



## Analisi di superfici metalliche con Agilent 4300 FTIR

### Introduzione

In numerosi processi industriali la superficie di metalli viene sottoposta a dei processi fisici e chimici che variano la composizione dello strato superficiale. In alcuni casi queste trasformazioni sono volute ma altre volte sono da considerarsi indesiderate. La necessità di caratterizzare le superfici, è di fondamentale importanza per garantire un corretto controllo del processo produttivo. La spettroscopia a infrarossi a trasformata di Fourier (FTIR) è una tecnica analitica molto apprezzata

nello studio dei materiali e, grazie all'elevata precisione e velocità, risulta una scelta di primo piano per la caratterizzazione a livello molecolare di un materiale. Il sistema 4300 FTIR Agilent è uno spettrofotometro FTIR portatile ad elevate prestazioni che consente di operare sul campo con la precisione e la qualità di uno strumento da banco. Dotato di un design ergonomico ultracompatto, è lo strumento perfetto per analizzare campioni di grandi dimensioni direttamente sul campo evitando laboriose operazioni preparative. Dotato di diverse tecnologie di campionamento facilmente

intercambiabili (ATR-D, ATR-Ge, Riflettanza esterna, Riflettanza Diffusa e Grazing Angle 82°) è lo strumento perfetto per molteplici applicazioni.

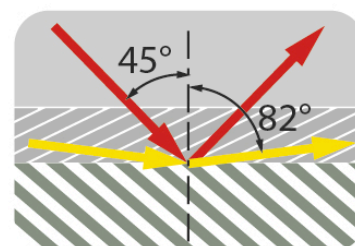


### Analisi dello spessore di ossido su fogli di Alluminio

I processi metallurgici riguardanti la brasatura collegano pezzi metallici tramite l'ausilio di un terzo metallo, detto d'apporto, evitando così di fondere i metalli di partenza. Il processo di brasatura si basa sull'intimo contatto tra i tre materiali ed è molto sensibile alla presenza di contaminanti superficiali presenti sui metalli da brasare. In molti casi superfici "sporche" influenzano in modo marcato le caratteristiche meccaniche del prodotto ottenuto rendendolo inadatto allo stampaggio o alla verniciatura.

Nel caso dell'alluminio in fogli, il contaminante superficiale più comune è il suo ossido,  $Al_2O_3$ , che forma degli strati con spessore inferiore al  $\mu m$  difficili da rimuovere. L'entità dello spessore segue un andamento crescente, ma non lineare, in funzione della temperatura e può variare da 4 nm (200°C) a 15 nm (500°C). Anche materiali mantenuti a temperatura più bassa possono sviluppare uno spessore di ossidi apprezzabile e creare difficoltà. L'ossido di alluminio presenta delle bande di assorbimento caratteristiche apprezzabili nell'infrarosso e, tramite l'accessorio Grazing Angle, è possibile analizzare strati anche così sottili.

Il Grazing Angle fa parte della famiglia degli accessori di riflettanza speculare e differisce solamente per l'angolo di incidenza che è molto vicino alla normale (82°) in modo da aumentare la lunghezza del cammino ottico all'interno del materiale.



L'ossido formato a basse temperature ( $T < 450^{\circ}\text{C}$ ) si trova nella forma amorfa e presenta un picco di assorbimento caratteristico a  $933\text{ cm}^{-1}$  riconducibile alla vibrazione molecolare di legame Al-O-Al, utile per la quantificazione dello spessore dello strato. Questa banda tende ad aumentare fino alla temperatura di  $450\text{-}500^{\circ}\text{C}$  dove invece si osserva l'aumento di una banda secondaria a  $733\text{ cm}^{-1}$  probabilmente dovuta ad un riarrangiamento morfologico<sup>1</sup>.

Nel caso preso in considerazione i campioni analizzati presentano solamente il picco di assorbimento a  $933\text{ cm}^{-1}$ .

Le misure sono effettuate senza operare nessun pretrattamento del campione, semplicemente appoggiando lo FTIR alla zona di campionamento di interesse. Nello spettro è possibile identificare il picco relativo all'ossido ( $933\text{ cm}^{-1}$ ) oltre che al gruppo di stretching C-H intorno ai  $2900\text{ cm}^{-1}$  riconducibile ad un olio lubrificante non opportunamente pulito.

