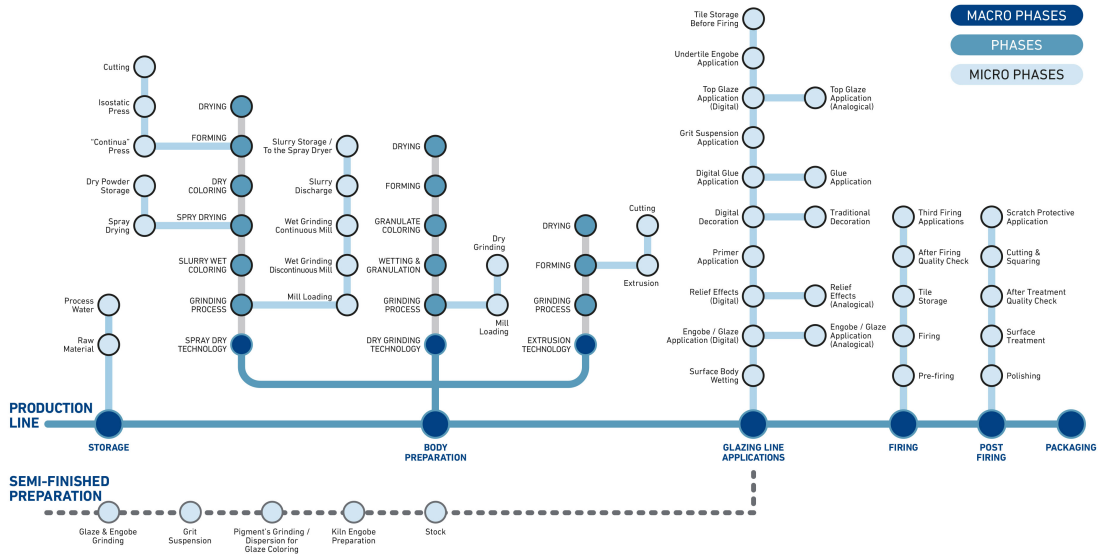




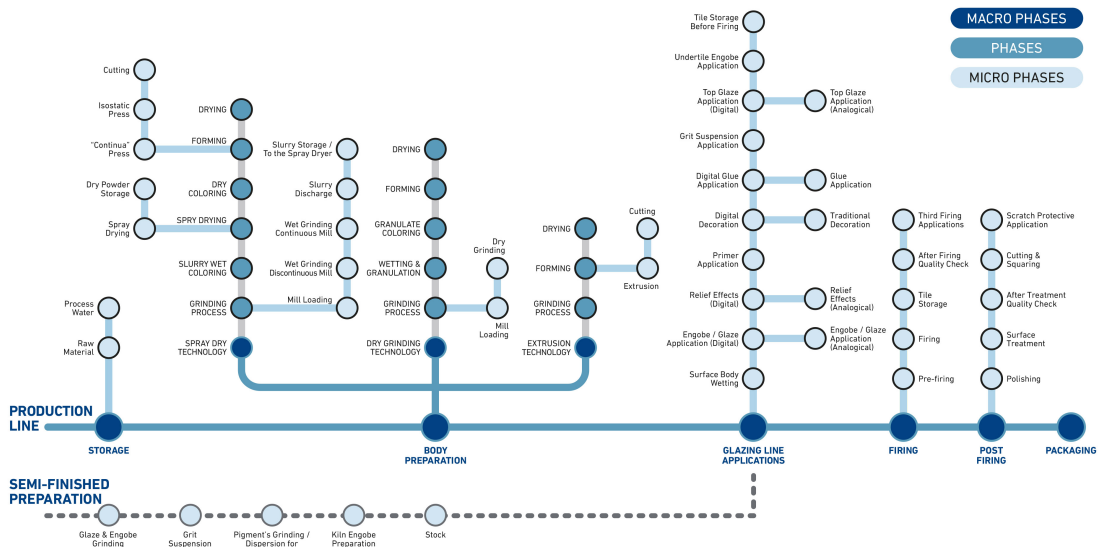
ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

