

- [36] R. S. Schrebler Guzmán, J. R. Vilche and A. J. Arvia, "The potentiodynamic behaviour of iron in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, vol. 24, no. 4, pp. 395-403, 1979.
- [37] R. S. Schrebler Guzmán, J. R. Vilche and A. J. Arvia, "The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline aqueous solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 11, no. 5, pp. 551-559, 1981.
- [38] O. A. Albani, J. O. Zerbino, J. R. Vilche and A. J. Arvia, "A comparative electrochemical and ellipsometric study of iron electrodes in different alkaline electrolytes", *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 11, pp. 1403-1411, 1986.
- [39] J. T. Hinatsu, W. F. Graydon and F. R. Foulkes, "Voltammetric behaviour of iron in cement II: effect of sodium chloride and corrosion inhibitor additions", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 20, no. 5, pp. 841-847, 1990.
- [40] L. Freire, X. R. Nóvoa, M. F. Montemor and M. J. Carmizim, "Study of passive film formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, pp. 962-972, 2009.
- [41] M. F. Montemor, A. M. P. Simões and M. G. S. Ferreira, "Chloride-induced corrosion of reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques", *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, pp. 491-502, 2003.
- [42] S. Trasatti, "Oxygen Evolution", in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Vol.2, J. Garcke, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand and B. Scrosati, Eds., Amsterdam, Elsevier, 2009, pp. 49-55.
- [43] O. De Rincón, O. Pérez, E. Paredes, Y. Caldera, C. Urdaneta and I. Sandoval, "Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor", *Cement Concrete Composites*, vol. 24, pp. 869-881, 2002.
- [44] ACI Committee 212, "Chemical Admixtures for concrete", *ACI Material Journal*, vol. 86, no. 3, pp. 297-327, 1989.
- [45] C. Page, V. T. Ngala and M. M. Page, "Corrosion Inhibitors in Concrete repair system", *Magazine of Concrete Research*, vol. 52, no. 1, pp. 25-37, 2000.
- [46] C. Page, "Aspect of the performance of corrosion inhibitors applied to reinforced concrete", in *Proceedings of the ninth european symposium on corrosion inhibitors*, Ferrara, 2000.
- [47] P. Garcés, P. Saura, A. Méndez, E. Zornoza and C. Andrade, "Effect of nitrite in corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores of concrete in the propagation period", *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 498-509, 2008.
- [48] V. Ngala, C. Page and M. Page, "Corrosion Inhibitor system for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: calcium nitrite", *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 2073-2087, 2002.
- [49] M. Yamaguchi, H. Nishihara and K. Aramaki, "The inhibition of pit growth on a iron surface in a borate buffer solution containing chloride ion by inhibitors classified as soft bases in the HSAB principle", *Corrosion Science*, vol. 37, no. 4, pp. 571-585, 1995.
- [50] M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli and A. Brenna, "A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete", *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 2959-2968, 2009.
- [51] D. J. Kalota and D. C. Silverman, "Behavior of Aspartic Acid as a Corrosion Inhibitor for Steel", *Corrosion*, vol. 50, no. 2, pp. 138-145, 1994.

## Study of localized corrosion of steel reinforcement in inhibited Alkaline solutions

**Keywords:** Reinforced concrete - Localized corrosion - Critical chloride content - Inhibitor

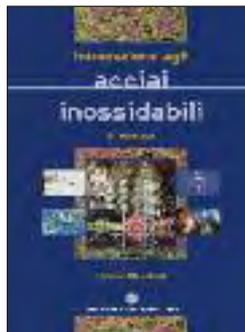
The paper is oriented to the study of chlorides corrosion of carbon steel in simulating alkaline concrete pore solutions. Cyclic voltammeteries (CV) were performed in order to evaluate the influence of pH, in the range of 12.6-13.8, on the inhibiting properties of nitrite and anions of two organic acid, lactate and aspartate, on localized corrosion initiation. The results confirm that the corrosion resistance of steel in solutions with the same pH of concrete is strictly dependent upon the chlorides-alkalinity ratio (Figures 6, 7). The inhibitors showed an additive contribute to alkalinity with different weight for the three substances considered during testing.

The CV tests were performed in aerated solutions at room temperature on disk specimens machined from a carbon steel bar, with an exposed surface of 0.67 cm<sup>2</sup>. Disk electrode (RDE) rotating at 2500 rpm was employed for reducing the effect of diffusion. The test was performed after conditioning of the working electrode at -1 V vs SCE for 60 s, re-equilibration for 15 s and two polarization cycles between -1.7 and + 1 V vs SCE at 50 mV / s scan rate.

Before test, the specimen was passivated in the test solution for 72 hours to grant the formation of a stable protective layer on the steel surface without chloride addition. The inhibitors were added into the passivation solution before the immersion of specimen, at different concentrations, 0.01, 0.1 and 1 M for sodium nitrite, 1 M for sodium lactate and 0.1 M for sodium aspartate. Two characteristic potentials related to pitting initiation susceptibility,  $E_{1,1st}$  and  $E_{1,2nd}$ , were derived by the first and the second CV cycle, respectively (Figures 1, 3, 4, 5). The results confirm that the critical threshold for localized corrosion initiation can be expressed as a function of a critical  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio; the probability of pitting initiation is low in the case of  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio lower than 0.6 (eqs. 1-4). The nitrite addition causes an increment in the critical  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio (Figure 8-10) that can be quantified by introducing an efficiency parameter  $f^*$  (eq. 9; Figure 13). This parameter defines the effectiveness of the inhibitor compared to alkalinity. It is about one for nitrite ions. Thus, nitrite ions show an inhibition of corrosion initiation similar to that of hydroxyl ions. For aspartate ions (Figure 11),  $f^*$  depends upon pH (Figures 14, 15); above 12.6, the higher the pH, the higher the  $f^*$  was noticed. At pH equal to 13.8, the aspartate showed a  $f^*$  value higher than nitrites at the same concentration.

Sodium lactate showed an almost nil  $f^*$  parameter, denoting a negligible inhibition on pit initiation (Figure 12). Thus, the positive effect observed during previous long-term tests on concrete specimens should be ascribed to an effect on the propagation phase rather than initiation of the localized corrosion.

# Le pubblicazioni



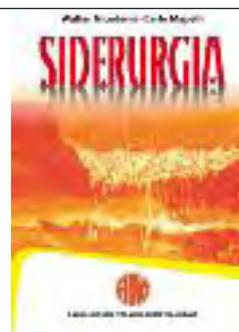
**INTRODUZIONE  
AGLI ACCIAI  
INOSSIDABILI**  
W. Nicodemi - II edizione  
Euro 37,00

**IL DIAGRAMMA  
DI STATO FE-C  
E LE CURVE TT**  
L. Matteoli - VI edizione  
Euro 21,00



**MANUALE  
DELLA DIFETTOLOGIA  
NEI GETTI  
PRESSOCOLATI**  
E. Gariboldi F. Bonollo  
P. Parona  
Euro 70,00

**SIDERURGIA**  
W. Nicodemi - C. Mapelli  
Euro 46,00



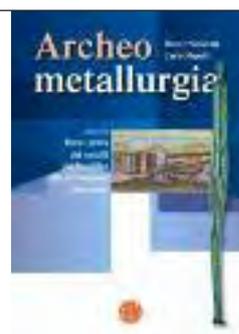
**TENACITÀ  
E RESISTENZA  
A FATICA DELLE LEGHE  
METALLICHE**  
R. Donnini, R. Montanari,  
M. Vedani  
Euro 35,00

**PROGETTUALITÀ E  
CORROSIONE**  
G. Salvago, M. Bestetti  
Euro 15,00



**CORROSIONE  
E PROTEZIONE  
DEI METALLI**  
F. Mazza, G. Bianchi  
III edizione  
Euro 34,00

**ARCHEOMETALLURGIA**  
W. Nicodemi - C. Mapelli  
Euro 27,00



**SOLIDIFICAZIONE**  
A cura di M. Baricco  
e R. Montanari  
Euro 30,00

**L'INCERTEZZA E IL  
CAOS NEI LABORATORI**  
G. Stella - F. Falcioni  
Euro 13,00



# Impieghi della tomografia computerizzata rX a fuoco variabile e della termografia attiva ad infrarossi in settori di interesse metallurgico

L. Bonaccorsi, F. Garescì, F. Giacobbe, F. Freni, F. Mantineo, R. Montanini, A. Sili

*La tomografia industriale a raggi X e la termografia attiva ad infrarossi sono tecniche per immagini molto promettenti per il controllo non distruttivo di manufatti industriali. Nel presente lavoro sono state effettuate indagini tomografiche e termografiche in campi di interesse per applicazioni metallurgiche, come lo studio della porosità di schiume metalliche e la ricerca di difetti in giunti saldati o in manufatti di forma complessa.*

*Le applicazioni sperimentali del metodo tomografico sono state condotte mediante una stazione computerizzata a raggi X, caratterizzata da diametro dello spot focale variabile nel range macro/microfocus e con tensione massima di accelerazione di 225 kV, che ha consentito di effettuare la ricostruzione 3D del volume del campione in osservazione e di ricavare immagini di sezioni in 2D. La possibilità di variare le dimensioni dello spot focale è utile per incrementare la risoluzione spaziale della regione di interesse, una volta che il difetto è stato individuato. Le indagini termografiche sono state effettuate utilizzando la tecnica "lock-in", previa eccitazione del componente con una sorgente acustica ad alta frequenza (15-25 kHz). Tale tecnica consente di ottenere un riscaldamento selettivo del difetto per effetto dei fenomeni dissipativi responsabili della conversione di energia meccanica in energia termica in corrispondenza della discontinuità interna.*

**Parole chiave:** Difettologia - Prove non distruttive - Acciaio - Ghisa - Alluminio e leghe

## INTRODUZIONE

L'uso di immagini è uno dei metodi più diretti per la visualizzazione e l'elaborazione di informazioni relative ad oggetti reali. La tomografia industriale rX e la termografia attiva ad infrarossi sono tecniche molto promettenti per il controllo non distruttivo di manufatti industriali.

Nel campo della metrologia dimensionale la tomografia industriale apre nuove prospettive per l'individuazione di difetti e la misura delle caratteristiche volumetriche di parti complesse, non altrimenti accessibili con i metodi tradizionali fondati sulla scansione ottica delle superfici o sull'impiego di macchine a misura di coordinate.

La tecnica tomografica rX è basata sulla scansione di un campione in rotazione attorno ad un asse con un fascio di raggi X e sull'acquisizione del fascio trasmesso. Un opportuno algoritmo matematico permette di ricostruire il volume dell'oggetto e di ottenere immagini tridimensionali e bidimensionali che possono essere visualizzate ed analizzate con metodi diversi.

La tomografia computerizzata (CT) restituisce in forma digitale il volume di parti anche non accessibili, consentendo di valutare la rispondenza di un dato manufatto con il disegno di progetto e/o di localizzare l'eventuale presenza di difetti ed anomalie. Naturalmente il tipo di materiale ha un ruolo fondamentale sulle possibilità di applicazione di tale tecnica e sui limiti imposti circa le dimensioni o gli spessori massimi dell'oggetto osservabile.

Attualmente è disponibile un'ampia gamma di apparati tomografici per applicazioni industriali che vanno da sistemi dotati di acceleratori lineari [1], in grado di attraversare pareti di acciaio con spessori fino a 300 mm, a sistemi ottici per lo studio di componenti microelettronici [2].

Grazie alla messa a punto di sistemi a raggi X con elevato potere risolutivo, la tomografia computerizzata trova largo impiego nel campo dei controlli non distruttivi [3] e nello studio di materiali porosi quali le schiume metalliche [4]. La CT rappresenta inoltre un valido sistema per sviluppi ed

**L. Bonaccorsi, F. Garescì, F. Freni, F. Mantineo,  
R. Montanini, A. Sili**

*Dipartimento Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali  
Università di Messina  
Contrada di Dio, 98166 Sant'Agata, Messina - Italy*

**F. Giacobbe**

*INAIL Settore Ricerca, Certificazione e Verifica -  
Dipartimento Territoriale di Messina*

applicazioni di reverse engineering [5].

Negli ultimi anni la termografia attiva ad infrarossi è stata riconosciuta come un valido strumento nel settore dei controlli non distruttivi per individuare cricche o altre tipologie di difetti in manufatti metallici o di altro materiale [6]. Le tecniche di termografia attiva [7] sfruttano il transitorio termico generato da una sorgente di stimolazione esterna allo scopo di rilevare le discontinuità interne presenti nel materiale; queste, infatti, perturbano il fronte termico indotto nel materiale, determinando una anomalia nella distribuzione superficiale di temperatura misurata dalla termocamera ad infrarossi [8].

In precedenti lavori sono state sperimentate applicazioni della CT [9] e sono state messe a punto tecniche di termografia attiva ad infrarossi per la determinazione di difetti sub-superficiali non individuabili attraverso i metodi convenzionali che utilizzano liquidi penetranti [10].

Nel presente lavoro sono riportati i risultati di indagini tomografiche e termografiche in settori di interesse metallurgico, come lo studio di materiali porosi quali le schiume metalliche e la ricerca di difetti in giunti saldati o in provini e componenti industriali di forma complessa.

## METODI SPERIMENTALI

### Osservazioni tomografiche

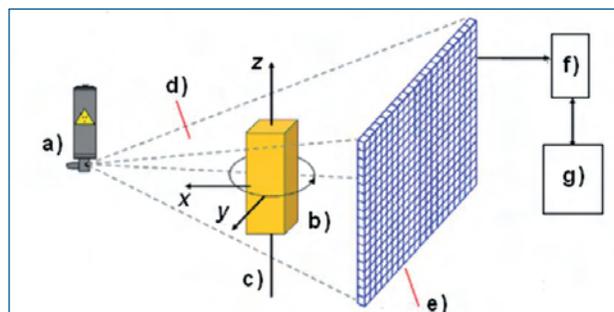
Alla base del metodo tomografico vi è l'acquisizione di segnali radiografici relativi a più sezioni di un oggetto e la ricostruzione digitale del suo volume. Il termine tomografia è quindi esplicativo del metodo, derivando dalle parole greche "tomos" (sezionare) e "graphein" (scrivere).

L'oggetto in esame è posto su un piatto in rotazione attorno ad un asse verticale, mentre sia la sorgente che il rivelatore dei raggi X trasmessi attraverso l'oggetto sono fissi (fig. 1).

L'intensità della radiazione trasmessa, che dipende dallo spessore e della densità del campione, è misurata da un detector (pannello piano). La proiezione di ciascun punto dell'oggetto nel piano, a seguito di una rotazione completa, costituisce il cosiddetto sinogramma (fig. 2).

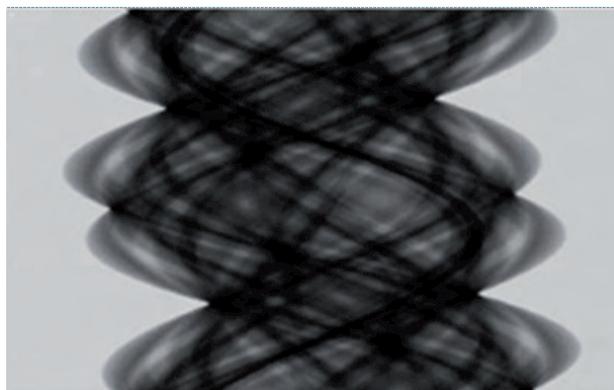
La successiva ricostruzione tridimensionale dell'oggetto viene effettuata attraverso algoritmi di calcolo [11], sviluppati a partire dai primi studi di J. Radon sui metodi matematici di ricostruzione di una funzione da dati relativi alle sue proiezioni [12]. L'oggetto in esame viene quindi restituito, grazie allo sviluppo di opportuni software, sotto forma di immagini delle sue sezioni o ricostruito in un modello tridimensionale in scala di grigi, detto tomogramma (Fig. 3). Il volume complessivo rappresentato dal tomogramma consiste in sotto-elementi di volume (voxels).