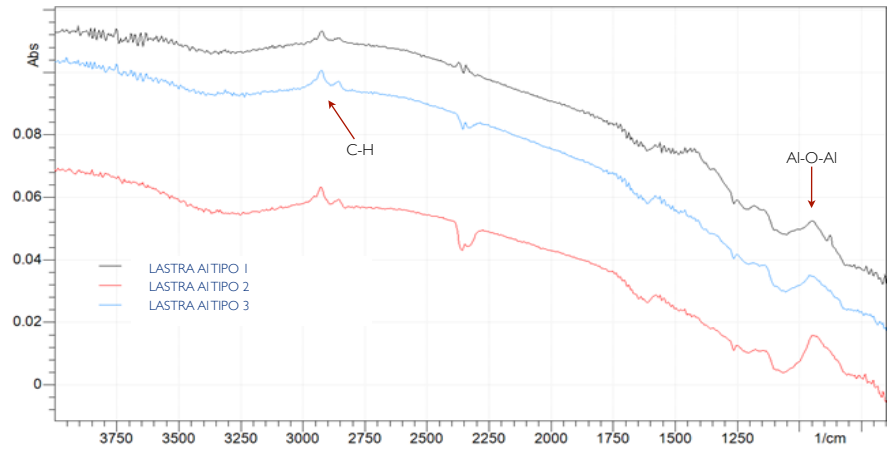


Figura 1 - Spettri FTIR Grazing Angle di fogli di alluminio

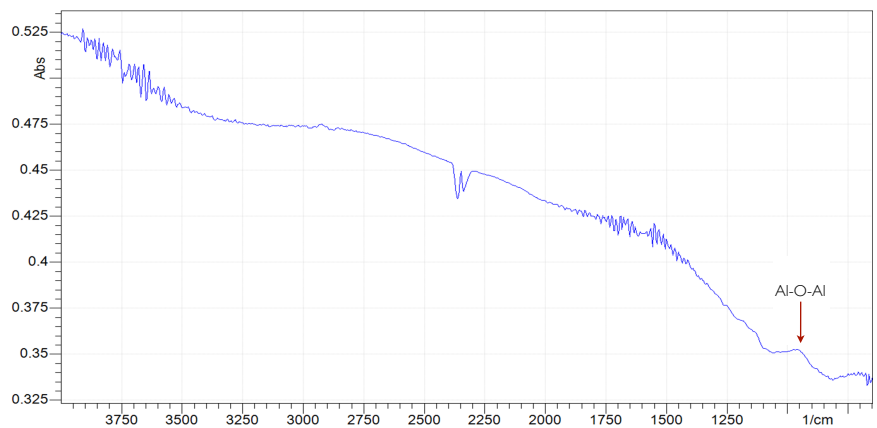
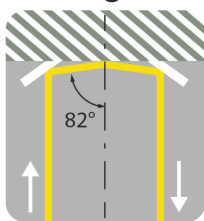


Figura 2 - Spettro FTIR Grazing Angle di un tubo di alluminio

### Grazing angle



Grazie alla geometria dell'accessorio Grazing Angle di Agilent è possibile effettuare la misura su superfici curve come quella di tubi senza l'ausilio di altri accessori.



I dati quantitativi ottenuti sono estrapolati tramite un metodo chemiometrico PLSI che correla l'intensità della banda di ossido rispetto la temperatura a cui bisognerebbe sottoporre un campione di Alluminio per ottenere lo strato di ossido corrispondente. Il dato ottenuto è quindi un dato di temperatura che consente di conoscere lo stato di ossidazione della superficie del materiale.

Questo modo di procedere è stato scelto per essere il più rapido da costruire anche se è possibile ottenere gli stessi risultati correlando lo spessore (in Å) ottenuto con una tecnica complementare come ad esempio l'XPS<sup>2</sup>.