APPARENTLY INVISIBLE YET CONSTANTLY PRESENT At every stage of the ceramic production process

A journey through problems & solutions



#35 MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA E PRODUZIONE CERAMICA





ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

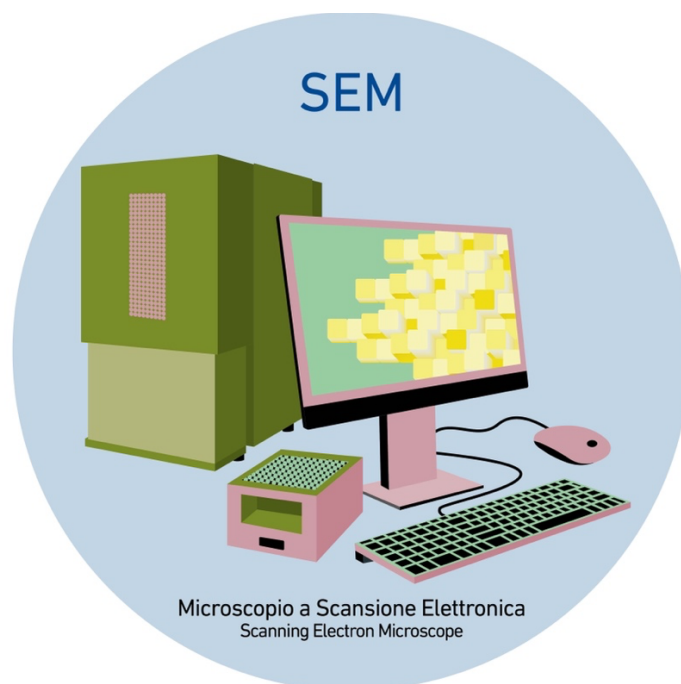
2 | 10

Indice

1. Definizione.....	02
2. Funzionamento.....	03
3. Risoluzione.....	05
4. Composizione e struttura del materiale analizzato.....	06
5. Esempi.....	07
a. Trattamenti di protezione superficiale.....	07
b. Spillature.....	07
c. Ribolliture.....	09

1. DEFINIZIONE

Il termine SEM è un acronimo che concentra in una parola le iniziali di un preziosissimo strumento di indagine: il **M**icroscopio a **S**cansione **E**lettronica (dall'inglese Scanning Electron Microscope). Si tratta di uno strumento ad alta tecnologia che, diversamente dal microscopio ottico, anziché sfruttare la luce come sorgente di radiazioni utilizza una sorgente elettronica (solitamente Tungsteno). *Tale sorgente emette un flusso di elettroni primari concentrato da una serie di lenti elettromagnetiche che viene deflesso da una lente obiettivo.*



Questa la definizione di Wikipedia.

Vediamo di riformulare la definizione accademica per capire con parole più elementari il funzionamento di questo prezioso strumento, la cui invenzione risale agli anni trenta e dunque a tempi relativamente recenti. La principale differenza tra microscopio ottico e microscopio elettronico risiede nel fatto che - per ottenere l'immagine della superficie (nel nostro caso ceramica) - il primo utilizza la luce mentre il secondo gli elettroni.



ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

3 | 10

Questa diversa sorgente, unitamente a diversi altri benefici, produce un significativo vantaggio: l'analisi non si limita ad approfondire il COSA ma entra nel merito del COME.

