni metalliche
- ✍ Resistenza chimica nei confronti dei reagenti utilizzati nella preparazione dei provini e comportamento alla levigatura e lucidatura simile a quella dei metalli inglobati

Per effettuare l'inglobamento dei campioni esistono due procedimenti:

- ✍ inglobamento a caldo (hot mounting)
- ✍ inglobamento a freddo (cold mounting)

Nel caso dell' HOT MOUNTING il campione viene posto in una pressa inglobatrice dove viene aggiunta una resina e inizia il processo di inglobamento per apporto di calore (fino a 200 gradi) e pressione. Il raffreddamento dovrebbe avvenire sotto pressione per garantire l'adesione tra resina e campione.

Per questo tipo di processo si possono utilizzare:

- resine termoindurenti (che induriscono in condizioni alta temperatura e pressione)
- resine termoplastiche (che fondono ad elevata temperatura e induriscono durante il raffreddamento)

Gli inglobamenti effettuati con resine termoindurenti possono essere rielaborati quelli con resine termoplastiche devono essere rimossi e il campione reinglobato (la rimozione della resina potrebbe danneggiare il campione).

Le **resine utilizzate** per questo tipo di inglobamento variano in base al tipo di campione e al tipo di analisi a cui deve essere sottoposto: per campioni molto porosi si utilizza una resina acrilica e trasparente, per campioni da sottoporre al SEM si usano resine fenoliche con aggiunta di polveri di carbonio che sono conduttrici di elettricità, per campioni per i quali la reversibilità non è importante e per i quali è richiesta un'alta adesione si possono usare resine epossidiche con aggiunta di polveri minerali, per campioni da sottoporre a pulitura elettrolitica si usano resine acriliche con aggiunta di polveri di ferro.

**L'inglobamento a freddo** ( COLD MOUNTING) è adatto specialmente per inglobare campioni sensibili al calore e alla pressione e per materiali porosi, inoltre, l'inglobamento a freddo da buoni risultati per materiali porosi soprattutto se effettuato sotto vuoto, consente il rapido inglobamento anche di campioni di grandi dimensioni e non richiede investimenti in presse per l'inglobamento e quindi è ottima per inglobamenti non frequenti. Il campione è posto in una formella. Le quantità corrette dei due o tre componenti che compongono le resine sono misurate

attentamente in volume o in peso. Quindi vengono interamente miscelate e versate sopra il campione.

Dopo la solidificazione, il campione può essere prelevato dal recipiente e può iniziare a subire le fasi del processo di preparazione.

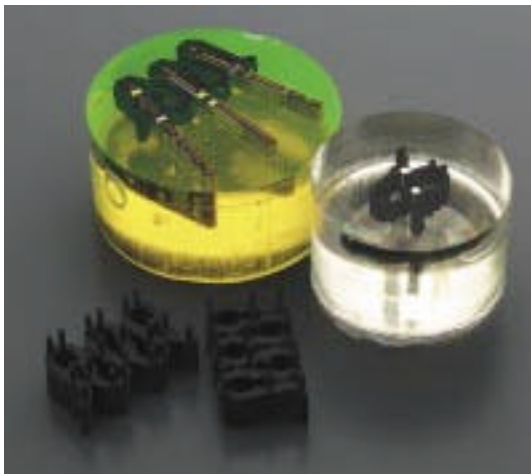
Alcuni materiali, soprattutto materiali porosi richiedono l'inglobamento sotto vuoto che consente una perfetta adesione ai pori e quindi li rinforza. Le uniche resine adatte per questo tipo di inglobamento sono quelle epossidiche.

Sono disponibili tre differenti tipi di resina per l'inglobamento a freddo:



- ✍ **Resine Epossidiche**
- ✍ **Resine Acriliche**
- ✍ **Resine Poliestere**

Nella scelta della resina occorre trovare un compromesso tra 3 caratteristiche principali: **il basso grado di ritiro, la velocità di solidificazione e l'adesione al campione.**



**Figura 1, campioni inglobati con resine epossidiche (quelli colorati in giallo) e con resine poliestere (quelli trasparenti)**

Le **resine epossidiche** (fig 2) sono adatte all'inglobamento effettuato sotto vuoto grazie al loro basso grado di viscosità. Ideali per campioni porosi, presentano un ritiro molto lieve (virtualmente sono esenti da fenomeni di ritiro).

Queste resine presentano tempi di solidificazione piuttosto lunghi ( possono andare da un'ora fino a dodici ore per le resine con migliore adesione al campione) e polimerizzano direttamente dopo la miscelazione, una volta polimerizzate sono trasparenti e hanno moderata resistenza alle alte temperature e agli agenti

chimici. È possibile aggiungere un indicatore di fluorescenza che illuminato con luce ultravioletta evidenzia le cavità e pori presenti.