Al fine di ottenere un'accurata ricostruzione volumetrica dell'oggetto in esame, vi sono due condizioni da rispettare: a) durante tutta la rotazione l'oggetto deve rimanere all'interno del cono della radiazione; b) la geometria dell'oggetto deve essere tale da consentire, in relazione al materiale, la piena penetrazione dei raggi X durante tutta la rotazione. La prima condizione è correlata alla geometria di lavoro



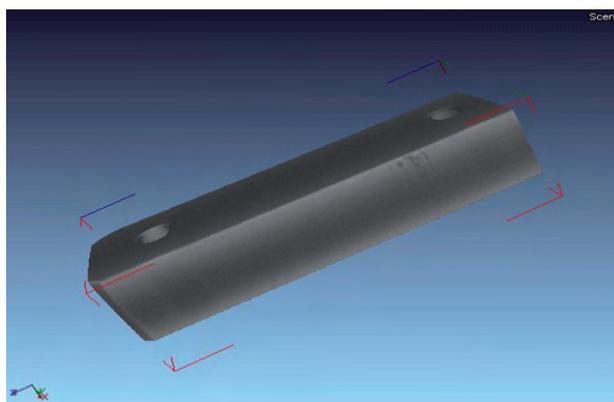
**Fig. 1 - Setup di un sistema tomografico: a) sorgente di raggi X, b) campione, c) asse di rotazione del campione, d) fascio conico della radiazione emessa, e) pannello rivelatore piano, f) dispositivo di acquisizione, g) dispositivo per la ricostruzione dell'immagine.**

*Fig. 1 - Setup of a tomographic system: a) X-ray source, b) sample, c) sample rotation axis, d) cone beam of the emitted radiation, e) flat panel detector, f) acquisition device, g) image reconstruction device.*



**Fig. 2 - Sinogramma.**

*Fig. 2 - Sinogram.*



**Fig. 3 - Tomogramma di una barretta in acciaio forata.**

*Fig. 3 - Tomogram of a drilled steel bar.*

(fig. 4), mentre la seconda dipende dal materiale in esame e dallo spessore dell'oggetto secondo la relazione:

$$(1) \quad I = I_0 e^{-\mu t}$$

Dove  $I$  è l'intensità della radiazione in uscita dall'oggetto,  $I_0$  l'intensità in ingresso,  $\mu$  il coefficiente di assorbimento, che dipende dallo spessore del materiale e dall'energia dei raggi X, e  $t$  lo spessore del materiale.

Dal punto di vista geometrico (fig. 4), il potere risolutivo ( $R_g$ ) di un sistema tomografico dipende dal diametro dello spot focale (DF) in corrispondenza della sorgente del cono di radiazione X e dalle distanze sorgente - detector (SD) e sorgente - oggetto (SO):

$$(2) \quad R_g = DF \cdot (SD - SO) / SO = DF \cdot (M - 1)$$

Avendo indicato con  $M = SD / SO$  il rapporto di ingrandimento.

Come mostrato dalla equazione 2, un alto potere risolutivo, cioè la possibilità di risolvere dettagli geometrici  $R_g$  di piccole dimensioni, si ottiene riducendo il diametro DF dello spot.

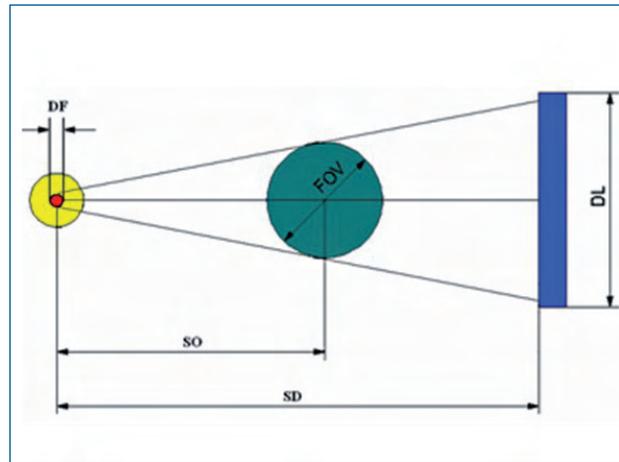
Nei sistemi nanofocus (DF < 1  $\mu\text{m}$ ) è possibile ottenere valori di  $R_g$  di qualche decimo di micron. Tuttavia, all'aumentare del potere risolutivo, si riducono fortemente le dimensioni dell'oggetto osservabile, come è riportato a grandi linee in figura 5.

La stazione tomografica rX, installata presso i laboratori del DIECII dell'Università di Messina (fig. 6), è costituita da una camera di misura schermata e da una postazione di lavoro computerizzata per effettuare le misure, il controllo e l'elaborazione software delle immagini in 2D e in 3D.

Il sistema di lavoro è a fuoco variabile nel campo di impiego microfocus - macrofocus (fig. 5), in quanto consente di variare il diametro dello spot focale da 250 a 800  $\mu\text{m}$ , al fine di privilegiare la risoluzione spaziale (tra 30 e 200  $\mu\text{m}$ ), la capacità di penetrazione in materiali ad elevato assorbimento (fino a 10 mm in caso di leghe ferrose) o le dimensioni dell'oggetto osservabile (diametro massimo 180 mm, altezza massima 250 mm).

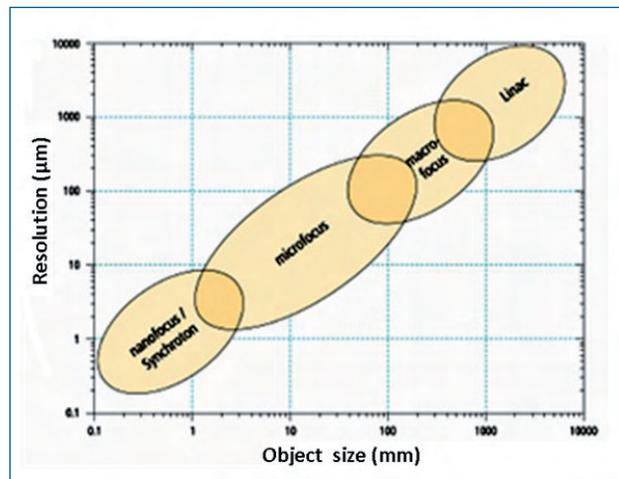
La generazione dei raggi X avviene con una tensione di accelerazione regolabile fino ad un massimo di 225 kV. Lo spettro del fascio emesso viene limitato, mediante filtri metallici (Al, Cu, Sn, Pb), in uno stretto intervallo di frequenza per evitare problemi connessi al rumore di fondo. Il fascio trasmesso attraverso il campione, posizionato all'interno della camera di misura (fig. 7), colpisce un rivelatore basato sulla proprietà che hanno alcuni cristalli di emettere fotoni di luce visibile in relazione all'intensità dei raggi X incidenti.

Sensori CCD convertono i fotoni in cariche elettriche, immagazzinate in un tempo detto di integrazione, e se necessario amplificate. Il rivelatore dei raggi X è costituito da un vettore bidimensionale di cristalli e sensori CCD, detto pannello piano. Il segnale elettrico, di tipo analogico, subisce una successiva conversione in digitale. Opportune correzioni software sono necessarie in quanto ciascun ele-



**Fig. 4 - Geometria di lavoro in un apparato tomografico.**

*Fig. 4 - Working geometry of a tomographic system.*



**Fig. 5 - Prestazioni dei sistemi tomografici: risoluzione e dimensione dell'oggetto misurabile.**

*Fig. 5 - Performance of tomographic systems: resolution and size of the object that can be measured.*



**Fig. 6 - Stazione tomografica rX.**

*Fig. 6 - Tomographic system.*

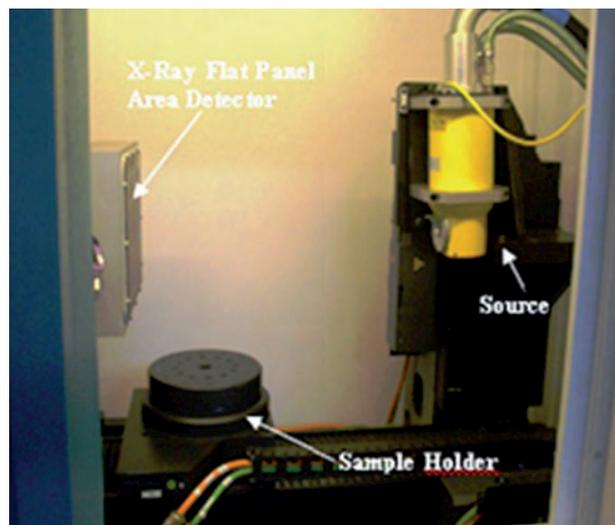
mento del rilevatore ha una sensibilità leggermente differente ed il segnale in uscita dal rilevatore non è in rapporto lineare con l'intensità del fascio trasmesso.

La scelta dei parametri operativi viene effettuata ottimizzando il tempo di scansione, la risoluzione spaziale ed il contrasto. Maggiori tempi di misura possono aumentare il contrasto e/o la risoluzione stessa, viceversa, basso contrasto con lo stesso tempo di scansione può aumentare la risoluzione.

L'incremento dell'energia dei raggi X consente una maggiore penetrazione nel materiale, ciò si traduce in una migliore risoluzione. Lo stesso effetto può essere ottenuto diminuendo lo spot focale, in quanto si ottiene, a parità di potenza, un incremento della densità di energia. Tuttavia la diminuzione dello spot focale riduce le dimensioni degli oggetti osservabili. Per il tomografo utilizzato la casa costruttrice ha fornito dei diagrammi tensione/corrente evidenziando delle aree di lavoro in cui è necessario operare in relazione ai diversi valori di focus.

### Misure termografiche

La termografia attiva ad infrarossi, come accennato nell'introduzione, si basa sulla misura radiometrica della distribuzione di temperatura generata sulla superficie dell'oggetto di prova a seguito del riscaldamento o raffreddamento prodotto da una sollecitazione termica, periodica o transitoria, esterna. Il termine "attiva" identifica un insieme di tecniche nelle quali, appunto, il riscaldamento e/o raffreddamento dell'oggetto di prova viene deliberatamente indotto attraverso una sorgente di eccitazione esterna. Tali tecniche si differenziano, quindi, da quelle cosiddette "passive", in cui l'equilibrio energetico non viene alterato intenzionalmente trasferendo energia termica al materiale. A differenza delle tecniche termografiche passive, la quali forniscono esclusivamente risultati di tipo qualitativo sulla presenza di un difetto, le tecniche attive consentono di ottenere, attraverso l'elaborazione delle immagini acquisite, anche risultati di tipo quantitativo sulla morfologia del difetto (defect shape extraction) e sulla sua localizzazione spaziale all'interno del materiale (defect depth detection). La stimolazione termica può essere ottenuta in diversi modi, ad esempio, mediante l'uso di lampade alogene, flash o getti d'aria riscaldata (metodi ottici) [10], oppure attraverso l'impiego di ultrasuoni (metodi acustici) [13]. Nella tecnica di eccitazione ad ultrasuoni, utilizzata nell'ambito di questo lavoro (fig. 8), un trasduttore piezoceramico accoppiato alla superficie dell'oggetto in esame genera onde acustiche (vibrazioni) ad alta frequenza che si propagano all'interno del materiale e sono convertite localmente in calore per effetto dei fenomeni dissipativi che hanno luogo in corrispondenza della discontinuità interna. Il difetto diventa quindi esso stesso una sorgente di calore, che viene rilevata radiometricamente dalla termocamera una volta propagatisi sulla superficie esterna. In contrasto con le tecniche di stimolazione ottiche, la tecnica di stimolazione ad ultrasuoni presenta il vantaggio di una maggiore selettività del difetto, che appare fortemente contrastato nell'immagine termica.



**Fig. 7 - Camera di misura.**

*Fig. 7 - Measurement chamber.*

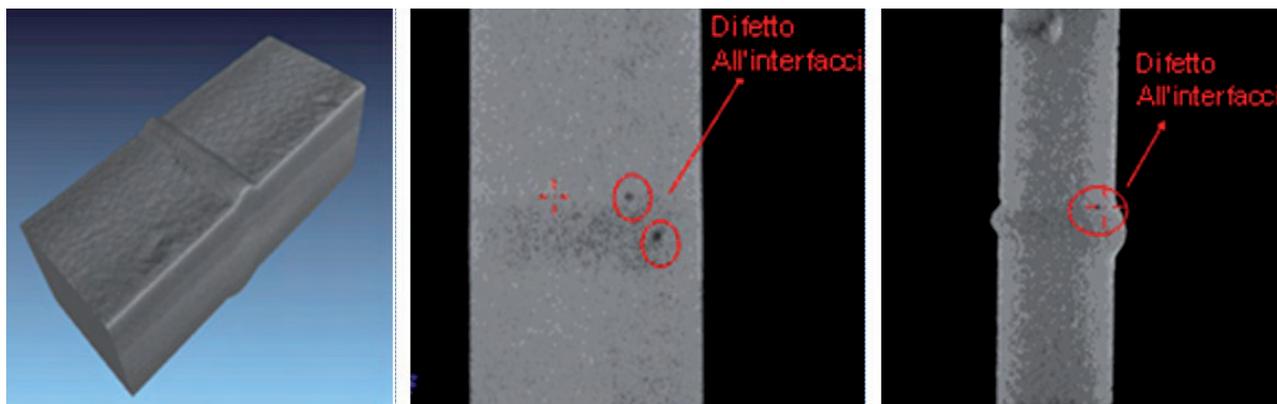


**Fig. 8 - Set up sperimentale utilizzato in laboratorio per le misure termografiche (termografia lock-in con eccitazione ad ultrasuoni).**

*Fig. 8 - Experimental set up test used for thermographic measurements (lock-in thermography with ultrasonic excitation).*

Il segnale di eccitazione è composto un'onda ultrasonora (segnale portante, con frequenza compresa tra 15 e 25 kHz) che viene modulata in ampiezza da un segnale a bassa frequenza (segnale di lock-in, con frequenza compresa tra 0.01 e 2 Hz). Il processo di modulazione periodica (lock-in) migliora sensibilmente la qualità delle immagini termiche e restituisce, attraverso l'elaborazione della sequenza di immagini nel dominio delle frequenze per mezzo di un'analisi di Fourier discreta, due sole immagini: quella di ampiezza e quella di fase.

Quest'ultima risulta relativamente insensibile alle disomogeneità superficiali ed alle variazioni di emissività, permettendo una migliore identificazione e caratterizzazione del difetto. In aggiunta, la variazione di fase è funzione della lunghezza di diffusione termica ( $\mu$ ), proporzionale alla profondità del difetto, che a sua volta dipende della frequenza di modulazione ( $f$ ) in base alla seguente relazione:



**Fig. 9 – Ricostruzione 3D e particolari di due sezioni di giunto saldato in cui sono presenti porosità.**

*Fig. 9 - 3D reconstruction and details of two sections of a welded joint with porosity.*

$$(3) \quad \mu = [\alpha / (\pi f)]^{1/2}$$

dove  $\alpha$  è la diffusività termica del materiale.

Un aspetto essenziale della tecnica lock-in è la corretta sincronizzazione temporale tra il segnale di eccitazione (lock-in) e quello di acquisizione mediante la termocamera. Nel setup sperimentale utilizzato, la sorgente di eccitazione è composta da un sonotrodo utilizzato per inviare il segnale ultrasonoro al pezzo in esame, alimentato da un generatore di ultrasuoni sincronizzato con la termocamera di acquisizione ed interfacciato con un amplificatore lock-in (fig. 8). L'acquisizione della radiazione emessa è effettuata mediante una termocamera ad alta risoluzione spaziale (640×512 pixel), dotata di focal plane array all'antimoniuro di indio. Il detettore opera nel campo spettrale MWIR (3 ÷ 5  $\mu\text{m}$ ) e presenta una risoluzione termica di circa 20 mK a temperatura ambiente. Il sistema di acquisizione dati è controllato da un personal computer che consente di variare il tempo di integrazione in un campo compreso tra 10  $\mu\text{s}$  e 5 ms, con frequenza di quadro fino a 100 Hz a piena risoluzione.

## RISULTATI SPERIMENTALI

### Rilievo di Difetti di Saldatura

I processi di saldatura per fusione danno luogo alla formazione di strutture di solidificazione nei giunti e di zone termicamente alterate nel metallo base, con conseguente deterioramento delle proprietà meccaniche. Particolarmente pericolosi ai fini dell'integrità strutturale in esercizio dei componenti saldati sono i macro e micro difetti geometrici, la cui eventuale presenza e posizione all'interno di un giunto è difficilmente prevedibile e rilevabile. La ricerca di difetti geometrici è di fondamentale importanza, in quanto spesso sono causa del cedimento strutturale del componente in condizioni di lavoro.