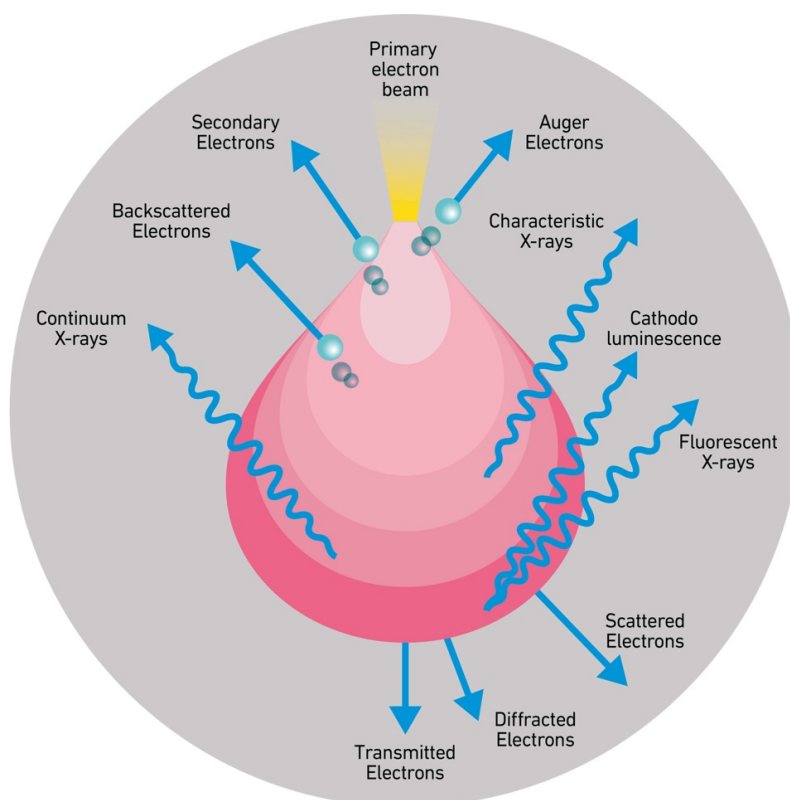
L'uso di elettroni produce infatti una serie di fenomeni fisici che possono essere sfruttati non solo per vedere la superficie ma anche per comprendere la sua composizione, *come* è fatta.

2. FUNZIONAMENTO

Cosa succede tecnicamente?

Un fascio di elettroni viene estratto dalla sorgente, collimato ed accelerato dal sistema di lenti elettromagnetiche del microscopio elettronico-verso la superficie che è oggetto d'analisi. Gli elettroni così accelerati interagiscono con il primo sottilissimo strato della materia del campione, il quale a sua volta emetterà altri elettroni.

Per semplificare al massimo possiamo dire che gli elettroni che emergendo dal campione consentono di ottenere le informazioni di maggior rilievo sono, in primo luogo, gli elettroni del fascio incidente riflessi elasticamente, i quali mantengono inalterata la propria energia (elettroni primari), ed in secondo luogo gli elettroni scalzati dalla superficie del campione a causa dell'interazione anelastica del fascio elettronico con questa (elettroni secondari). Quando gli elettroni secondari vengono emessi dal campione, questo si troverà in uno stato eccitato ad energia elevata.



Per poter misurare gli elettroni primari e secondari che emergono dal campione senza che questi vengano annichiliti (distrutti o ridotti al nulla) dall'atmosfera, il campione, la sorgente elettronica ed i detector dello strumento si trovano in una camera ad alto vuoto.