**Figura 2** campioni inglobati con resine acriliche

Le **resine acriliche** (fig.3) sono adatte a lavori di inglobamento seriale, presentano moderati fenomeni di ritiro e tempi di solidificazione moderatamente bassi (compresi tra i 10 e i 20 minuti) e sono adatte all'inglobamento di pezzi irregolari. Queste resine offrono una buona capacità di penetrazione delle cricche e dei pori. Polimerizzano grazie all'aggiunta di un catalizzatore nella miscela, dopo la polimerizzazione sono termoplastiche e resistenti agli agenti chimici.

Le **resine poliestere** (fig.2) sono le più economiche e pertanto sono adatte per inglobamenti seriali, presentano bassi tempi di solidificazione (compresi tra i 20 minuti e l'ora) ma è preferibile utilizzarle per campioni di forma regolare e scarsamente porosi. La polimerizzazione avviene, come per quelle acriliche, grazie all'aggiunta di un catalizzatore e una volta indurite sono termoplastiche.

Durante il processo di solidificazione delle resine i campioni possono essere messi in forno per assicurarsi che il processo avvenga a temperatura uniforme.

A seconda delle esigenze è possibile utilizzare miscele di resine con natura diversa (soprattutto unendo una resina acrilica con una poliestere) per migliorarne le caratteristiche.

## ***5. LEVIGATURA, LAPPATURA, LUCIDATURA***

Questa sequenza di operazioni è indispensabile per ottenere superfici a specchio che consentano l'analisi al microscopio.

Le operazioni possono essere effettuate meccanicamente o manualmente. La normale sequenza delle operazioni di preparazione del campione prevede una prelevigatura piana, una prelevigatura fine, una lucidatura con paste diamantate e una lucidatura con ossidi.

I parametri importanti da considerare per queste fasi sono :

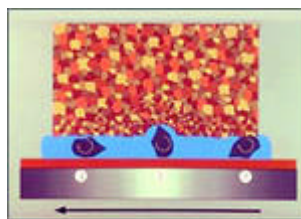
- ✍ **scelta dell'abrasivo:** deve essere almeno 2 o 3 volte più duro rispetto al campione per garantire una buona riuscita. I più diffusi sono il SiC, paste diamantate, silice colloidale per lucidatura fine.



- ✍ **velocità di rotazione dei dischi** : una velocità troppo alta potrebbe eliminare l'abrasivo dai dischi
- ✍ **tipo di lubrificante** ( a base di acqua, di alcol e a maggiore viscosità): i materiali poco duri richiedono grandi quantità di lubrificante e poco abrasivo per quelli più duri viceversa.
- ✍ **Granulometria dell'abrasivo** : è importante perché i grani non devono lasciare tracce visibili al microscopio ( la granulometria deve essere più piccola della risoluzione del microscopio che si usa).
- ✍ **Forza applicata**
- ✍ **Tempo**

Ci sono vari modi per ottenere la lucidatura del campione.

Il primo è la **lappatura** in cui l'abrasivo è applicato tramite la sospensione sulla superficie dura, quindi esso rotola e si muove liberamente in tutte le direzioni, creando così grosse deformazioni. Questo succede perché il grano, muovendosi liberamente, non è in grado di produrre una reale scheggia" del materiale (vedere esempio in Fig. 4). Per questo motivo il grado di rimozione del materiale (la quantità di materiale rimosso durante un determinato periodo di tempo) è molto basso con la lappatura, creando quindi delle procedure lunghe. Con materiali morbidi i grani abrasivi vengono pressati molte volte nella superficie del campione (Fig. 5), ed infine restano inglobati. Sia la profonda deformazione che l'inglobamento di grani abrasivi sono effetti estremamente indesiderati nella preparazione di campioni metallografici (Fig. 6). Per i motivi sopra descritti la lappatura si usa soltanto per la preparazione di materiali molto duri come le ceramiche e i campioni mineralogici.



**Figura 3, la figura illustra l'azione dei grani sulla superficie**

La prelevigatura o **spianatura** serve ad eliminare la parte del campione che può aver subito deformazioni durante il prelievo e ad ottenere una superficie piana. In questo metodo l'abrasivo è fissato su di un disco rotante , il che consente l'asportazione di microtrucioli del campione. Per la prima fase si usano dischi rotanti che possono contenere polvere di diamante (per materiali la cui durezza è compresa tra 150 e 2000 HV) o dischi al carburo di silicio (per materiali con durezza tra

40 e 150 HV) fissati tramite resina. Durante questa fase si elimina anche l'arrotondamento all'interfaccia tra campione e resina. Prima di passare alla lucidatura si migliora il grado di planarità del campione tramite il passaggio con carte abrasive a base di carburo di silicio con granulometria sempre più fine ( 800, 1200, 2400, 4800) fino ad arrivare a 15 – 9- 6 ?m.