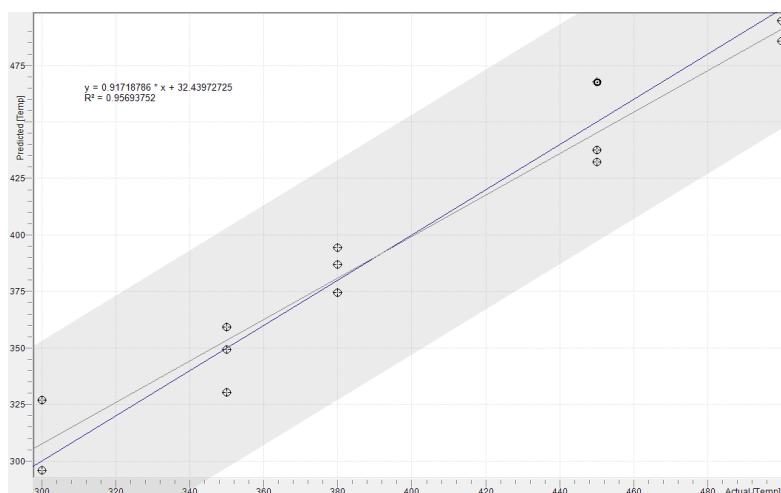


Figura 3 - Metodo chemiometrico PLSI correlante Assorbanza vs Temperatura

## Risultati

I dati indicano che le tre lastre presentano spessori di ossido ne molto marcati ne molto distanti tra loro (T 275°C) ma il campione LASTRA AI TIPO 2 presenta lo strato ossidativo più avanzato. Questo è in linea con il certificato di produzione del materiale che indica una temperatura impiegata per lavorarlo superiore rispetto gli altri due lotti.

I tubi di alluminio sono stati semplicemente appoggiati sull'interfaccia Grazing Angle e presentano lo strato di ossido a minore spessore tra tutti i campioni analizzati. Dallo spettro è possibile, inoltre, escludere la presenza di contaminanti organici.

LASTRA AI TIPO 1	
Numero prova	T/°C
1	315
2	264
3	267
4	238
5	272
6	263
7	282
8	271
9	256
10	254
T media/°C	268
STD/°C	20,3
%STD	7,57

LASTRA AI TIPO 2	
Numero prova	T/°C
1	285
2	278
3	269
4	235
5	287
6	296
7	298
8	296
9	289
10	301
11	299
12	301
13	283
T media/°C	286
STD/°C	18,1
%STD	6,34

LASTRA AI TIPO 3	
Numero prova	T/°C
1	287
2	267
3	262
4	276
5	256
6	272
7	289
8	280
9	275
10	275
T media/°C	274
STD/°C	10,3
%STD	3,76

TUBO ALLUMINIO	
Numero prova	T/°C
1	245
2	215
3	242
4	240
5	239
6	234
7	241
8	198
9	249
10	261
11	289
12	226
13	219
14	236
15	212
16	208
17	230
18	230
T media/°C	234
STD/°C	20,9
%STD	8,92



## Analisi dello stato di contaminazione di superfici metalliche prima della verniciatura

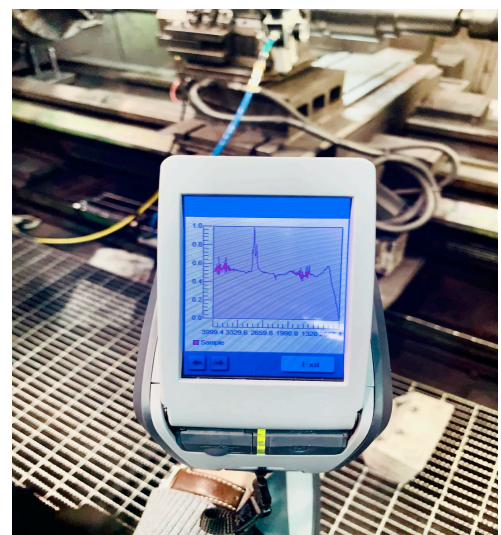
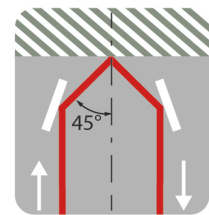
La verniciatura di materiali metallici è un'operazione di interesse più prettamente chimico che estetico. Questo perché, grazie alla vernice, la superficie del metallo viene isolata da contaminanti esterni che potrebbero corrompere la resistenza meccanica e l'inerzia chimica del materiale. È importante considerare che l'adesione della vernice sulla superficie metallica avviene correttamente solamente se il metallo risulta perfettamente pulito e privo di contaminanti quali residui di lubrificanti, inchiostri e materiale grossolano.

Nel caso preso in considerazione, la soluzione analitica messa a punto è stata quella di valutare lo stato di pulizia di un assile ferroviario prima della verniciatura e in seguito alla pulizia laser. La dimensione del campione e il suo peso hanno reso indispensabile l'impiego di uno FTIR portatile senza il quale sarebbe stato impossibile raggiungere il risultato atteso.

I principali contaminanti presenti sono di natura organica (oli, grassi, inchiostri, polvere) e la valutazione dell'intensità dello stretching C-H ( $3000\text{ cm}^{-1}$ ), riconducibile a idrocarburi residui, è stata identificata come discriminante tra materiale idoneo alla verniciatura o meno.