INTERAZIONE ELASTICA ED ANELASTICA: DEFINIZIONE

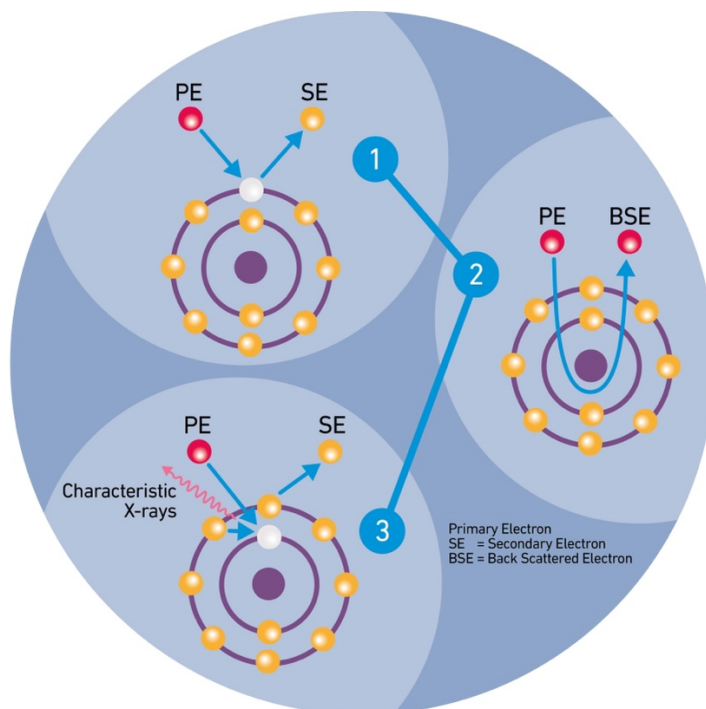
Se l'energia meccanica totale dei corpi è rimasta invariata (e quindi le velocità dei due corpi dopo l'urto hanno o direzione o verso o intensità diverse tra loro), allora si parla di urto elastico. Se l'energia meccanica dei corpi è stata parzialmente dissipata nell'urto, allora si parla di urto anelastico.

Cosa si intende per interazione elastica del fascio di elettroni incidente con la materia?

Gli elettroni riflessi (in inglese backscatterati) riemergono dalla materia con la stessa energia e possono essere utilizzati per ricostruire un'immagine del campione con il quale hanno interagito. Le informazioni che otteniamo da queste interazioni, oltre alla morfologia, sono relative anche alla densità della materia: tanto più la materia è densa (atomi più pesanti), tanto più probabile sarà che avvenga un'interazione elastica con essa; viceversa se la materia è meno densa (atomi leggeri), è meno probabile che questo tipo di interazione avvenga e meno elettroni raggiungeranno i detector della macchina.

Cosa si intende per interazione anelastica degli elettroni incidenti?

Parte dell'energia posseduta dagli elettroni incidenti viene trasferita alla materia sulla quale questi collidono. Immaginiamo che gli elettroni legati ai nuclei atomici della materia vengano letteralmente colpiti dagli elettroni del fascio incidente. In questo processo gli elettroni incidenti trasferiranno parte della loro energia all'elettrone legato che verrà scalzato. Gli elettroni scalzati in questo modo vengono chiamati elettroni secondari. Il materiale dal quale questi elettroni emergono ora si troverà in uno stato definito eccitato. Gli elettroni secondari che emergono dalla superficie possono essere utilizzati dalla macchina per ottenere immagini ad altissima risoluzione e tridimensionalità. Il processo per il quale la materia del campione passa ad uno stato energetico elevato ad uno più basso attraverso l'emissione di raggi X (caratteristici per ogni specie atomica) consente di determinarne la composizione.



Che cosa significa tutto questo?

Proviamo a tradurlo in parole ancora più semplici.



ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

5 | 10

Possiamo approssimare dicendo che la materia in stato di quiete è solitamente contraddistinta da una condizione di minima energia ed elettro neutralità, cioè uno stato in cui la carica netta è uguale a zero, ed ogni nucleo atomico è circondato dal corrispondente numero di elettroni ad esso legati.

Gli elettroni accelerati del microscopio, andando a rimuovere gli elettroni degli orbitali più interni degli atomi superficiali creano uno stato eccitato: si generano cioè localmente degli atomi costituiti da una lacuna elettronica, cioè con un numero inferiore di elettroni rispetto a quello loro iniziale.

Questo nuovo stato in cui viene a trovarsi la materia sarà pertanto a più alta energia rispetto all'elettro neutralità iniziale. Gli atomi del campione tenderanno successivamente a ritornare – per loro natura – in una condizione ad energia inferiore. Durante la transizione tra i due stati, si assisterà all'emissione di energia sotto forma di raggi X con energia corrispondente alla differenza energetica tra i due stati.