Un esempio applicativo della tomografia industriale è dato dalle immagini riportate in figura 9, relative ad un giunto ottenuto saldando di testa al fascio laser due lamiere d'acciaio al carbonio placcate per laminazione a

caldo con lega di Ni.

I difetti, al limite del potere risolutivo del sistema e non rilevabili con la tecnica termografica, si presentano con l'aspetto tipico delle porosità nei piani di sezione parallela e perpendicolare alla direzione di saldatura, sia all'interno del cordone che all'interfaccia tra la zona fusa e il metallo base. Nell'immagine d'insieme l'acciaio di base e la lega di placcatura sono distinguibili in quanto rappresentati con due diversi livelli di grigio.

### Studio di schiume metalliche

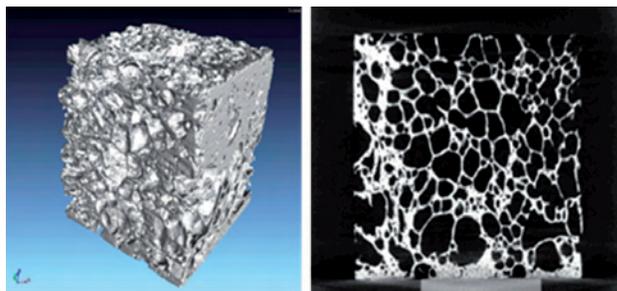
Nell'industria dei trasporti grande attenzione viene rivolta alla possibilità di realizzare componenti meccanici in grado di assorbire energia nei fenomeni d'impatto. Materiali altamente porosi come le schiume metalliche hanno trovato un crescente sviluppo per queste applicazioni poiché combinano le proprietà meccaniche e fisiche del metallo con le caratteristiche della struttura cellulare. Il comportamento a compressione delle schiume metalliche dipende strettamente dalla densità e dalle caratteristiche geometriche delle celle quali microstruttura, dimensioni forme e tipologie dei pori.

Numerosi studi hanno dimostrato che la struttura delle celle ha un effetto sostanziale sul comportamento a compressione in quanto, la quantità di energia assorbita, è direttamente correlata al modo con cui la struttura cellulare collassa.

Data la loro natura cellulare, la tecnica termografica non è applicabile allo studio delle schiume metalliche, mentre la tecnica tomografia risulta particolarmente utile per valutare forma e dimensioni delle celle.

In particolare, la tecnica tomografica consente di studiare l'evoluzione delle celle durante le fasi di compressione del materiale senza dover ricorrere al sezionamento dei campioni. In figura 10 è riportata la ricostruzione tridimensionale di un campione in schiuma metallica a celle chiuse e l'immagine di una sezione.

In particolare, al fine di garantire la sicurezza dei passeggeri in caso di urti, elementi tubolari in alluminio o in acciaio sono comunemente utilizzati come assorbitori di energia negli autoveicoli. Le schiume metalliche in alluminio o in



**Fig. 10 – Ricostruzione 3D e sezione di una schiuma in alluminio a celle chiuse.**

*Fig. 10 - 3D reconstruction and section of a closed-cell aluminum foam.*

lega di alluminio sono considerate un valido riempimento dei tubi per migliorarne il comportamento all'impatto. Come è noto, l'instaurarsi di un legame all'interfaccia tra la parete del tubo e la schiuma metallica incrementa l'energia assorbita durante la compressione.

La tomografia costituisce quindi un valido strumento di indagine per valutare lo stato delle interfacce senza ricorrere al sezionamento dei tubi. La figura 11 mostra alcune sezioni di un tubo in acciaio con parete sottile in cui sono evidenziati i problemi di aderenza tra la parete e la schiuma di riempimento.

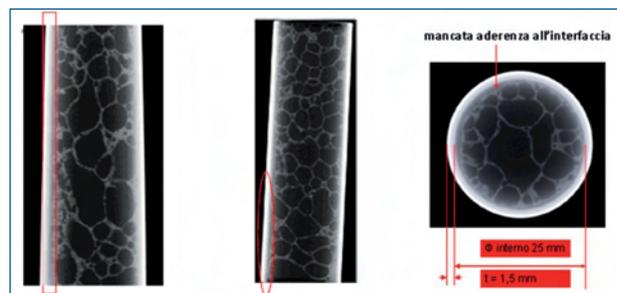
### **Ricerca di difetti in provini e componenti industriali**

Componenti industriali con geometria complessa possono essere prodotti per fusione in modo economico rispetto ad altre tecniche. Tuttavia, nel caso di metalli altamente reattivi e con elevato punto di fusione, la realizzazione di getti può comportare notevoli problemi quali incompletezza e formazione di cavità o di porosità interne, a causa della presenza di gas o della non completa penetrazione del metallo liquido nella forma.

Metodi di indagine come la termografia e la tomografia offrono la possibilità di effettuare in modo non distruttivo un'accurata indagine dimensionale del manufatto ed il rilievo di eventuali difetti. Nello specifico è stato considerato un collettore in ghisa per una turbina ad uso automobilistico, realizzato mediante fusione. In figura 12 si riporta un'immagine di fase di tale componente, ottenuta mediante la tecnica di termografia attiva ad ultrasuoni precedentemente descritta. Si osserva la presenza sulla superficie esterna di una zona più scura indicativa di un difetto all'interno del pezzo.

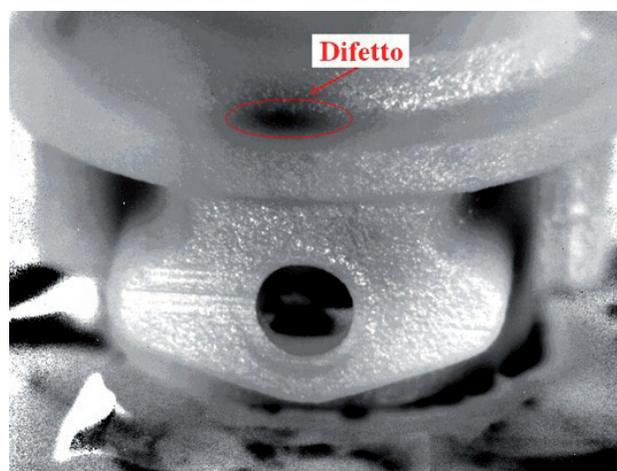
L'indagine termografica ha consentito di individuare in maniera accurata tale difetto. Per valutare la forma e le dimensioni del difetto, caratterizzato da una geometria irregolare, sono state effettuate sezioni tomografiche in corrispondenza di piani paralleli distanziati tra loro di 0.2 mm. In figura 13 sono mostrate cinque sezioni tomografiche in corrispondenza del difetto.

La presenza di difetti, come inclusioni di seconde fasi, può pregiudicare le proprietà di un componente meccanico. In figura 14, accanto all'immagine fotografica di un campione



**Fig. 11 – Sezioni di un tubo di acciaio riempito con schiuma in lega di alluminio. Le aree delimitate in rosso sono zone caratterizzate da un difetto di aderenza della schiuma.**

*Fig. 11 - Sections of a steel tube filled with an aluminum alloy foam. In the red marked areas there is a lack of adhesion between foam and tube wall.*



**Fig. 12 – Immagine termografica di un collettore per una turbina ad uso automobilistico (il cerchio in rosso evidenzia il difetto).**

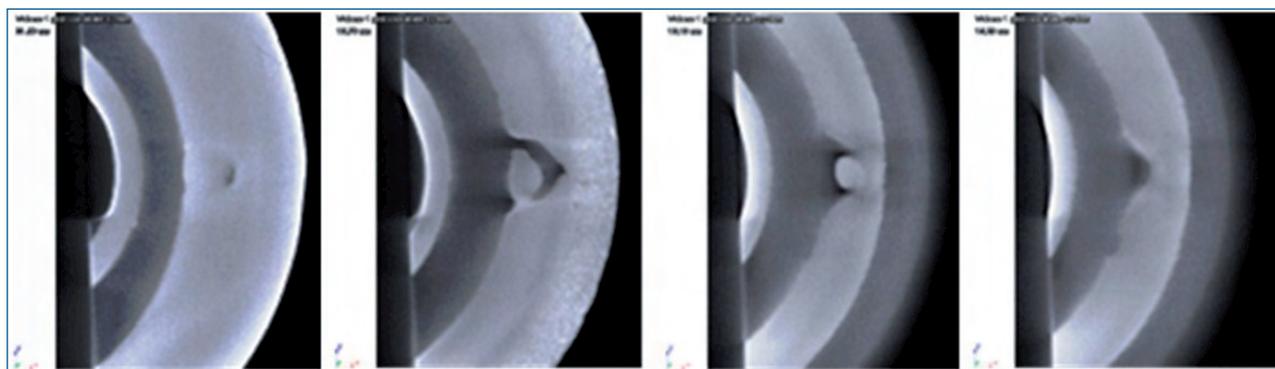
*Fig. 12 - Thermographic image of a collector for an automotive turbine (the red circle shows the defect).*

in ghisa per prova di trazione, si riportano a confronto i rilievi termografici e tomografici. Le due tecniche di indagine rivelano la presenza di numerosi difetti di piccole dimensioni. In particolare la tecnica tomografica consente di analizzare il difetto effettuando sezioni con piani longitudinali e trasversali evidenziandone sia la posizione spaziale che la morfologia (fig. 15).

### **CONCLUSIONI**

Tra i molteplici metodi per la visualizzazione e l'elaborazione di informazioni relative ad oggetti reali, l'uso di immagini risulta diretto e di facile applicazione, grazie allo sviluppo di tecniche quali la termografia attiva e la tomografia computerizzata.

Le indagini effettuate hanno evidenziato le potenzialità



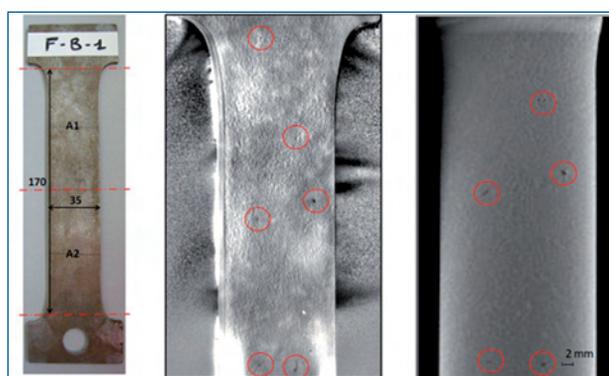
**Fig. 13 - Tomografia della sezione di un collettore per una turbina ad uso automobilistico in corrispondenza del difetto**

*Fig 13 - Tomographic sections of a collector for an automotive turbine in correspondence of the defect.*

delle due tecniche, mostrando interessanti prospettive nel settore della metrologia dimensionale e più in generale dei controlli non distruttivi.

La termografia attiva ad infrarossi è un metodo per immagini in grado di evidenziare in forma quantitativa la presenza di difetti sub-superficiali in oggetti metallici, con alcune limitazioni legate alla eventuale natura cellulare del materiale o alle dimensioni ed alla posizione del difetto.

In particolare l'impiego di un tomografo con diametro dello spot focale variabile ha permesso di ottimizzare la risoluzione spaziale e la profondità di penetrazione, in relazione alle dimensioni dell'oggetto in esame e a seconda delle caratteristiche di assorbimento dei raggi X da parte del materiale. La tomografia computerizzata rappresenta un ottimo strumento per la risoluzione di numerosi problemi in ambito industriale e in settori applicativi di interesse per la metallurgia, in quanto fornisce un'immagine 3D sufficientemente completa delle strutture interne non accessibili di un manufatto, operando come un metodo non distruttivo ed offrendo la possibilità di effettuare valutazioni quantitative accurate.

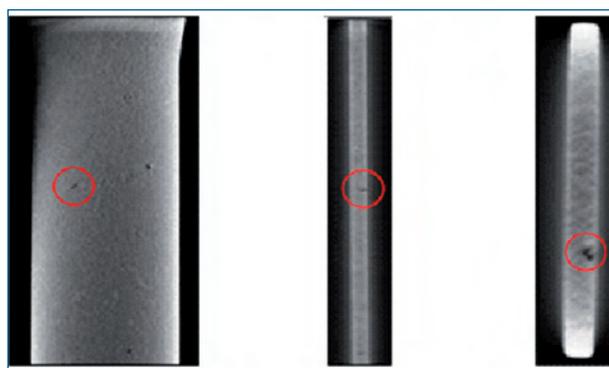


**Fig. 14 - Difetti in un provino di ghisa, da sinistra a destra: immagine fotografica, immagine termografica, sezione tomografica.**

*Fig. 14 - Defects in a cast iron sample for tensile test, from left to right: sample photographic image, thermographic image, tomographic section.*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Miceli, R. Flish, R. Thierry, J. Hofmann, 13° Congresso AIPnD Paper 34, Roma, 15-17 ottobre 2009
- [2] A.V. Fadeev, K.V. Rudenko, V.F. Lukichev and A.A. Orlikovskii: Russian Microelectronics, Vol. 38 No. 2 (2009), p. 95
- [3] J. Luebbeheuesen, 13° Congresso AIPnD Paper 23, Roma, 15-17 ottobre 2009
- [4] M. Suzuki, T. Shinmura, K. Imura and M. Hirota: Advanced Powder Technology Vol. 19 (2008), p. 183
- [5] A. Flish, J. Wirth, R. Zanini, M. Breitenstein, A. Rudin, F. Wendt, F. Mních, R. Golz: DGZIP-Proceedings BB 67-CD Paper 8, Berlin 15-17 March 199911
- [6] C. Meola and G.M. Carlomagno, "Recent advances in the use of infrared thermography", Meas. Sci. Technol., 15 (2004), pp. R27-R58
- [7] X.V. Maldague: Theory and practice of infrared technology for nondestructive testing, Wiley & Sons Inc, New York, 2001.
- [8] R. Montanini, "Quantitative determination of subsurface defects in a reference specimen made of Plexiglas by means of lock-in and pulse phase infrared thermography", Infrared Physics & Technology, Vol. 53, (2010) pp 363-371
- [9] C. Borsellino, V. Crupi, G. Epasto, F. Garesci, F. Giacobbe, E. Guglielmino, F. Mantineo, R. Montanini, A. Sili, "Impieghi della tomografia industriale a fuoco variabile in vari settori dell'ingegneria



**Fig. 15 - Individuazione del difetto in un provino in ghisa attraverso sezioni tomografiche effettuate su tre diverse viste.**

*Fig. 15 - Defects analysis in a cast iron sample through tomographic sections carried out at three different views.*

- meccanica", Atti del 1° Congresso del Coordinamento della Meccanica Italiana, Palermo 20-22 giugno 2010
- [10] F. Freni, F. Giacobbe, S. Missori, R. Montanini, A. Sili, "Messa a punto di tecniche termografiche per il rilievo di difetti di fusione in getti di titanio commercialmente puro", *La Metallurgia Italiana*, n. 11-12, nov.-dic. 2011, pp. 23-29
- [11] G. T. Herman: *Fundamentals of Computerized Tomography: Image Reconstruction from Projections* (2nd ed.), Springer (2009)
- [12] S. R. Deans: *The Radon Transform and Some of Its Applications*, New York: John Wiley & Sons (1983)
- [13] R. Montanini, F. Freni, "Correlation between vibrational mode shapes and viscoelastic heat generation in vibrothermography", *NDT & E Int.*, 58 (2013), pp. 43-48

## Applications in metallurgy of X-ray computed tomography with variable focal spot-size and infrared thermography

**Keywords:** Damage analysis - Non destructive testing - Steel - Cast iron - Aluminum and alloys.

Industrial X-ray tomography and active infrared thermography are very promising imaging techniques. Computed tomography (CT) is performed scanning samples through a X-ray beam (fig. 1); after the acquisition of the transmitted radiation (fig. 2), a suitable mathematical algorithm returns the scanned volume in digital form (fig. 3). Currently there is a wide range of CT equipments for industrial applications, ranging from linear accelerators [1], that cross steel walls with thicknesses up to 300 mm, to optical systems for the study of microelectronic components [2]. CT is used in the field of non destructive testing [3], to study porous materials such as metal foams [4] and in applications of reverse engineering [5]. Active infrared thermography, recognized as a valuable tool to identify cracks and other types [6], is based on the thermal transient generated by an external source [7]: defects and discontinuities modify the thermal flux induced inside the material, causing anomalies in the surface distribution of temperatures that are measured by an infrared camera [8]. In previous works CT [9] and active infrared thermography [10] applications have been experimented. This paper reports results of the two techniques in areas of interest for metallurgy.