Per apprezzare in segnale infrarosso su una superficie lucida e speculare come quella di un assile, la riflettanza speculare risulta essere l'accessorio più indicato. La riflettanza speculare si basa sull'irraggiamento della superficie del campione con un angolo di  $45^\circ$  che viene raccolto allo stesso angolo. In questo modo è possibile analizzare strati anche molto sottili.

### Riflettanza esterna



Grazie alla geometria dell'accessorio External Reflectance di Agilent è possibile effettuare la misura su superfici curve come quella di tubi senza l'ausilio di altri accessori.

## Risultati

Dai dati acquisiti si può evidenziare che la pulizia laser eseguita su assili mediamente sporchi (bassi segnali di CH stretching anche prima del trattamento Laser) risulta essere molto efficace. Quando la quantità iniziale di oli e grassi risulta invece essere molto elevata, si osservano invece segnali della componente alifatica anche dopo il trattamento Laser e la formazione di nero fumo.

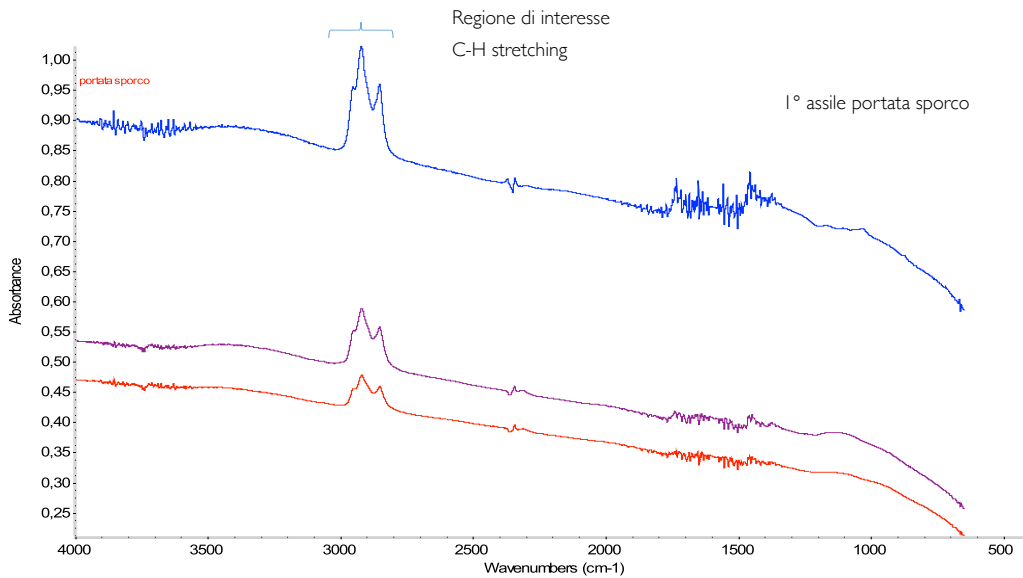


Figura 4 - Analisi in riflettanza speculare di un assile sporco prima del trattamento. L'analisi è stata eseguita in tre punti.