Più precisamente ancora: la maggior parte degli elettroni scaricati dal microscopio rimbalza sul campione da analizzare ma alcuni di essi posseggono una energia sufficiente a scalzare una parte degli elettroni presenti sulla superficie: la materia si troverà in uno stato ad alta energia, quindi instabile, che tenderà ad evolvere in una condizione a maggior stabilità, o comunque ad uno stato ad energia inferiore rispetto a quello che è venuto a crearsi.

Sono i processi di eccitazione (emissione di elettroni secondari) e diseccitazione (emissione di raggi X) che prendono parte durante l'interazione tra gli elettroni generati dal microscopio ed il campione che consentono di determinare la composizione atomica dello stesso campione che li ha generati ed emessi. L'immagine viene ottenuta in sostanza rielaborando le informazioni che si ottengono dalle interazioni elastiche tra elettroni del fascio incidente e la superficie del campione.

In altre parole ancora potremmo diversamente dire che è proprio in base al modo in cui gli elettroni rimbalzano sul campione che si genera l'immagine che ci consente di acquisire informazioni e dati.

E il microscopio ottico, come funziona?

Un normale microscopio funziona sulla base delle leggi dell'ottica: la luce colpisce la superficie e, rimbalzando, entra all'interno della lente. Grazie al fenomeno della diffrazione (della luce) si ottiene l'ingrandimento dell'immagine e la risoluzione dell'immagine dipende dalla lunghezza d'onda della luce visibile.

3. RISOLUZIONE

Sul piano della risoluzione, il Microscopio a Scansione Elettronica consente di ottenere risoluzioni dell'immagine molto più elevate e dunque più definite. Perché?

La risoluzione dipende solitamente dalla sorgente che si utilizza per eccitare la superficie e – di norma – minore è la lunghezza d'onda maggiore sarà la risoluzione. La sorgente derivante dalla luce visibile ha in tal senso una lunghezza d'onda nettamente superiore a quella di un elettrone e dunque il microscopio ottico produce per sua stessa natura immagini dalla risoluzione inferiore.



ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

6 | 10



4. COMPOSIZIONE E STRUTTURA DEL MATERIALE ANALIZZATO

La migliore risoluzione, tuttavia, non è il solo beneficio.

Unitamente ad essa, infatti, il SEM permette – pur perdendo le informazioni in merito al colore dovute al mancato utilizzo di fotoni – di conseguire dati aggiuntivi in merito alla composizione superficiale della materia che si sta analizzando.

Un esempio esplicativo dal mondo della ceramica.

Prendiamo una superficie sulla quale è stato applicato un inchiostro digitale blu, poi ricoperto da una vetrina trasparente.

Con gli occhi (e con il microscopio ottico) si visualizza sia il colore blu presente sotto alla vetrina che la vetrina stessa mentre con il microscopio a scansione elettronica si legge la composizione della vetrina e non la composizione del colorante.

Questo dettaglio ci rivela un aspetto fondamentale: il microscopio ottico consente di visualizzare più strati senza tuttavia restituire alcuna informazione circa la composizione del materiale mentre il microscopio a scansione elettronica, pur fermandosi solo al materiale più in superficie (nel caso specifico la vetrina) riporta nel dettaglio la struttura degli elementi che compongono la vetrina.

Cosa succede se il medesimo campione viene analizzato in sezione?

Con il SEM si acquisiscono numerose informazioni sulla struttura e composizione sia della vetrina che del pigmento blu (gli strati che si interfacciano) mentre con il microscopio ottico si possono conseguire solo informazioni relative alla morfologia: è possibile cioè verificare la presenza dei diversi elementi senza tuttavia evincerne la composizione. L'azione del microscopio a scansione è pertanto in grado di elaborare, in caso di difetti, in quale strato tali difetti si trovano, da cosa sono stati generati e la stessa composizione del materiale responsabile dell'anomalia.