The working geometry of a tomographic system is showed in fig. 4. The three-dimensional return of the object is obtained through algorithms [11] developed from the early studies of J. Radon [12].

The observable object size decreases strongly with the increasing of the resolving power, as outlined in figure 5. The tomographic system utilized (figures 6 and 7) works at an acceleration voltage up to a maximum of 225 kV, in the range microfocus-macrofocus, changing the spot size from 250 to 800  $\mu\text{m}$ , in order to give priority to spatial resolution (between 30 and 200  $\mu\text{m}$ ), penetration capacity in materials with high absorption (up to 10 mm in the case of ferrous alloys) or object under examination size (diameter 180 mm, height 250 mm).

Active infrared thermography performs radiometric measurements of the temperature distribution generated by halogen lamps, flash or jets of heated air (optical methods) [10], or ultrasounds (acoustic methods) [13]. In the ultrasonic technique experimented in this work (fig. 8), a piezo-ceramic transducer, coupled to the surface of the object under examination, generates acoustic waves (vibrations) at high frequency, that are locally converted into heat by dissipative phenomena at internal discontinuities. The excitation signal consists of an ultrasonic wave (carrier signal, with a frequency ranging between 15 and 25 kHz), modulated in amplitude by a low frequency signal (signal of lock-in, with a frequency between 0.01 and 2 Hz). The correct time synchronization between the excitation and the acquire signal is an essential aspect of the lock-in technology. The emitted radiation acquisition is performed by means of an infrared camera with high spatial resolution (640  $\times$  512 pixels), equipped with a focal plane array of indium antimonide. The detector operates in the spectral range MWIR (3 to 5  $\mu\text{m}$ ) and has a temperature resolution of about 20 mK at room temperature. The data acquisition system works at an integration time in the range between 10 ms and 5 ms, with a frame frequency up to 100 Hz at full resolution.

The images in figure 9 give an application example of CT: they show a joint, butt welded by laser beam, between two carbon steel plates clad by hot rolling with a Ni alloy. The defects, at the resolving power limit of the system and not detectable with thermographic technique, have the typical aspect of porosity.

Due to their cellular nature, thermographic technique is not applicable to the study of metal foams, while CT is particularly useful to evaluate shape and size of cells. Figure 10 shows the three-dimensional reconstruction of an aluminum alloy foam with closed cells and the image of a section. The study of cells evolution during compression can be performed by tomography without having to cut samples. Figure 11 shows some sections of a steel tube filled with an aluminum alloy foam: adhesion problems between wall and foam filler are highlighted.

Thermography and tomography offer the possibility to perform dimensional investigation of industrial products and defects monitoring. Specifically, it was considered a cast iron collector for an automotive turbine produced by casting. Figure 12 shows a phase image of this component obtained by the ultrasonic active thermography: the presence of a darker area is indicative of an internal defect. To assess shape and size of the defect, tomographic sections at parallel planes spaced apart by 0.2 mm are considered (fig. 13).

In Figure 14, close to the photographic image of a cast iron sample for tensile test, thermographic and tomographic surveys are reported for comparison. The two techniques show defects of small sizes. In particular, CT allows to analyze defects by means of longitudinal and transverse sections and identify both spatial position and morphology (figs. 14 and 15).

# Caratterizzazione qualitativa di antiche spade giapponesi attraverso imaging neutronico risolto in energia

F. Salvemini, F. Grazi, S. Peetermans, F. Civita, R. Franci, S. Hartmann, E. Lehmann, M. Zoppi

*La spada giapponese (Katana) è generalmente riconosciuta, nell'ambiente dei beni culturali, come uno degli oggetti più interessanti non solo dal punto di vista stilistico, ma anche per le strabilianti caratteristiche meccaniche. Nel lavoro che segue, sono presentati i risultati delle indagini realizzate, in modo totalmente non-invasivo, su cinque spezzoni di spada giapponese. Le lame, appartenenti ai periodi Koto (987-1596) e Shinto (1596-1781), sono state analizzate attraverso imaging neutronico sia in fascio policromatico sia risolto in energia. La ricostruzione dei volumi e delle slices tomografiche, effettuata a partire dai dati ottenuti dalle proiezioni bidimensionali, ha permesso di identificare la distribuzione delle fasi e le caratteristiche distintive che sono correlate alle tecniche di forgiatura proprie delle differenti scuole e tradizioni sviluppatesi in Giappone.*

**Parole chiave:** Storia - Metallurgia - Caratterizzazione materiali - Materiali compositi

## INTRODUZIONE

Lo studio delle antiche tecniche di forgiatura e della loro evoluzione storica, rappresenta una delle tematiche di maggiore interesse nell'ambito delle ricerche condotte sugli antichi metodi di produzione delle spade giapponesi.

Finora le attività di ricerca sono state principalmente condotte adoperando tecniche puntuali di superficie, come per esempio la metallografia [1-3]. Recenti studi hanno ampiamente dimostrato che tale approccio può essere integrato adottando metodologie d'indagine che, sfruttando i neutroni termici, consentono di caratterizzare, in modo completamente non-invasivo, l'intero volume tridimensionale dei manufatti metallici [4-7].

Infatti, i neutroni rappresentano lo strumento ideale per sondare le proprietà microscopiche (a livello atomico) della maggior parte dei materiali densi [8,9] grazie al loro alto potere di penetrazione.

Per i campioni metallici, in particolare, le tecniche neutro-

niche sono applicate per determinare, qualitativamente e quantitativamente, la presenza di fasi, così come la distribuzione di tessiture ed eventuali tensioni residue. Da questo ventaglio di dati è possibile desumere informazioni, non solo sullo stato di conservazione del manufatto, ma anche sulle procedure di raffinamento e sulle lavorazioni applicate al materiale, identificando caratteristiche distintive ad esse connesse [10].

Le spade giapponesi, oggetto del presente studio, sono storicamente classificate in quattro periodi [11,12]:

1. *Koto* (Vecchia Spada): A.D. 987-1596
2. *Shinto* (Nuova Spada): A.D. 1596-1781
3. *Shinshinto* (Nuova Nuova Spada): A.D. 1781-1876
4. *Gendaito* (Moderna Spada): A.D. 1876-oggi

L'età Koto è ulteriormente suddivisa in cinque scuole (*Gokaden*). Queste derivano dall'evoluzione di repliche locali delle spade cinesi, dritte e a doppio taglio, da cui si passò alle lame curve a taglio singolo. Ogni tradizione, da cui si svilupparono le diverse scuole che, dalle province di origine si diffusero nel resto del paese, adottò procedure di raffinamento, lavorazione e trattamenti di finitura propri. Le province di origine erano centri di potere, oppure semplicemente aree geografiche ricche in miniere di ferro, dove le scuole di differenti tradizioni potevano esistere e prosperare.

Il periodo *Shinto* fu caratterizzato dall'unificazione e dal controllo *shogunale* dei processi di forgiatura delle armi: la separazione tra le varie tradizioni lentamente si dissolse, rimanendo solo come una sorta di diversificazione meramente stilistica, senza alcuna connessione reale al processo di lavorazione [12].

Le analisi presentate in questo lavoro riguardano cinque

### Filomena Salvemini, Francesco Grazi, Marco Zoppi

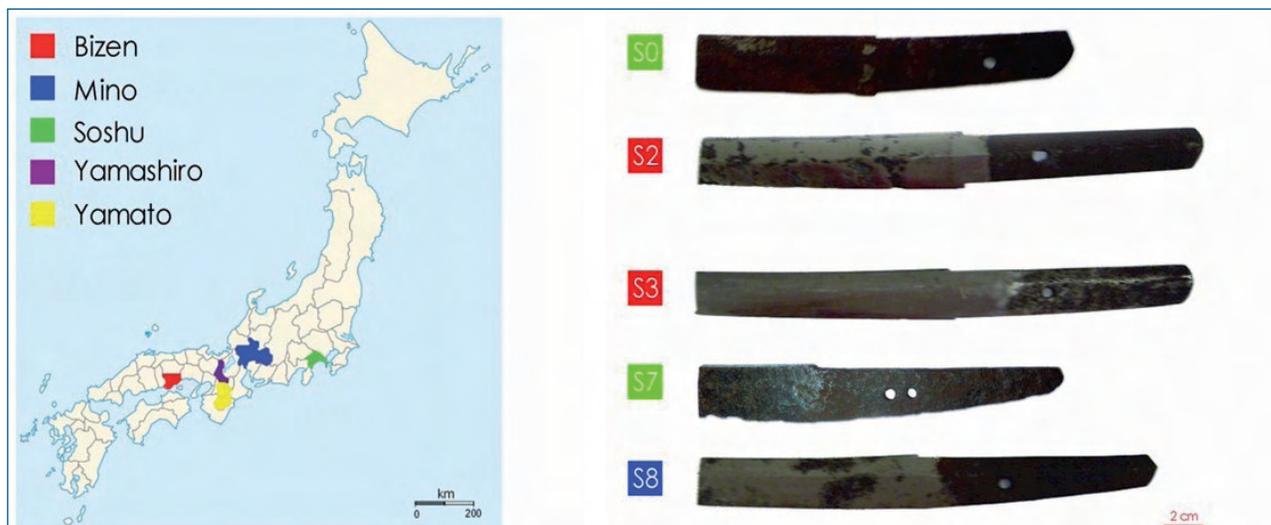
Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto dei Sistemi Complessi, Sesto Fiorentino (FI) - Italia  
(contact: [floriana.salvemini@fi.isc.cnr.it](mailto:floriana.salvemini@fi.isc.cnr.it))

### Steven Peetermans, Stefan Hartmann, Eberhard Lehmann

Paul Scherrer Institut, SINQ Neutron Source  
Villigen - Svizzera

### Francesco Civita, Riccardo Franci

Museo Stibbert, Firenze (FI) - Italia



**Fig. 1 - Mappa del Giappone (l'isola principale è Honshu) in cui sono riportate le province originarie delle cinque tradizioni del periodo Koto (sinistra), e una foto dei cinque frammenti di spada (destra).**

Fig. 1- Map of Japan (Honshu is the main island) showing the location of the provinces where the five Koto age sword-making traditions were originated (left) and a picture of the five blade fragments (right).

frammenti di antiche spade. Ognuna di esse è troncata a circa 10-20 cm dal codolo. Questi frammenti sono stati precedentemente analizzati utilizzando la diffrazione neutronica in tempo di volo [5]. Tutti sono stati attribuiti, grazie allo studio delle firme (attribuzione sicura) o, in assenza di firma, attraverso l'analisi stilistica da parte dagli esperti del Museo Stibbert (attribuzione ipotetica): quattro risultano appartenere al periodo *Koto*, uno al periodo *Shinto*. La traslitterazione delle firme, così come la sua traduzione e attribuzione è riportata qui di seguito (Sx identifica il campione):

**S0** Mumei (firma assente)  
Soshu-Kotō

**S2** BIZEN no KUNI no JŪ OSAFUNE SHICHIBEI no JŌ SUKESADA/ KAMBUN SANNEN HACHIGATSU KICHINICHI Shichibeinojō Sukesada abitante di Osafune nella provincia di Bizen/ un giorno fortunato nell'ottavo mese del terzo anno di Kambun  
Bizen (Okayama), 1663-*Shintō*

**S3** BISHŪ OSAFUNE SUKESADA  
Sukesada da Osafune nella provincia di Bizen,  
Bizen (Okayama), metà del XVI secolo, *Bizen -Kotō*

**S7** Mumei (firma assente)  
Soshu-Kotō

**S8** NOSHŪ no JŪ KANESADA  
Kanesada abitante della provincia di Mino  
Mino (Gifu), prima metà del XVI secolo, *Mino-Kotō*

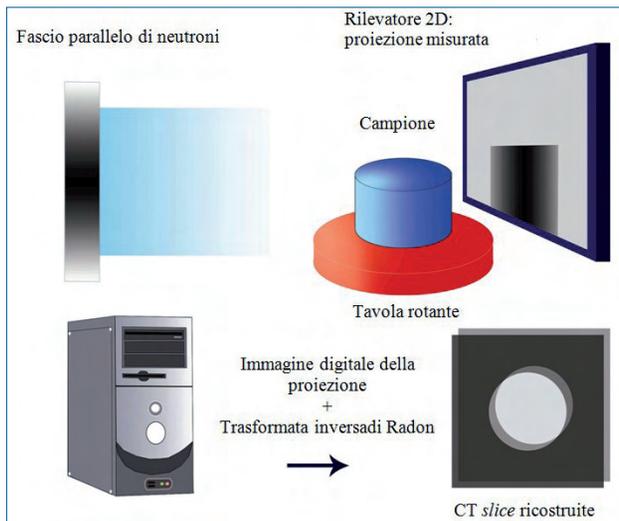
Le quattro spade dell'età *Koto* (S0, S3, S7, S8) appartengono a tre scuole diverse, tra le cinque esistenti, mentre la *Shinto* (S2) è stata prodotta, diversi anni più tardi, della stessa famiglia di maestri spadai della S3. Questi dettagli sono di grande importanza per l'analisi dei dati. Una foto dei frammenti delle lame è riportata in Fig. 1.

## SET-UP SPERIMENTALE

Lo studio di *imaging* neutronico è stato condotto usando la *beamline* ICON che raccoglie il fascio di neutroni freddi provenienti dal moderatore a D<sub>2</sub> liquido, installato presso la sorgente di neutroni a spallazione SINQ in Svizzera [13]. Utilizzando la tecnica standard, ovvero combinando le varie immagini ottenute ruotando il campione nel fascio neutronico, la ricostruzione tomografica fornisce immagini di fette (*slices*) dell'oggetto, a partire dai dati ottenuti in trasmissione. Il metodo può essere facilmente applicato a campioni di metallo, utilizzando neutroni termici e freddi, i quali vengono rivelati per mezzo di un apposito scintillatore. Al fine di ricostruire la mappa tridimensionale del volume del campione, le proiezioni parallele bidimensionali che vengono acquisite durante la rotazione dell'oggetto attorno al suo asse verticale, devono coprire un intervallo di almeno 180°. (Fig. 2)

Dopo aver corretto le immagini grezze per i vari effetti strumentali (esposizione, *flatfield*, *spot filtering*, riposizionamento dell'asse di rotazione, etc.), le *slices* tomografiche vengono ricostruite utilizzando la trasformata inversa di Radon (*filtered back-projection*). Infine, tutte le *slices* sono raccolte in un *image stack* che rappresenta il volume di dati tridimensionali prodotto dalle proprietà di attenuazione neutronica del campione. Al termine del processo, le parti costituenti l'oggetto, con caratteristiche diverse di attenuazione (e diffusione) dei neutroni, possono essere visualizzate utilizzando un apposito software di *rendering* 3D [10,14].

I cinque frammenti di lame giapponesi sopra descritti sono stati inizialmente caratterizzati attraverso misure tomografiche in fascio policromatico. I parametri rilevanti per il *set-up* strumentale sono riportati in tab. 1. Durante le misure, i campioni sono stati avvolti in fogli di alluminio



**Fig. 2 - Set-up sperimentale per imaging neutronico:** un fascio parallelo di neutroni interagisce con il campione, posto su una piattaforma rotante. Ad ogni angolo di rotazione, la radiazione trasmessa viene rilevata attraverso una camera CCD dotata di uno scintillatore. Slices tomografiche dell'oggetto sono calcolate a partire dalle proiezioni 2D raccolte, utilizzando la trasformata inversa di Radon.