La **lucidatura** prevede l'uso di abrasivo con granulometria fino ad 1 ?m. questo è il processo finale e può presentare il rischio di creare microrilievi e per questo si cerca di abbreviare il più possibile la durata del processo.

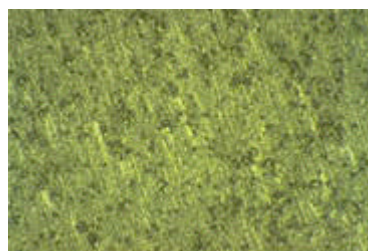
Gli abrasivi più comuni sono il diamante (grazie alla sua elevata durezza) , il carburo di silicio (soprattutto per le fasi di prelucidatura) e l'ossido di alluminio per i materiali ferrosi. Per materiali molto morbidi e duttili che possono rigarsi facilmente negli ultimi anni si sta utilizzando il silicio colloidale con una granulometria di 0.04 mm e un pH di 9.8 che agisce meccanicamente e chimicamente consentendo una lucidatura pressoché priva di tracce sulla superficie.

Durante i processi di preparazione possono verificarsi degli inconvenienti che portano alla comparsa di modificazioni superficiali del campione quali tracce di lappatura ( quando i grani dell'abrasivo penetrano nel campione ma non lo scalfiscono), rigature, grani abrasivi inclusi nel campione ( quando l'abrasivo utilizzato ha un grado di durezza troppo elevato rispetto al campione), sovrapposizione di materiali a seguito di scorrimento, Fig. 7 (se c'è poco lubrificante o il panno è troppo morbido l'abrasivo provoca uno scorrimento di materiale invece che un'eliminazione)



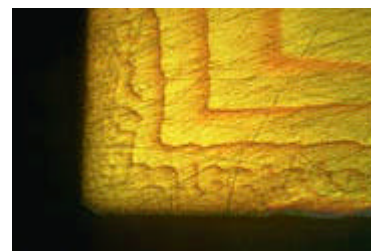
**Figura 5** le tracce della lappatura sono chiaramente visibili anche dopo la lucidatura Tantalio puro

**Ingrandimento 500X**



**Figura 6** pulitura dell'alluminio con diamante su disco duro: si vedono numerosi diamanti inclusi nel campione.

**Ingrandimento 500X**



**Figura 7** sovrapposizione di materiale su acciaio duttile.

**Ingrandimento 25X**

## **6. LA PULITURA**

Per eliminare eventuali materiali pertinenti agli abrasivi o ai panni che possono essere rimasti adesi al campione prima di passare alle altre operazioni è bene effettuare una pulitura ad ultrasuoni.

## **7. ATTACCHI**

Nella maggior parte dei casi un campione anche se ben lappato e lucidato, sottoposto ad analisi microscopica, non rivela la sua microstruttura. È necessario quindi per poter osservare caratteristiche quali la forma e le dimensioni dei grani, inclusioni, precipitati, orientazioni microstrutturali agire attraverso un processo di attacco sulla superficie del campione.

I processi di attacco possono essere di tipo ottico, fisico o chimico.

I reattivi usati per l'attacco chimico si dividono in :

- ≈ reattivi di contrasto ( agiscono sui piani cristallografici dei singoli grani)
- ≈ reattivi di selezione (agiscono preferenzialmente con alcune fasi presenti colorandole o asportandole)
- ≈ reattivi di granulazione (agiscono sul contorno dei grani)

Lo scopo dell'attacco chimico è quello di evidenziare i vari componenti della lega tramite la diversa colorazione della lega e il diverso grado di dissoluzione dei composti. Infatti dopo aver posto a contatto il reattivo chimico con la superficie lucida del campione i cristalli reagiranno con esso e la riflessione della luce avverrà secondo angoli diversi se si tratta di cristalli che hanno reagito o di cristalli che sono stati passivi quindi l'immagine che si osserva al microscopio sarà caratterizzata da diversi gradi di luminosità e diversa orientazione dei cristalli, inoltre l'azione dei reattivi è maggiore sui bordi dei cristalli che quindi vengono evidenziati. (Fig. 8)