## Dopo pulizia Laser

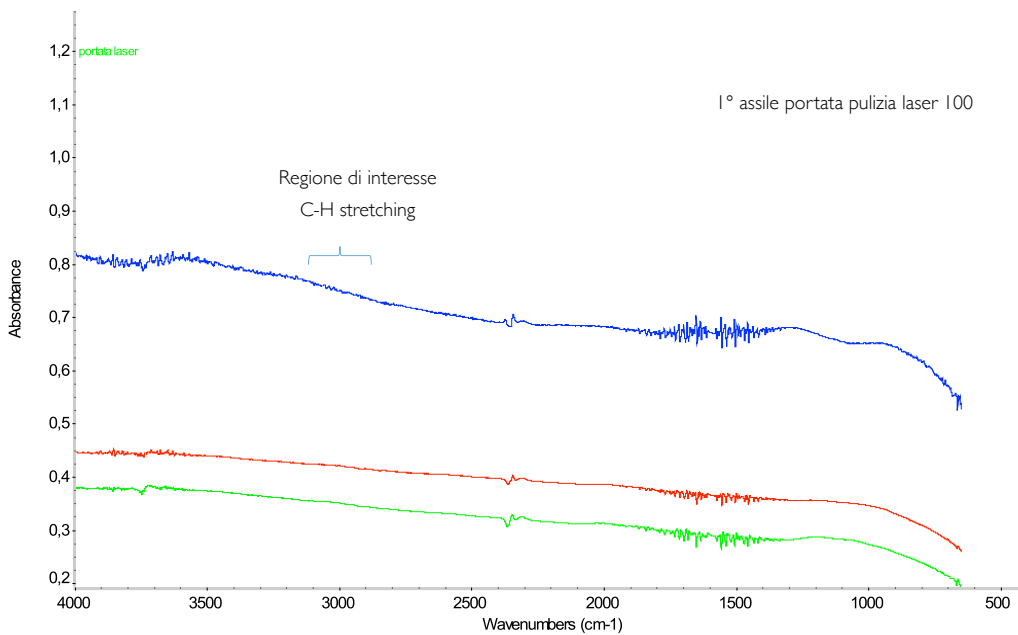


Figura 5 - Analisi dell'assile in seguito a pulizia laser nei medesimi punti di campionamento della Figura 4.

L'analisi della superficie risulta essere quindi fondamentale del processo di produzione dato che consente di identificare se la superficie dell'assile è idonea o no ad essere verniciata. Ad esempio, l'analisi dell'assile sottostante ha permesso di identificare tracce di contaminanti organici, anche dopo la pulizia, determinando lo scarto del pezzo non essendo idoneo alla verniciatura. Grazie all'Agilent 4300 FTIR è stato possibile svolgere questo controllo direttamente sul campo senza necessità di trattare preventivamente il campione.

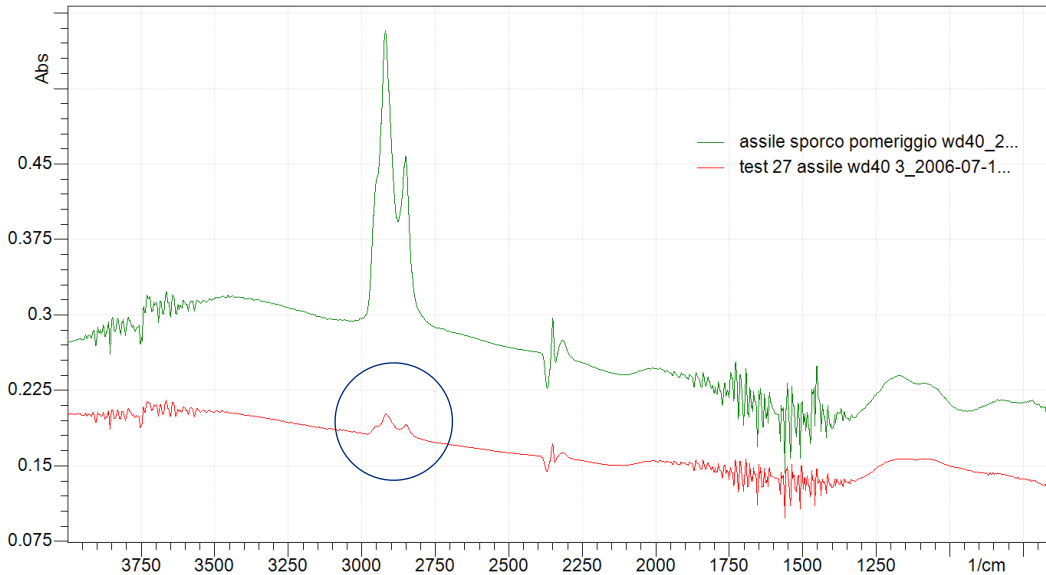


Figura 5 - Confronto del livello di pulizia di un assile molto sporco. È possibile notare traccia di contaminanti organici anche in seguito al processo di pulizia (particolare cerchiato in blu) che porta a scartare il pezzo non essendo idoneo alla verniciatura.

#### Autori

Dr. Federico Sacco - Material Market and Spectroscopy Specialist - SRA Instruments, Italia

Dr. Paolo Scardina - Spectroscopy Product Specialist Life Sciences and Applied Market Group - Agilent Technologies, Italia

#### Riferimenti

1 Koichi Nishikida and R.W. Hannah, "Kramers-Kronig Calculation of the Grazing Angle Reflection Spectrum of Barrier Oxide Layer on Aluminum," *Appl. Spectrosc.* 46, 999-1001 (1992)

2 Uçar, Özlem & Meşe, Ayten Ekin & Birbaşar, Onur & Dündar, Murat & Özdemir, Durmuş. (2017). Determination of Aluminum Oxide Thickness on the Annealed Surface of 8000 Series Aluminum Foil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. 10.1007/978-3-319-51541-0\_36.