Fig. 2 - Neutron imaging experimental set-up: a parallel neutron beam interacts with the sample, placed on a turntable. At each angle of rotation, the transmitted radiation is detected through a CCD camera equipped with a scintillator plate. Computerized tomographic slices of the object are calculated applying the inverse Radon transform to the 2D collected projections.

e disposti in un tubo cilindrico, anch'esso di alluminio. Infatti, la piccola sezione d'urto sia di assorbimento che di scattering dell'Al rende questo metallo quasi trasparente ai neutroni ed evita le tipiche interferenze che ogni altro tipo di supporto produrrebbe durante le misure. I dati sono stati elaborati attraverso il pacchetto software Octopus, sviluppato all'Università di Ghent [14].

Tuttavia, l'*imaging* neutronico convenzionale adopera uno spettro policromatico di neutroni, termici o freddi (a seconda dello strumento), dove l'interpretazione del contrasto dell'immagine è ottenuta per integrazione dei coefficienti di attenuazione su tutto il *range* energetico. In questo modo le caratteristiche che dipendono dall'energia dei neutroni incidenti vengono perse. Al contrario, l'utilizzo di un fascio monocromatico offre la possibilità di modificare il contrasto dell'immagine, per le diverse fasi, sfruttando il brusco cambiamento dei coefficienti di attenuazione al cosiddetto *Bragg cut-off*. Pertanto il metodo tomografico convenzionale può essere notevolmente migliorato grazie ad una opportuna selezione dell'intervallo di energia dei neutroni, permettendo di discriminare i materiali costituenti l'oggetto di analisi. Tale tecnica è nota come *imaging* risolto in energia.

Al fine di realizzare questo tipo di indagine tomografica, abbiamo eseguito le misure presso ICON (Fig. 3) [15, 16]. Lo strumento monta, come monocromatore, un selettore di velocità: una turbina cilindrica rotante realizzata con una serie di palette sagomate in fibra di carbonio e rivestite con un materiale assorbente ai neutroni ( $^{10}\text{B}$ ).

Adoperando il selettore di velocità, solo i neutroni con la giusta velocità possono passare indisturbati attraverso la lunghezza  $L$  della turbina, descrivendo durante la rotazione (nel sistema di riferimento della turbina) un percorso elicoidale con un angolo di inclinazione  $\alpha$ . La lunghezza d'onda dei neutroni passanti (dove  $h$  è la costante di Planck,  $m$  la massa del neutrone e  $v$  la velocità del neutrone) può essere scelta selezionando la velocità di rotazione  $\omega$  della turbina, secondo la formula:

$$\lambda = \frac{h\alpha}{Lm\omega} \quad (1)$$

Invece, la risoluzione relativa del monocromatore è espressa dal rapporto:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2)$$

dove  $\beta$  è l'angolo che sottende la finestra di trasmissione del fascio [17]. Nel caso specifico, il selettore di velocità installato su ICON ha un potere di risoluzione in lunghezza d'onda pari al 15%.

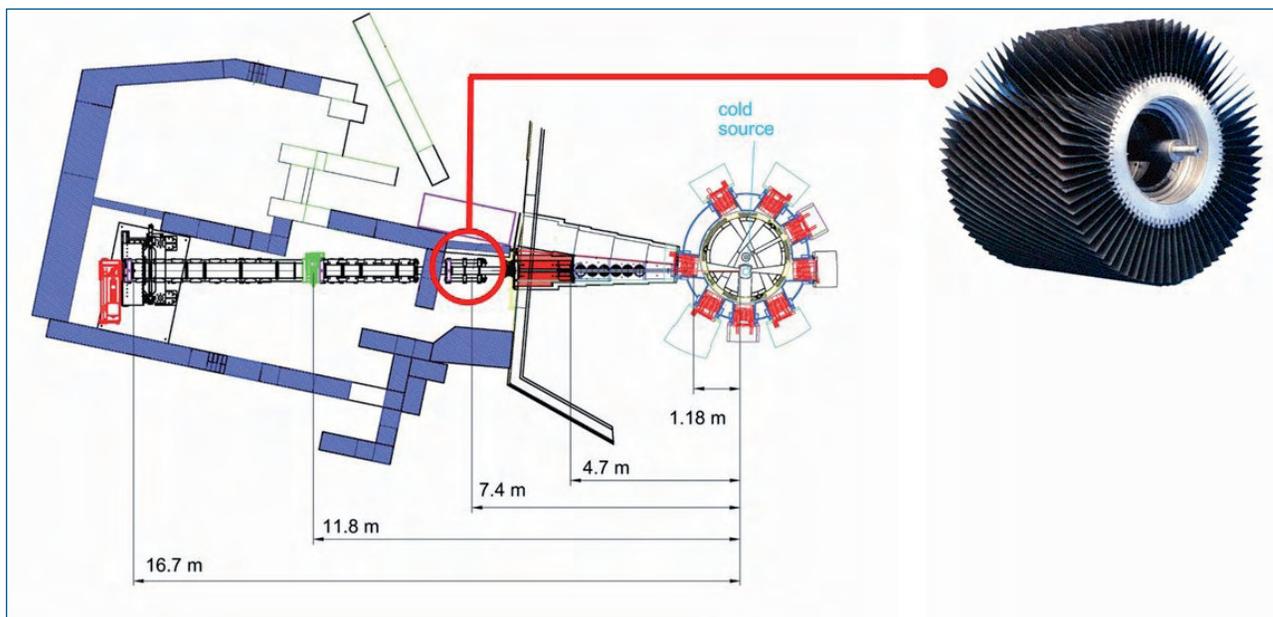
Operativamente si è proceduto acquisendo tomografie alle due frequenze dove si osserva la maggiore variazione di intensità dovuta al *Bragg-edge*. Secondo la legge esponenziale di Lambert-Beer, l'intensità incidente è anche funzione dello spessore del campione esaminato. Sfruttando la relazione:

$$\frac{\log I_{\lambda_2}}{\log I_{\lambda_1}} = \frac{\mu\sigma_{\lambda_2}d}{\mu\sigma_{\lambda_1}d} \quad (3)$$

Invece, la risoluzione relativa del monocromatore è espressa dal rapporto:

dove  $\beta$  è l'angolo che sottende la finestra di trasmissione del fascio [17]. Nel caso specifico, il selettore di velocità installato su ICON ha un potere di risoluzione in lunghezza d'onda pari al 15%.

Operativamente si è proceduto acquisendo tomografie alle due frequenze dove si osserva la maggiore variazione di intensità dovuta al *Bragg-edge*. Secondo la legge esponenziale di Lambert-Beer, l'intensità incidente è anche funzione dello spessore del campione esaminato. Sfruttando la relazione: la dipendenza dallo spessore ( $d$ ) può essere eliminata ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  sono le lunghezze d'onda dei neutroni scelte rispettivamente prima e dopo il *Bragg edge* 110 della ferrite,  $\mu$  è la densità dei centri neutronici di interazioni e  $\sigma$  è la sezione d'urto neutronica totale alla lunghezza d'onda di misura). Nella parte dell'esperimento dedicata alla tecnica dell'*imaging* risolto in energia (il dettaglio del *set-up* strumentale adoperato è riportato in Tab 1), le tomografie sono state ottenute utilizzando due diverse lunghezze d'onda di neutroni: 3,8 Å e 5,0 Å.



**Fig. 3 - Schema della beamline ICON (a sinistra) dove sono riportate le distanze dal moderatore freddo. La posizione sperimentale (in verde) si trova a 11,8 m dal moderatore. Il cerchio rosso indica la posizione del selettore di velocità (a destra).**

Fig. 3 - Layout of the ICON facility (left), showing distances from the cold moderator. The experimental position (green) is located at 11.8 m from the moderator. The red circle indicates the location of the mechanical velocity selector (shown in the picture on the right).

Invece, la risoluzione relativa del monocromatore è espressa dal rapporto:

dove  $\beta$  è l'angolo che sottende la finestra di trasmissione del fascio [17]. Nel caso specifico, il selettore di velocità installato su ICON ha un potere di risoluzione in lunghezza d'onda pari al 15%.

Operativamente si è proceduto acquisendo tomografie alle due frequenze dove si osserva la maggiore variazione di intensità dovuta al *Bragg-edge*. Secondo la legge esponenziale di Lambert-Beer, l'intensità incidente è anche funzione dello spessore del campione esaminato. Sfruttando la relazione:

la dipendenza dallo spessore ( $d$ ) può essere eliminata ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  sono le lunghezze d'onda dei neutroni scelte rispettivamente prima e dopo il *Bragg edge* 110 della ferrite,  $\mu$  è la densità dei centri neutronici di interazioni e  $\sigma$  è la sezione d'urto neutronica totale alla lunghezza d'onda di misura). Nella parte dell'esperimento dedicata alla tecnica dell'*imaging* risolto in energia (il dettaglio del *set-up* strumentale adottato è riportato in Tab 1), le tomografie sono state ottenute utilizzando due diverse lunghezze d'onda di neutroni: 3,8 Å e 5,0 Å.

## RISULTATI

### Analisi tomografica in fascio policromatico

L'analisi non-invasiva, condotta sui quattro frammenti di lame, ha permesso di individuare alcune caratteristiche peculiari (estensione dell'area di tempratura lungo il filo, difetti,

inclusioni di scorie, fessure interne), relative ai metodi sviluppati dalle diverse scuole e tradizioni in Giappone. La tecnica ha consentito anche la mappatura della distribuzione di difetti microscopici sotto la superficie, e quindi invisibili ai metodi ottici.

Di seguito, ci concentreremo su differenze specifiche tra i campioni analizzati provenienti dalle diverse scuole e tradizioni.

Per quanto concerne il campione **S0**, è stata rilevata la traccia di una fessura interna che si estende dal codolo fino alla linea di taglio. Invece, nell'impugnatura, è stata individuata la presenza diffusa di piccole inclusioni di scorie, allungate e parallele alla superficie (Fig. 4).

L'assenza dell'*hamon* (l'area di tempratura lungo il filo, tipica delle lame giapponesi) è collegata al contenuto di carbonio, che risulta incredibilmente alto (composizione in peso media = 1.05%), in linea con l'ipotesi che questa tradizione abbia prodotto le lame caratterizzate dalla durezza più elevata. Per questa ragione, la lama doveva essere rinvenuta, dopo la tempratura, affinché non risultasse eccessivamente fragile [5]. Il frammento non appare in ottimo stato di conservazione. Infatti, si osservano aree diffuse di ruggine che si estendono sotto la superficie.

Il campione **S2** appare caratterizzato da una struttura interna omogenea. Nessuna traccia di crack o scorie è stato evidenziata dalla tomografia. Tuttavia, abbiamo rilevato un chiaro *space pattern* in cui la struttura cristallina del tagliente cambia, dalla dura martensite alla perlite, dando luogo all'*hamon*, chiaramente delimitato dalla cosiddetta linea dell'*habuchi* (evidenziata in rosso nella Fig. 5). La tecnica

Metodo	Tomografia neutronica in fascio policromatico e risolta in energia (S0, S2, S3, and S8)	Campione di test per l'ottimizzazione del selettore di velocità (S7)
Posizione di misura	2	2
Apertura	40 [mm]	80 [mm]
L/D:	178	89
Lunghezza d'onda neutroni	white beam, 3.8 Å, 5.0 Å	3.5 Å, 3.7 Å, 4.1 Å, 4.6 Å
Scintillatore	<sup>6</sup> LiF/ZnS (1:2) 100 [µm]	<sup>6</sup> LiF/ZnS (1:2) 100 [µm]
Camera	ANDOR TECHNOLOGY, DV434 - BV, SN: CCD-6964, (1024 Pixel)	ANDOR TECHNOLOGY, DV434 - BV, SN: CCD-6964, (1024 Pixel)
Lenti	Nikon, AF-S NIKKOR 50mm 1:1.4G, SN: 213200 (Lens 1)	Nikon, AF-S NIKKOR 50mm 1:1.4G, SN: 213200 (Lens 1)
Dimensioni CCD	1024 x 1024 [pixel]	1024 x 1024 [pixel]
Field of View	111.6 x 111.6 [mm]	111.6 x 111.6 [mm]
Distanza Oggetto-Detector	17 [mm]	17 [mm]
Risoluzione spaziale	160 [µm]	210 [µm]
Tempo esposizione	5(WBT), 50-60 (ERT) [s]	6 [s]
Angolo rotazione	360 [°]	360 [°]
Numero di proiezioni	375 [1]	375 [1]
Corrente protonica	1.5 [mA]	1.5 [mA]
Commenti	5x immagini in <i>flat field</i> , 5x immagini <i>dark current</i> con lo stesso tempo di esposizione per la normalizzazione dei dati.	5x immagini in <i>flat field</i> per energia, 5x immagini <i>dark current</i>

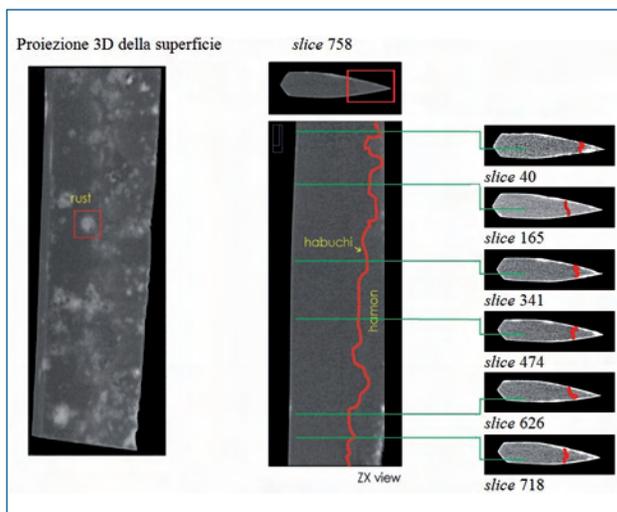
**Tab. 1 - Set-up utilizzato per le misura delle cinque lame giapponesi.**

Tab. 1 - The different instrumental set-up employed for measurements of the five Japanese blades.



**Fig. 4 - In alto sono riportate due proiezioni, con relative viste ortogonali, ottenute dalla tomografia neutronica e realizzate sul campione S0: un crack è ben visibile lungo lo lori (slice 305), mentre alcune inclusioni di scorie sono state localizzate nel codolo (slice 130).**

Fig. 4 - Selected slices and related orthogonal views from the neutron tomography carried out with white beam for the sample S0: a crack is clearly visible along the lori (slice 305), while some slag-inclusions were localized in the tang (slice 130).



**Fig. 5 - A sinistra, la proiezione 3D della superficie evidenzia la presenza di macchie di ruggine che si diffondono sotto la superficie del frammento S2. A destra, le slice a diverse altezze della lama, mostrano l'avanzamento della linea di habuchi, delimitando l'hamon lungo il frammento.**

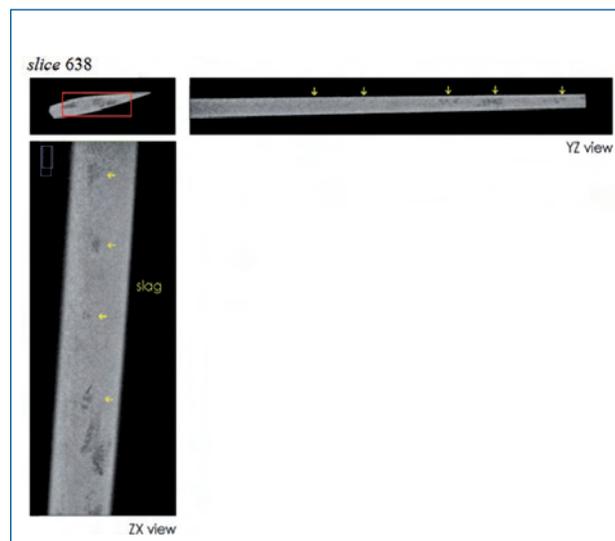
*Fig. 5 - On the left, the 3D surface projection evidences the presence of rust spots diffusing below the surface of the fragment S2. On the right, the various slices, taken at different heights of the blade, show the progress of the habuchi line, delimiting the hamon along the fragment.*

tomografica ha consentito di evidenziare la profondità ed estensione di diversi spot di ruggine.

Di grande interesse è il confronto tra le lame **S3** e **S2**, realizzate dalla stessa famiglia di maestri spadai dove, ricordiamo, la **S2** è più giovane della **S3** di alcune generazioni. Una grande quantità di scorie è stata rilevata e mappata lungo il corpo della lama **S3** (vedi Fig. 6) mentre, l'area dell'*hamon* appare più stretta rispetto al frammento **S2**.