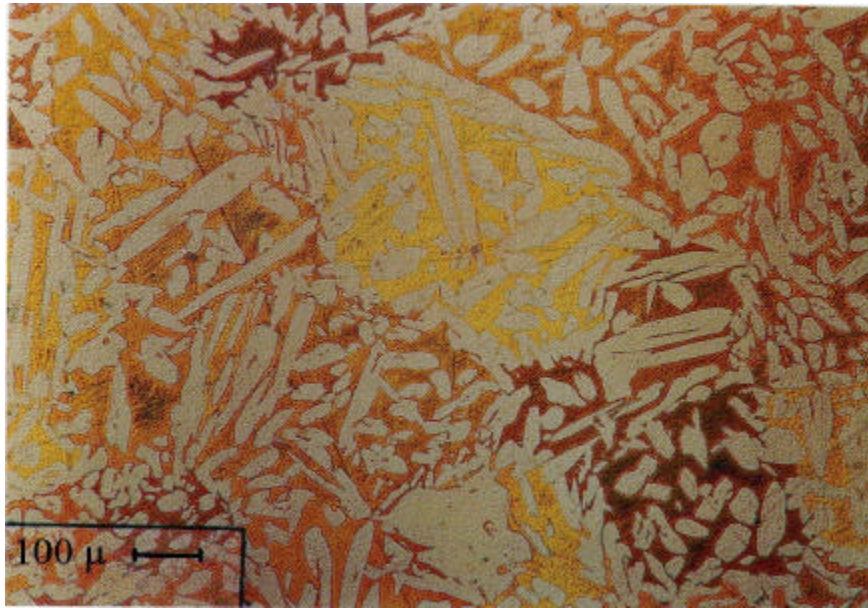


Figura 8, ottone attaccato con Klemm III che evidenzia la struttura bifasica della lega.

Prima di operare l'attacco è indispensabile un **lavaggio** con una soluzione altamente detergente allo scopo di sgrassare il campione.

L'attacco si può effettuare sia freddo che a caldo e può avvenire per immersione o più di frequente tramite il passaggio sulle superficie di una bacchetta di vetro precedentemente immersa nel reattivo.

Il reagente non deve penetrare per più di 1.5 ?m per evitare che componenti minoritari della lega possano venire asportati.

Una volta terminato l'attacco si interrompe l'azione del reagente passando il campione sotto un getto di acqua corrente e lo si asciuga con un getto di aria calda (asciugacapelli) o con un panno molto morbido, carta assorbente o cotone idrofilo.

I reagenti più comuni sono :

| NOME  | TEMPO DI APPLICAZIONE | IMPIEGO  |
|---|-----------------------|--|
| PICRAL<br>Acido picrico cristallizzato +<br>alcol etilico 95% | Tra 10 e 120 secondi  | Acciai (evidenzia i grani e<br>colora differenzialmente le fasi) |
| NITAL<br>Acido nitrico + alcol etilico<br>95%                 | Tra 10 e 120 secondi  | Acciai (colora diversamente la<br>ferrite e la martensite)       |
| ACQUA REGIA<br>GLICERINATA                                    | Si usa a caldo        | Acciai inossidabili e oro  |

|   |   |   |
|---|---|---|
| Acido nitrico + acido cloridrico<br>+ glicerina   |   |   |
| PICRATO SODICO<br>Acido picrico + soluzione<br>acquosa al 25% di idrossido di<br>sodio                  | 10-15 minuti a caldo                      | Acciai e ghise                                  |
| MIRAKAMI<br>Ferrocianuro di potassio +<br>idrossido di sodio + acqua<br>distillata                      | 10 – 15 minuti a caldo                    | Acciai ghise e oro                              |
| REATTIVO DI KELLER<br>Acido fluoridrico al 40% +<br>acido cloridrico + acido nitrico<br>+ acqua         | 10 – 25 secondi a temperatura<br>ambiente | Alluminio e leghe                               |
| ACIDO CLODRIDRICO 0.5 %   |   | Leghe di alluminio                              |
| COGNE<br>Acido acetico + acido picrico +<br>acido cloridrico + alcol etilico<br>95%                     | 10 – 120 secondi                          | Qualunque tipo di attacco                       |
| KALLING<br>Acido cloridrico+ cloruro<br>rameico + alcol etilico 95% +<br>acqua distillata               | Pochi secondi                             | Acciai al cromo                                 |
| PERCLORURO DI FERRO<br>Cloruro ferrico + acido<br>cloridrico + alcol etilico                            |   | Leghe del rame (evidenzia i<br>bordi dei grani) |
| KLEMM III<br>Pirosolfito di potassio + acqua<br>distillata + soluzione satura di<br>tiosolfato di sodio |   | Rame e leghe di rame                            |

## **Bibliografia**

Massimo Leoni, Elementi di metallurgia applicata al restauro delle opere d'arte. Corrosione e conservazione dei manufatti metallici, a cura di L. Dolcini, Opus Libri, Firenze 1985, pp128, € 20,66

Dispense delle lezioni del corso di Metallurgia dei materiali non ferrosi del prof. Diego Colombo dell'Università di Trento: <http://www.ing.unitn.it/~colombo/>

Le immagini sono tratte dal sito della società Struers : <http://www.struers.com>