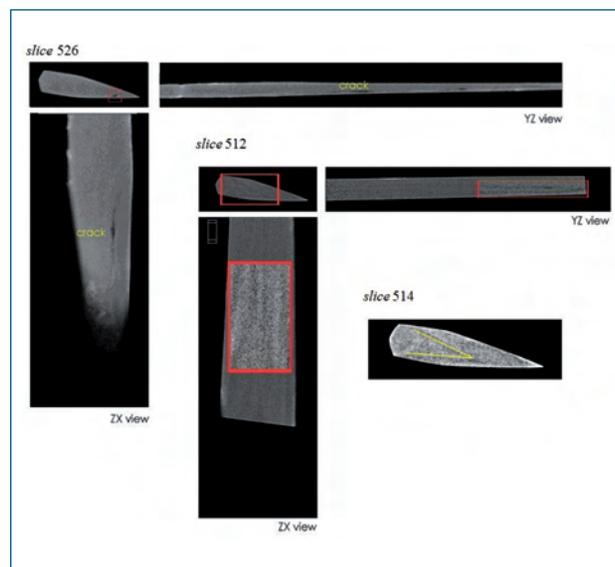
Questi risultati sono coerenti con una precedente analisi di diffrazione neutronica [5], dove si era riscontrato un aumento del contenuto medio di carbonio passando da **S3** (0.50% in peso) a **S2** (0.65% in peso). Questo dato è coerente con la considerazione che, sebbene in entrambi i casi l'acciaio impiegato fosse altamente carburizzato, la lama **S2** è stata prodotta durante il periodo *Shinto*, ovvero quando la produzione di acciaio era già sotto il controllo *shogunale*. Seppure più antica, la lama *Koto Bizen* (**S3**), che è stata prodotta dalla stessa famiglia di artigiani, appare di elevata qualità e questo suggerisce che fosse destinata ad un samurai di alto rango [5].

Il campione **S8** (composizione in peso media di C = 0.25% ) ha evidenziato una struttura interna disomogenea, probabilmente a causa della distribuzione disuguale del contenuto di carbonio lungo il corpo della lama (Fig. 7, slice 512). In questo caso, un'attenta analisi delle *slices* tomografiche ha consentito di osservare una linea a "V" nella sezione trasversale della spada (Fig. 7, slice 514). Inoltre, due lunghe fessure parallele al filo, così come alcune piccole scorie, sono state osservate lungo il tagliente (Fig. 7,



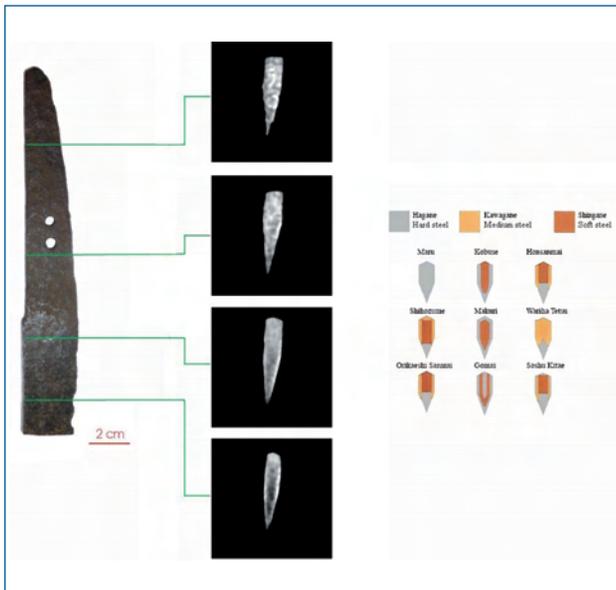
**Fig. 6 - La tomografia neutronica in fascio policromatico del campione S3 ha permesso la mappatura della distribuzione delle inclusioni di scorie lungo la lama**

*Fig. 6 - The white beam neutron tomography of the sample S3 has allowed mapping the distribution of the slag inclusions along the blade.*



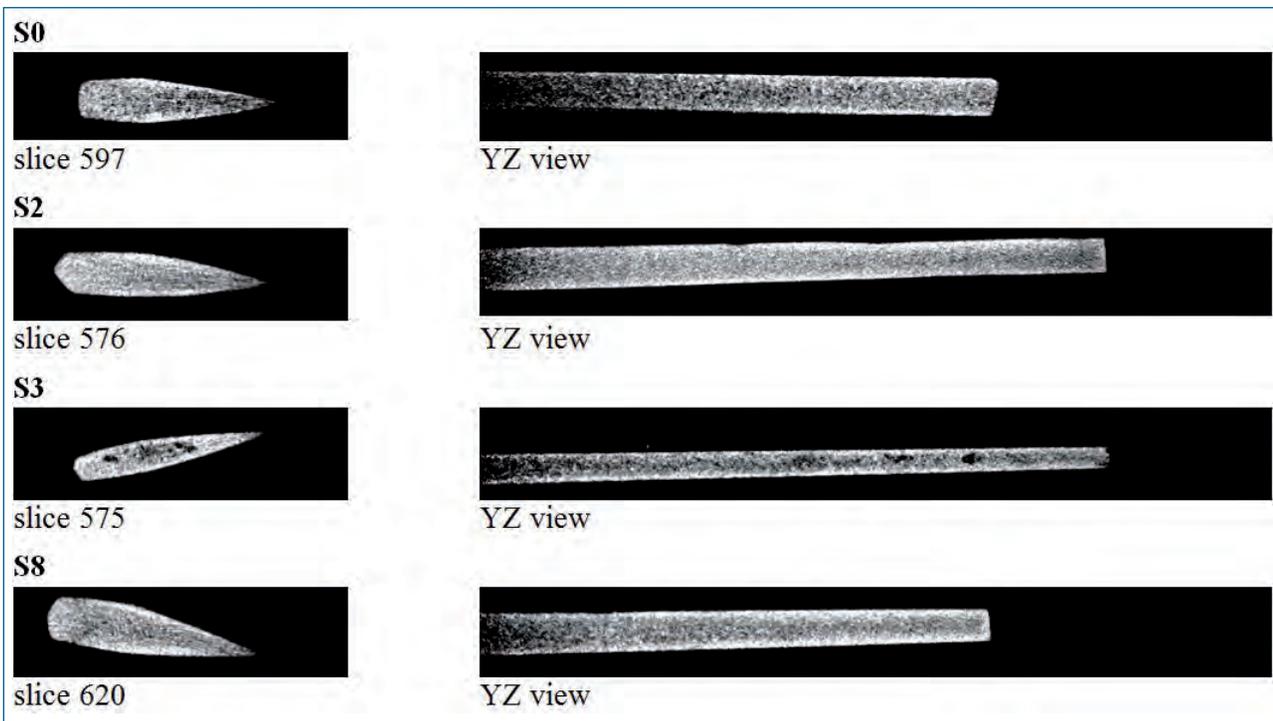
**Fig. 7 - Crack (slice 526) e struttura interna disomogenea risultanti dal processo di produzione (slice 512), sono state identificate per il campione S8. La slice 514 mostra una caratteristica traccia dalla forma a "V", probabilmente dovuta all'ineguale distribuzione delle due fasi a diverso contenuto di carbonio.**

*Fig. 7 - Cracks (slice 526) and inner inhomogeneous structure, resulting from the particular manufacturing process (slice 512), were identified for the sample S8. Slice 514 shows some trace of the V-shaped line due to the unequal distribution of two different carbon content phases.*



**Fig. 8 - Slices ricostruite ad altezze diverse lungo la spada S7 mostrano aree più chiare di ferrite e aree più scure ricche in cementite. Sulla destra sono riportate alcune configurazioni tipiche della produzione giapponese di spade, composte assemblando acciai con diverso contenuto di carbonio [19].**

**Fig. 8 - Reconstructed slices at different height along the sword S7. Energy resolved tomography have been able to evidence light areas of ferrite and dark areas of cementite. On the right, we report some different sword configurations, using steels with different carbon contents, typical of Japanese swords [22].**



**Fig. 9 - Una selezione di slices e relative viste ortogonali di tomografie risolte in energia dei campioni analizzati mostra aree con diversi tipi di acciaio: il più chiaro (a basso contenuto di carbonio) forma una “giacca” attorno alle porzioni più scure di anima e filo (a più alto tenore di carbonio).**

*Fig. 9 - Selected slices, and related orthogonal views of energy resolved tomographies from the analysed samples, show areas of different types of steel: the lighter soft “jacket” and the darker hard “core” and “edge”.*

slice 526), che è caratterizzato da un *hamon* poco esteso. Analisi in diffrazione e *imaging*, condotte su di un solo esemplare appartenente a questa tradizione, non sono state sufficienti per decidere se la spada sia da attribuire ad una produzione di massa oppure di elevata qualità. Infatti, il campione Koto Mino (**S8**) presenta caratteristiche intermedie tra le lame Bizen della cosiddetta produzione di massa, tipica del periodo degli Stati Combattenti (XV-

XVI secolo), e quelle di alta qualità specifiche di questa tradizione [5].

### **Analisi tomografica risolta in energia**

Nella seconda fase dell'esperimento, sono state eseguite su tutti i campioni le tomografie neutroniche risolte in energia. Inizialmente, una piastra di acciaio C40 spessa 6 mm è stata analizzata per calibrare l'aumento del contrasto nelle aree

ferritiche e selezionare due lunghezze d'onda ottimali. Per le due serie tomografiche, acquisite rispettivamente a 3,8 Å e 5,0 Å, sono state effettuate due ricostruzioni indipendenti. Le immagini così ottenute sono state ulteriormente trattate, sottraendo l'ultima serie dalla prima.

Facendo riferimento alla Fig. 8, è possibile osservare come il volume interno del frammento sia caratterizzata da una distribuzione interna di aree scure (cementite) e aree chiare (ferrite). Pertanto, il metodo adoperato consente di individuare la struttura tipica di una spada giapponese, tipicamente nota per essere composto da sezioni distinte di almeno due diversi tipi di acciaio [18]. In accordo con il riferimento bibliografico 18, le spade giapponesi, di dimensioni medie e lunghe, sono strutturate in *kawagane* e *shingane*. Il termine *kawagane* (camicia di acciaio) si riferisce a quella porzione costituente la superficie esterna della lama, del filo e dell'*hamon*. Lo *shingane* (anima in acciaio), meno duro e resistente, si compone di acciaio a basso tenore di carbonio, incorporato o avvolto per tutta la lunghezza della spada nel rivestimento di acciaio ad alto tenore di carbonio del *kawagane*. Essendo più duttile del *kawagane*, aiuta a proteggere la lama da fratture e rotture quando sottoposta a stress. Inoltre, secondo Kapp, Kapp, e Yoshihara [18], i fabbri giapponesi erano soliti assemblare i vari pezzi in un unico blocco; una volta saldati insieme, il tutto veniva forgiato in forma di spada. Strutture più complesse possono utilizzare quattro o più pezzi diversi di acciaio per formare il cuore, il tagliente, il piatto, e la parte posteriore della lama. Questa grande varietà di metodi di forgiatura riflette il modo in cui le varie scuole si svilupparono, isolate le une dalle altre, in tutto il paese. Tuttavia, è dovuto precisare che tale interpretazione della struttura interna non è univoca e altre ipotesi sono state proposte a seguito di analisi metallografiche [19,20,21].

Le sezioni tomografiche, riportate in fig. 8, suggeriscono che la lama **S7** è stato probabilmente realizzata assemblando una "camicia" di acciaio a basso carbonio (*shingane*) per lato e dorso, intorno ad un acciaio molto duro (*hagane*) per anima e filo della spada. La configurazione individuata sembra essere in contrasto con quella suggerita nel riferimento 18. Tuttavia, la struttura presente è riconoscibile tra quelle descritte in rif. 19 (cfr. immagine a destra nella fig. 9) e la spada può essere assegnata a una fra le configurazioni *Sanmai Orikaeshi*, *Soshu Kitae*, *Wariha Tetsu* o *Honsanmai* [19].

Come risulta dalle sezioni tomografiche di fig. 9, anche gli altri campioni, ovvero **S0**, **S2**, **S3**, **S8**, sono caratterizzati da una struttura simile a quella di **S7**, con un rivestimento esterno di acciaio dolce (lato e dorso delle lame) avvolto attorno ad un acciaio interno più duro, utilizzato per l'anima e il filo. Pertanto, per quanto riguarda i campioni presenti, le strutture trovate sono coerenti con le analisi riportate nei riferimenti bibliografici [19-21].

## CONCLUSIONI

Nel presente lavoro, abbiamo studiato quattro frammenti di spade giapponesi appartenenti a periodi e tradizioni di forgiatura che vanno dal XVI al XVII secolo. Anche se la tipologia di questi particolari campioni avrebbe potuto consentire l'utilizzo di un approccio invasivo, abbiamo volutamente scelto di applicare una tecnica non-invasiva al fine di dimostrare la validità del metodo tomografico proposto.

Le tomografie in fascio policromatico, che sono state utilizzate per studiare l'interno dei campioni, hanno permesso di identificare caratteristiche peculiari legate a metodi di forgiatura, trattamenti termici e meccanici utilizzati da diverse scuole e tradizioni in Giappone:

- le inclusioni di scorie e fessurazioni sono state mappate e localizzate;
- la struttura interna, derivante dal particolare processo di lavorazione, è stata analizzata in tutti i campioni;
- il tipo di tempra (*hamon*) è stata evidenziato lungo il filo della lama;
- alterazioni, estese dalla superficie al bulk, sono state identificate per valutare lo stato di conservazione.

Per quanto concerne la tomografia neutronica risolta in energia, le presenti misure dimostrano chiaramente che il metodo proposto può contribuire a caratterizzare la struttura interna e la composizione di manufatti metallici, in modo non distruttivo, in combinazione con altre tecniche di analisi neutronica.

Tuttavia, sono necessari ulteriori sforzi per migliorare la tecnica qui proposta. In particolare, sono necessarie una migliore risoluzione in lunghezza d'onda e una più omogenea distribuzione nell'intera finestra in trasmissione dell'energia dei neutroni allo scopo di caratterizzare quantitativamente la distribuzione delle fasi nelle lame, soprattutto per quanto riguarda il contenuto in ferrite.

## RINGRAZIAMENTI

Alcuni degli autori (F.S. e F.G.) desiderano fortemente ringraziare Alan Williams per le illuminanti discussioni.

## BIBLIOGRAFIA

- 1] D. A. SCOTT, *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Getty Conservation Institute, Singapore (1991).
- 2] M. CHKASHIGE, *Oriental Alchemy*, Samuel Weiser press (1974).
- 3] J. PIASKOWSKI, *J. Hist. Met. Soc.* **27** (1993), p. 110.
- 4] F. GRAZZI et al., *Mat. Sci. Forum*, **652** (2010), p.167.
- 5] F. GRAZZI et al., *J. Anal. At. Spectrom.* **26** (2011), p.1030
- 6] F. GRAZZI et al., *Anal. Bioanal. Chem.* **400** (2011), p.1493..
- 7] F. GRAZZI et al., *La Metallurgia Italiana* **5/2011 (2011)**, p.13.

- 8] G. L. SQUIRES, Introduction to the theory of Thermal Neutron Scattering, Dover Publication Inc., New York (1996).
- 9] V. F. SEARS, Neutron News **3** (1992), p.29.
- 10] E. LEHMANN et al., Archaeometry **52** (2010), p. 416.
- 11] K. SATO, The Japanese Sword: A Comprehensive Guide, Kodansha International (1997).
- 12] K. NAGAYAMA, The Connoisseurs Book of Japanese Swords, Kodansha International (1997).
- 13] L. GILLER et al. , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **586** (2008), p.59.
- 14] M. DIERCIK et al., Measurement Science and Technology **15** (2004), p.1366.
- 15] S. BAECHLER et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **491** (2002), p.481.
- 16] E. LEHMANN et al., Neutron News **20** (2009), p.20..
- 17] B. HAMMOUDA, *Probing Nanoscale Structures - The Sans Toolbox*, National Institute of Standards and Technology Center for Neutron Research Gaithersburg, MD 20899-6102.
- 18] L. KAPP et al., The Craft of the Japanese sword, Kodansha International (1987).
- 19] K. TAWARA, *Nippon-to no Kogatiki Kenkyu (Scientific Study of Japanese Swords)*, Tokyo (1953).
- 20] H. HOSHI and M. SASAKI, Tetsu-to-hagane **91** (2005), p.103.
- 21] M.R. NOTIS, Mater. Char. **45** (2000), p.253,e riferimenti inclusi.

## Quantitative characterization of Japanese ancient swords through Energy-Resolved Neutron Imaging

**Keywords:** History of metallurgy - Materials characterisation - Composite materials

The study of sword-forging techniques, and their time-evolution, represents one of the most interesting topics in the investigation of Japanese blade manufacturing techniques. In this work, we present novel results from a non-invasive approach to the study of five Japanese sword fragments pertaining to Koto (987-1596) and Shinto (1596-1781) times.

The studied samples are large sword fragments, broken at approximately 10-20 cm from the tang, made available through the Stibbert Museum in Florence. All of them are signed and the authorship and attribution can be accurately identified. Even though an invasive approach could have been used, given the nature of the present samples, we have deliberately chosen to apply a non-invasive technique, in order to demonstrate the validity of neutron tomography methods.

Thanks to their high penetration power, neutrons represent an almost unique probe for non invasive characterization of the bulk microscopic structure of massive metal objects. These techniques have been recently applied to the study of metal objects of archaeological and historical origin, giving detailed information on bulk properties (e.g. phase composition, texture, residual strain distribution) and allowing to obtain information on the manufacturing techniques, through identification of peculiar features related to these processes. On a different length scale, neutron tomography techniques can add useful information on the bulk conservation status and the inner structure (when present) of the artefact.

We discuss, here, the results of a neutron imaging experiment, carried out at the ICON beamline operating at the neutron source SINQ (CH), applied the aforementioned sword fragments, using both, white and energy resolved, incident neutron beam.

The tomographic reconstruction of the white beam images has permitted to identify some peculiar characteristics (e.g. slag inclusions, cracks, type of temper, alterations extending under the surface) related to the forging methods that were used by the different schools and traditions in Japan.

The subsequent experimental investigation, using the energy resolved tomographic method gave us the possibility of increasing the image contrast for a selected phase, taking advantage of the abrupt change of the attenuation coefficients at the so-called Bragg cut-off. We have applied this method to maximize the ferrite contrast and to map the distribution of this phase in the bulk of the measured samples.

# La Metallurgia Italiana

*“La Metallurgia Italiana” pubblica - in lingua italiana o inglese - memorie originali ed inedite che si riferiscano a lavori a carattere sperimentale o teorico, concernenti metalli ferrosi e non ferrosi ed altri materiali di interesse per applicazioni strutturali e funzionali, rivolti a varie aree metallurgiche: fisica, chimica e meccanica. Rassegne critiche pertinenti ad argomenti specifici sono pure di interesse per la rivista. Gli autori sono invitati a presentare i loro lavori in una forma concisa e comprensibile agli specialisti dei materiali e non solo agli addetti ai lavori chiamati in causa nei singoli testi. Le memorie inviate vengono sottoposte in forma anonima al giudizio di tre referee, competenti per il tema trattato.*

## Norme per gli Autori

Il testo deve essere inviato alla Segreteria di redazione o ad uno dei membri del Comitato Scientifico della rivista e deve essere redatto in modo da non superare 12 pagine. Nel testo si dovranno evitare tassativamente riferimenti a scopo commerciale (sigle, ragioni sociali, nomi di fabbrica).

Ogni manoscritto dovrà essere corredato da:

- Titolo - in edizione bilingue (italiano e inglese)
- Autori - nome degli autori, dell'ente di appartenenza e recapito.

- Riassunto - breve (di circa 300 battute), che illustri gli scopi del lavoro e ne riassume le conclusioni
- Sintesi estesa - in inglese (o in italiano, se la memoria viene presentata in inglese) di circa 1 o 2 pagine con eventuale citazione delle figure e delle tabelle più significative.
- Tabelle e figure - in numero non superiore a 12, ordinate secondo la numerazione araba. Per le micrografie, le indicazioni degli ingrandimenti vanno inserite all'interno delle figure stesse.
- Didascalie di tutte le figure e tabelle

- in edizione bilingue (italiano e inglese).

- Bibliografia - riportata nello stesso ordine di citazione dei riferimenti nel testo.

Per tutte le unità di misura, gli Autori devono attenersi all'International Unit System SI.

La corrispondenza deve essere inviata a:

**La Metallurgia Italiana,**  
c/o AIM - P.le R. Morandi 2  
20121 Milano,  
tel. 0276021132, fax 0276020551,  
oppure a: met.aim@aimnet.it.

# La Metallurgia Italiana

*“La Metallurgia Italiana” publishes original and unpublished peer-reviewed papers - either in Italian or in English - concerning experimental or theoretical work related to ferrous and non-ferrous metals and other structural and functional applications materials, in the different metallurgical areas: physics, chemistry and mechanics. Critical reviews pertaining specific subject matter are also of interest.*

*Authors are invited to present their work and in a clear and concise manner.*

*Papers submitted for publishing are peer reviewed - in anonymous form - by three members of the Scientific Committee competent for the subject matter.*

## AUTHORS GUIDELINES

*Papers should be sent to the Editorial Secretary or to a member of the Scientific Committee and they should not exceed 12 pages. Any references having commercial purpose (trade, corporate and firm names) must absolutely be avoided. All submitted papers should include:*

- Title
- Authors - authors' name, affiliation, and contact information should be provided
- Summary - an introductory brief summary (not longer than 300

*words) exposing main purpose and conclusions.*

- Extended abstract - 1 to 2 pages long, citing key figures and tables.
- Tables and Figures - not exceeding a total of 12, ordered with Arabic numerals. Enlargement indications are to be specified within the micrographs.
- Figure and tables captions.
- Bibliography - references should be listed following the same order as the quotes.

*For all measuring units Authors*

*should refer to the International Unit System SI.*

*Corrections of proofs will be limited to simple typographic revision; modifications to the original text will not be accepted.*

*All correspondence should be addressed to:*

**La Metallurgia Italiana,**  
c/o AIM - P.le R. Morandi 2  
20121 Milano,  
phone + 39 02-76021132,  
telefax 02-76020551,  
or to: met.aim@aimnet.it.

# Pietro Pedefferri: l'ossidazione anodica tra scienza e arte

M. V. Diamanti, B. Del Curto, M.P. Pedefferri

*Lo studio dei colori di interferenza che possono apparire sulla superficie di un materiale metallico risale ai primi anni del XIX secolo: da allora si sono susseguiti numerosi studi a riguardo, concentrati in particolare sulla produzione di colori su titanio. Tra questi, l'opera di Pietro Pedefferri ha dato luogo allo sviluppo di un metodo di ossidazione anodica che permette di ottenere colori saturi e brillanti sulla superficie di titanio in modo rigorosamente controllato e ingegneristicamente ottimizzato. Pietro Pedefferri ha reso questo metodo elettrochimico una potente tecnica pittorica, sfruttando una peculiarità della crescita di tali ossidi, ossia la "memoria del titanio": questa consente l'ottenimento sulle superfici di motivi e immagini chiamati "apparenze" in onore di Nobili, l'inventore dell'arte metallocromica. Queste apparenze mostrano aspetti invisibili dei fenomeni che hanno avuto luogo (apparenze di campo), o che sono in corso (apparenze di movimento) sulla superficie del titanio.*

**Parole chiave:** Titanio - Ossidazione anodica - Interferenza - Metallocromia

## INTRODUZIONE

I primi studi scientifici per ottenere i colori di interferenza sulla superficie dei metalli mediante ossidazione elettrochimica risalgono ai primi dell'Ottocento a opera di Leopoldo Nobili, scienziato morto a Firenze nel 1835; il suo monumento funebre ricorda che fu "con alta teoria ed ammirati ritrovamenti della fisica scienza promotore e della metallocromica arte inventore e maestro". Nobili non ebbe modo di sperimentare l'ottenimento dei colori sul titanio metallico, poiché all'epoca esso era appena stato scoperto. Solo più di un secolo dopo, a partire dagli anni Sessanta fu introdotta la colorazione del titanio per ossidazione anodica. Questa tecnica consente in modo molto semplice di ottenere i colori di interferenza, ma il riuscire a produrli e il modularli con sapienza e sensibilità è un'arte raffinata padroneggiata a tutt'oggi solo da Pedefferri.

Pietro Pedefferri (Figura 1) inizia a occuparsi della colorazione del titanio nel 1967 al Politecnico di Milano. Trascorsi pochi mesi, dopo aver individuato i principi sottostanti all'ottenimento dei colori, osserva che il titanio nel colore dei suoi ossidi può conservare "memoria" delle condizioni iniziali di funzionamento, e che quest'ultima proprietà consente la registrazione sulla sua superficie di movimenti di liquidi. Da allora la ricerca sui mezzi tecnici per la registrazione di movimenti di liquidi o di altri fenomeni naturali e la sperimentazione di nuove potenzialità espressive nel campo della comunicazione visiva si sono intrecciate, traendo vantaggio l'una dall'altra. Ha scritto Bruno Munari: "Non

litografia, né xilografia, ma ossidazione anodica (del titanio), la tecnica che utilizza Pietro Pedefferri. Il tipo di tecnica non ha importanza. Quello che conta è il gioco, il piacere di usare correttamente un mezzo per comunicare qualcosa. E il piacere di fare si ritrova poi nell'oggetto della comunicazione".

Nei quarant'anni che hanno seguito quel felice esordio nell'arte metallocromica, la gamma dei colori e le loro intensità e luminosità sono state estese e aumentate, le piastrelle di pochi centimetri sono divenute lastre o composizioni che raggiungono il metro; è diventato possibile sostituire selettivamente alcune tinte con altre e, accanto a quelle usuali perfettamente stabili, produrne alcune che, invece, si modificano nel tempo.

Il sapere governare il colore sulla superficie del titanio è frutto di una profonda e scientificamente comprovata conoscenza dei fenomeni elettrochimici, chimici e fisici che avvengono alla superficie del metallo. Molta della letteratura scientifica circa la razionalizzazione e la descrizione rigorosa dell'anodizzazione del titanio e delle sue potenzialità cromatiche - e altre cose direbbe Pietro Pedefferri - è opera sua e di chi ha avuto il privilegio di lavorare con lui e

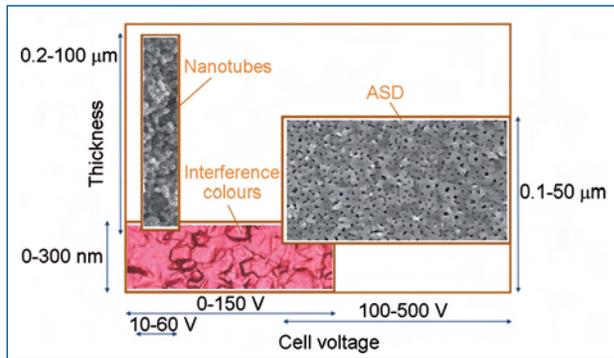


**Fig. 1 - Pietro Pedefferri (1938-2008)**

*Fig. 1 - Pietro Pedefferri (1938-2008)*

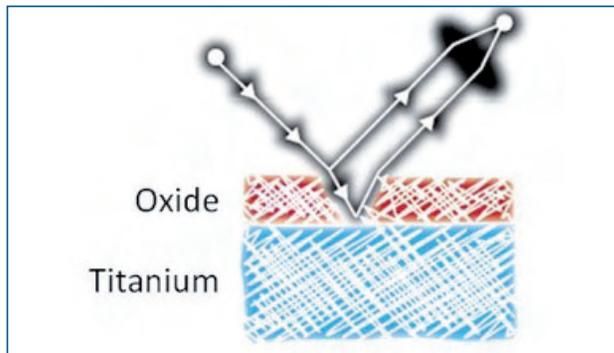
**Maria Vittoria Diamanti,  
Barbara Del Curto,  
Mariapia Pedefferri**

*Politecnico di Milano, Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering "Giulio Natta", Milan, Italy*



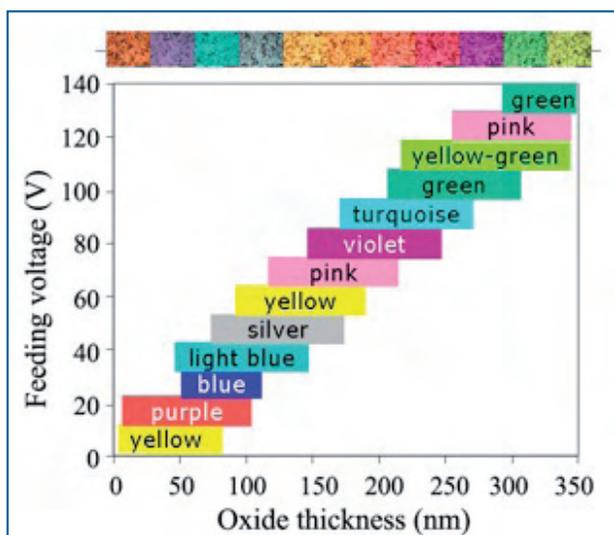
**Fig. 2 - Mappa delle tecniche di anodizzazione in funzione della tensione di cella applicata e i corrispondenti valori di spessori di ossido ottenibili (adattato da [9])**

*Fig. 2 - Map of anodising techniques as a function of applied voltage, and related range of oxide thickness. Adapted from [9]*



**Fig. 3 - Fenomeno dell'interferenza da film sottile che dà luogo ai colori alla superficie del titanio**

*Fig. 3 - Interference phenomenon that gives rise to color at the titanium surface*



**Fig. 4 - Relazione tra tensione di cella applicata, spessore ottenuto e colore risultante**

*Fig. 4 - Relationship between the applied voltage, the oxide thickness and the resulting color*

di continuare gli studi di questo affascinante fenomeno.

I colori del titanio

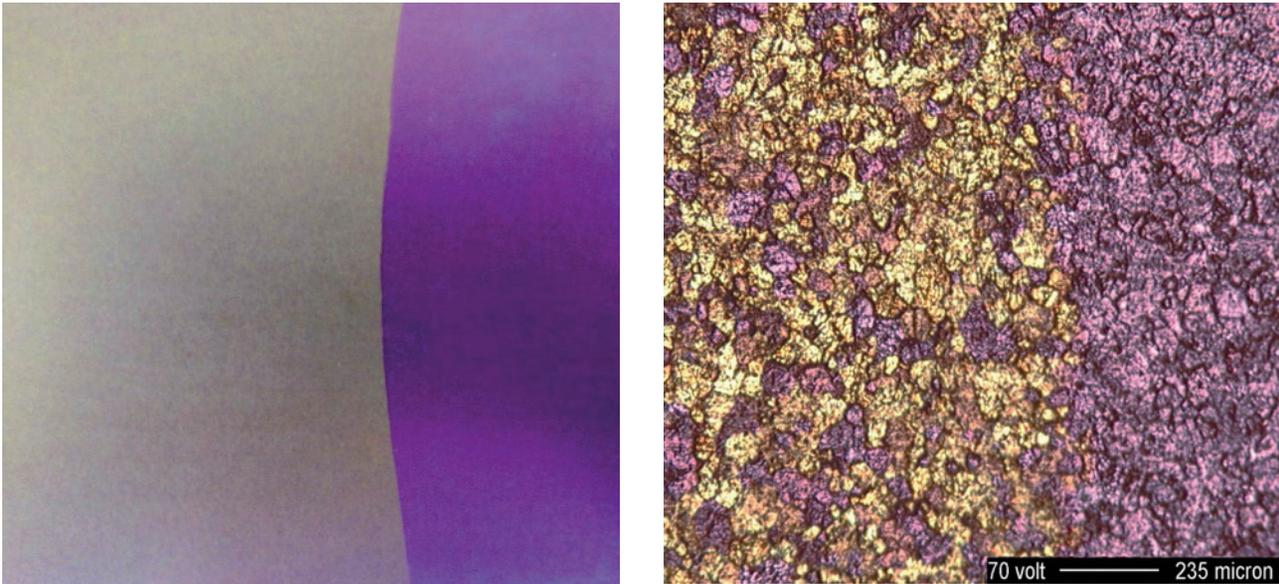
Solo due metalli sono di per sé colorati: l'oro e il rame. Tutti gli altri, una sessantina, si presentano con tonalità più o meno chiare, tutte comprese tra il grigio e il bianco. Le cose non cambiano quando si va a considerare le leghe. Oltre a quelle ben note a base di rame – come gli ottoni e i bronzi – e a quelle a base di oro utilizzate in gioielleria, pochissime altre lo sono. La presenza dei colori nei metalli è dunque un fenomeno raro. Spesso tuttavia le loro superfici appaiono colorate. A volte ciò si verifica perché, reagendo con atmosfere o liquidi aggressivi, si ricoprono di patine dei prodotti di corrosione. La strada maestra per ottenere il titanio colorato è quella di ossidarne per via elettrochimica. In questo caso, il colore è dovuto alla presenza sulla superficie di strati sottili incolori e trasparenti dai quali la luce viene riflessa e rifratta dando luogo al fenomeno dell'interferenza. Qualunque sia la loro origine, i colori d'interferenza sono altrettanto affascinanti di quelli dei fiori, dei cristalli, degli animali o degli spettacoli naturali come l'arcobaleno, le aurore e i tramonti. Questi sono i colori del titanio di Pietro Pedeferrì.

### ANODIZZAZIONE DEL TITANIO

La superficie del titanio è naturalmente coperta da un film passivo spesso pochi nanometri, il cui spessore può essere aumentato mediante metodi di ossidazione fino a centinaia di nanometri, o in alcuni casi particolari a centinaia di micrometri [1-4]. Quando si producono film compatti, il loro spessore è linearmente correlato alla tensione applicata, ed è possibile estrapolare le cinetiche di crescita degli ossidi misurando lo spessore dell'ossido con metodi ottici, come riportato nella maggior parte dei lavori di letteratura [5,6], o da misure coulometriche o di impedenza [7]. Tuttavia, solo negli ultimi decenni è stato raggiunto un buon controllo del processo di anodizzazione, di fondamentale importanza per l'ingegnerizzazione di questi trattamenti [8].

L'anodizzazione del titanio consiste nel far circolare corrente tra un provino di titanio e un contro elettrodo in una opportuna soluzione elettrolitica, ad esempio acido fosforico e acido solforico diluiti; la differenza di potenziale applicata determina l'ossidazione del metallo a ioni  $Ti^{4+}$ , che poi si combinano con ioni ossigeno a formare progressivamente uno strato di ossido sulla superficie del metallo. Il processo viene di solito eseguito in condizioni galvanostatiche – con densità di corrente che variano tra pochi  $A/m^2$  e centinaia di  $A/m^2$ , fino al raggiungimento della tensione di cella desiderata. Variando i parametri operativi – tensione di cella, corrente ed elettrolita – è possibile modulare lo spessore del film ottenuto ma anche la sua morfologia e la struttura cristallina. In Figura 2 è riportata una panoramica dei possibili ossidi prodotti in funzione della tensione di cella applicata.

È possibile identificare tre principali tipi di processi di ossidazione anodica in base alle caratteristiche dell'ossido: l'anodizzazione tradizionale, che consente di ottenere film sottili compatti e colorati; l'anodizzazione in elettroliti



**Fig. 5 - Provino di titanio anodizzato a 70: scala macroscopica (a) e scala microscopica (b); la sola parte destra del campione è stata anodizzata secondo il brevetto [14]**

*Fig. 5 - Titanium sample anodised with the two techniques: macroscopic and microscopic scale; the right of the sample is anodised according to [14]*

contenenti fluoruri, che determinano la crescita di ossidi nanotubulari; e l'anodizzazione ad alta tensione, anche chiamata Anodic Spark Deposition (ASD) che consente la formazione di film spessi con morfologia e composizione più complesse [9].

I parametri di processo influenzano profondamente non solo la morfologia dell'ossido, ma anche la sua struttura: a valori di tensione di cella relativamente bassi (inferiori a 100 V) si ottengono film amorfi - o più precisamente, ossidi prevalentemente amorfi. Aumentando la tensione applicata al di sopra di una determinata soglia - specificamente, raggiungendo condizioni di alto voltaggio e corrente che provocano la rottura del dielettrico - si può avere la cristallizzazione dell'ossido, dapprima nella forma anatasio, e successivamente in quella rutilo [10,11].

La formazione di una pellicola di ossido di titanio trasparente, con spessori che vanno da pochi nanometri a qualche centinaia di nanometri, genera la comparsa di effetti cromatici derivanti dall'interferenza della radiazione luminosa che illumina l'ossido: quando irradiato con luce bianca, solo una parte dei fotoni incidenti vengono riflessi dalla superficie di ossido, mentre la restante parte attraversa l'ossido e viene riflessa dalla superficie metallica (Figura 3) [12,13]. I fenomeni di interferenza che hanno luogo tra le due onde riflesse da ossido e metallo determinano la comparsa di colori sulla superficie. La seconda onda luminosa effettua in più, rispetto alla prima, un doppio attraversamento del film di ossido e raggiunge pertanto il nostro occhio con un ritardo rispetto alla prima. In particolare, se le onde sono in fase si ha un rafforzamento della tinta che corrisponde a quella particolare lunghezza d'onda e viceversa se sono in opposizione di fase si avrà la scomparsa della tinta corrispondente. Le lunghezze d'onda che corrispondono all'interferenza costruttiva o distruttiva di-

pendono quindi dal cammino ottico, ossia dallo spessore dell'ossido: pertanto ossidi con diverso spessore generano diversi colori (Figura 4).

Se il potenziale applicato alla cella elettrochimica viene portato da qualche volt a 140 volt, lo spessore della pellicola passa da pochi nanometri a qualche centinaia di nanometri e i colori cambiano nella sequenza: giallo - porpora - blu - azzurro - argento - giallo - rosa - violetto - cobalto - verde - verdegiallo - rosa - verde.

Tonalità e saturazione dei colori dipendono strettamente dai parametri di anodizzazione e in particolare dalla tensione di cella. Quindi, una profonda comprensione dell'ossidazione anodica è essenziale per assicurare un controllo ottimale di morfologia, struttura e omogeneità del film nanostrutturato, e conseguentemente delle proprietà sia estetiche che funzionali delle superfici anodizzate.

## LA MEMORIA DEL TITANIO E LA METALOCROMICA ARTE DI PIETRO PEDEFERRI

Modificare l'aspetto superficiale del titanio è relativamente semplice, ma ottenere colori saturi e brillanti richiede un rigoroso controllo dell'ossidazione anodica. Il metodo proposto e brevettato da Pietro Pedeferrì nel 2001 [14] è una potente tecnica che permette l'ottenimento di una vasta gamma di bellissimi colori.

Le proprietà dei film "colorati" che si formano durante il processo di anodizzazione del titanio sono fortemente condizionate dalla fase iniziale del trattamento. Se il "primo" film si forma con adeguata morfologia e nanostruttura, anche il film che si accresce successivamente conserva tali proprietà. Se il "primo" film si forma in modo incontrollato, il film che si accresce su di esso diviene non aderente e fragile. Inoltre i film ottenuti seguendo la procedura ottimizzata consentono di ampliare la gamma di colori otti-



**Fig. 6 - Apparenza di campo su titanio (Pietro Pedefferri, 1991 "La Place" 38x38 cm)**

*Fig. 6 - Field appearance on titanium (Pietro Pedefferri, 1991, "La Place" 38x38 cm)*

bili, di avere maggiore brillantezza e saturazione dei colori stessi ed anche una maggiore resistenza all'abrasione.

Le due immagini in Figura 5 mostrano, in scala microscopica e in scala macroscopica, un campione di titanio ossidato a 70 V, parte con metodo tradizionale e parte seguendo il procedimento descritto nel brevetto. Si può notare come la colorazione di tutti i grani cristallini, quando l'ossidazione venga effettuata con il procedimento brevettato, risulti perfettamente uniforme. Questo fatto consente di ottenere colori molto più intensi e resistenti di quelli prodotti tradizionalmente. La maggiore intensità della colorazione rispetto a quella che si può ottenere con l'ossidazione tradizionale è dovuta all'assenza di zone non colorate; la maggior resistenza alla corrosione al fatto che non essendoci zone non ossidate, meno resistenti, tutta la superficie risulta essere più resistente all'azione degli acidi.

Inoltre Pietro Pedefferri ha usato questo metodo elettrochimico come una tecnica pittorica sfruttando una peculiarità della crescita degli ossidi. Questo comportamento, chiamato "memoria del titanio", consente l'ottenimento sulle superfici di motivi e immagini chiamate "apparenze" in onore di Leopoldo Nobili, l'inventore dell'arte metallocromica. Queste apparenze mostrano aspetti invisibili dei fenomeni che hanno avuto luogo, o che sono in corso, sulla superficie del titanio. Pietro Pedefferri chiama le prime apparenze di campo e le seconde apparenze di movimento [15,16].

Le apparenze del primo tipo sono ottenute quando il titanio viene ossidato in presenza di una distribuzione di corrente non uniforme. Esse creano una mappa dello spessore dell'ossido, e pertanto della carica elettrica scambiata in ogni punto della superficie, e forniscono informazioni sulla distribuzione di corrente sulla superficie di titanio e



**Fig. 7 - Apparenza di movimento (Pietro Pedefferri, 1985, "Onde di cielo" 17x33 cm)**

*Fig. 7 - Movement appearance on titanium (Pietro Pedefferri, 2001 "Sky waves" 17x33 cm)*

sul campo elettrico: in tali casi, colori rappresentano la "soluzione cromatica" dell'equazione di Laplace relativa al campo elettrico che li ha generati (Figura 6). Queste apparenze fotografano dunque il "paesaggio" nanostrutturato degli ossidi e i vari colori, analogamente alle curve di livello, ne danno "l'orografia" svelando il mondo infinitamente piccolo e complesso ove operano le nanotecnologie.

Le apparenze di movimento (Figura 7) sono ottenute oscillando il potenziale elettrochimico del titanio a contatto con una soluzione nell'intorno di un valore critico. Ogni volta che il potenziale varia la posizione del liquido viene registrata sulla superficie del titanio. Queste apparenze sono di fatto cronofotografie: il fenomeno che appare rivela il movimento del liquido e la frequenza degli scatti è quella delle oscillazioni del potenziale. Apparenze simili

possono descrivere processi fisico-chimici. Per esempio, immergendo in un liquido conduttivo una lastra di titanio precedentemente bagnata con un fluido non conduttivo, è possibile determinare le posizioni successive del fronte di avanzamento della soluzione sulla superficie e visualizzare i fenomeni di miscelazione o reazione chimica.

Le apparenze di movimento dipendono da come i processi si siano prodotti alle superfici, forzando in moto del fluido con pieghe e fori sulle lastre di titanio, ponendo ostacoli, o cambiando la natura e la composizione della soluzione o ancora creando onde, o vortici.

Le apparenze di campo e di movimento sono diverse, e trasmettono sensazioni diverse, ma entrambe mostrano altrettanto bene il lato invisibile della natura.

## CONCLUSIONI

L'ossidazione anodica sviluppata da Pedefferri è un formidabile strumento per ottenere curve e disegni che sono la fedele e dettagliata rappresentazione grafica della legge temporale con cui, sulla superficie del titanio, si producono fenomeni naturali oppure movimenti deliberatamente effettuati. Al contempo questo metodo è anche una potentissima tecnica pittorica. Negli anni le tecniche messe a punto e i risultati ottenuti sono stati illustrati su riviste e libri e raccolti in mostre. Sono stati presentati in convegni sugli aspetti scientifici e tecnologici della finitura superficiale dei metalli e in seminari sul tema "Scienza ed Arte" in Italia e all'estero. Nel 1989 a Parigi le apparenze su titanio hanno avuto l'onore di essere premiate al concorso internazionale Science pour l'Art assieme ai frattali di Benoît Mandelbrot, e di essere inserite nel programma di esposizioni della Fondazione Corrente di Milano (1996) e della Triennale di Milano (2010). Per meriti scientifici nel campo della corrosione e protezione dei metalli, oltre che per meriti artistici, Pedefferri è entrato a far parte dell'Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, di cui è stato membro effettivo. In collaborazione con Alberto Casiraghi e numerosi poeti, tra cui Alda Merini, Annalisa Cima e Giancarlo Consonni, ha realizzato per le Edizioni Pulcinoelefante più di duecento "libri" a tiratura limitata impreziositi con pitture su titanio. Nel corso di più di quarant'anni le sue opere sono cambia-

te nei disegni, nei colori, nelle finiture superficiali e nelle tecniche con cui le ha prodotte, ma hanno conservato intatto "l'interno lume" che dà loro "leggerezza di aurora". Che poi è la loro magia.

## BIBLIOGRAFIA

- 1] E. Gaul, Coloring titanium and related metals by electrochemical oxidation, *J. Chem. Educ.* 70 (1993) 176-179.
- 2] P.S. Gordienko, U.V. Kharchenko, S.B. Bulanova, E.S. Panin, V.K. Usol'tsev, V.A. Dostovalov, Physicochemical properties of coatings formed on titanium by microarc oxidation with energy regulation in breakdown zones, *Prot. Met.* 44 (2008) 475-478.
- 3] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs. anodizing, *Mater. Sci. Eng. C* 30 (2010) 921-927.
- 4] X-J. Li, G-A. Cheng, W-B. Xue, R-T. Zheng, Y-J. Cheng, Wear and corrosion resistant coatings formed by microarc oxidation on TiAl alloy, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 148-152.
- 5] T.Ohtsuka, N.Nomura, The dependence of the optical property of Ti anodic oxide film on its growth rate by ellipsometry, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1253-1263.
- 6] S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns, E. Terryn, Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry, *Surf. Coat. Technol.* 185 (2004) 303-310.
- 7] S. Schroth, M. Schneider, T. Mayer-Uhma, A. Michaelis, V. Klemm, Investigation of thin oxide films on titanium for capacitor applications, *Surf. Interf. Anal.* 40 (2008) 850-852.
- 8] M.V. Diamanti, M.P. Pedefferri, C.A. Schuh, Thickness of anodic titanium oxides as a function of crystallographic orientation of the substrate, *Metal. Mater. Trans. A* 39 (2008) 2143-2147.
- 9] M.V. Diamanti, B. Del Curto, M.P. Pedefferri, Anodic oxidation of titanium: from technical aspects to biomedical applications, *J. Appl. Biomater. Biomech.* 9 (2011) 55-69.
- 10] H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2063-2073.
- 11] M.V. Diamanti, M.P. Pedefferri, Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation, *Corros. Sci.* 49 (2007) 939-948.
- 12] R. Tiley, *Colour and Optical Properties of Materials*. England: Wiley, 2000.
- 13] *Fundamentals of Color and Appearance*. Newburg, NY: GretagMacbeth, 1998.
- 14] EP 1199385 (2001) Method of coloring titanium and its alloys through anodic oxidation.
- 15] P. Pedefferri, *Colours on titanium*. Milan: Clup, 1982.
- 16] P. Pedefferri, *Movements on titanium*. Milan: Clup, 1984.

## Anodic oxidation between science and art

**Keywords:** Titanium - Anodic oxidation - Interference - Metallography

The study of interference colours that may appear at the surface of a metallic material dates back to the early XIX century. From that time on other studies followed, focusing in particular on titanium. Among them the work of Pietro Pedefferri on titanium anodising gave rise to the development of a robust technique that permits to obtain fascinating colors on the surface of titanium, while maintaining an engineering control.

The method proposed and patented by Pietro Pedefferri is a powerful technique that permits the obtaining of a wide range of beautiful colours. Furthermore Pietro Pedefferri used this electrochemical method as a painting technique exploiting a peculiarity of the oxides growth, the "memory of titanium", which permits the obtaining on the surfaces of pattern and images called "appearances" in honor of Nobile, the inventor of art. These appearances show invisible aspects of phenomena that took place, or that are taking place, on the surface of titanium. Pietro Pedefferri called the former field appearances and the latter movement appearances.

Field and movement appearances are different, and therefore convey different sensations. There is one thing they do equally as well, that is, to show the invisible side of nature.