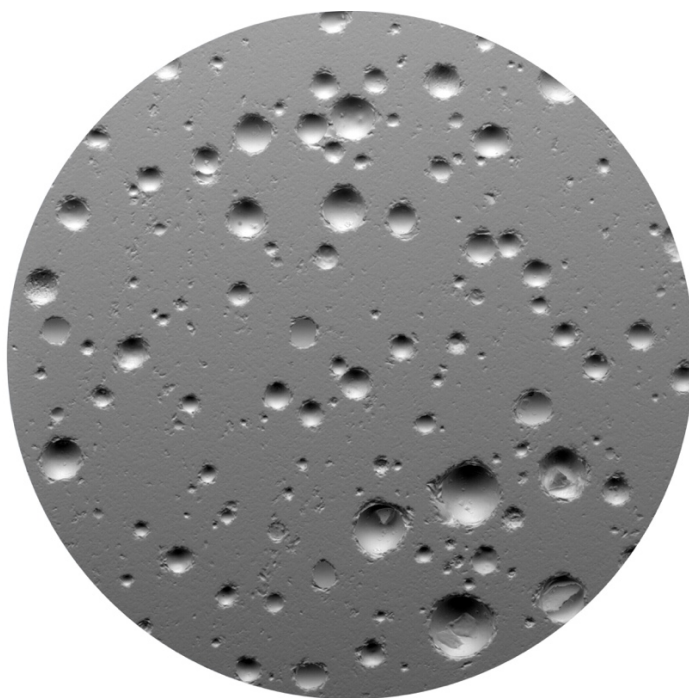
ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

7 | 10

5. ESEMPI

- **ESEMPIO #01: TRATTAMENTI DI PROTEZIONE SUPERFICIALE**

Un altro esempio illuminante sul diverso meccanismo dei delle due tipologie di microscopio lo si può ottenere affrontando il tema dei trattamenti di protezione superficiale che di norma vengono applicati sulla superficie delle piastrelle levigate per colmare le porosità superficiali aperte (emerse dopo la levigatura o lappatura) proteggendole da sporco e attacchi chimici che nel tempo potrebbero compromettere il materiale.



L'analisi della superficie per mezzo di un microscopio ottico, poiché la vetrina che si viene a creare dopo l'applicazione è completamente trasparente, non permette di verificare con accuratezza se i pori sono stati realmente e correttamente riempiti. Più precisamente: è possibile intuire se i pori sono pieni ma un eventuale dato sul loro completo e sicuro riempimento non è attendibile.

Viceversa il SEM – restituendo immagini che riguardano la parte più superficiale del campione – permette di vedere e misurare con estrema precisione non solo la dimensione delle porosità ma anche di valutare il loro completo e corretto riempimento.

- **ESEMPIO #02: SPILLATURE**

La spillatura è un difetto dello smalto che si manifesta come micro-foro sulla superficie della piastrella e che può attraversare lo smalto superficiale ma anche la sottostante graniglia fino a raggiungere, in casi estremi, l'engobbio.

Essa può formarsi per svariati motivi e la sua origine la si può individuare – tra gli strati che compongono il corpo ceramico - in punti sempre diversi. A solo titolo di esempio, in alcuni casi il difetto potrebbe emergere direttamente nel supporto pressato andando a coinvolgere tutti gli strati



ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

8 | 10

sovrastanti. In altre circostanze il problema potrebbe coinvolgere solamente l'engobbio e lo strato ad esso adiacente, o in congiunture ancora diverse il difetto potrebbe interessare solo lo strato di graniglia.

Il microscopio a scansione elettronica è sostanzialmente in grado (analizzando il campione in sezione) di individuare con precisione e dovizia di dettagli il punto d'origine del problema, andando conseguentemente a definire la fase produttiva in cui esso è emerso e contribuendo pertanto a dare le giuste indicazioni per le azioni correttive che dovranno essere messe in campo.

Com'è l'immagine della spillatura restituita dal SEM?



L'aspetto più rilevante ha a che vedere con gli importanti cambi di composizione del materiale, visibili in sezione. Al contempo, l'analisi permette di entrare nel dettaglio e verificare in profondità il tipo di variazione come ad esempio la presenza di materiali molto densi (di norma dei metalli) sviscerandone minuziosamente i loro elementi costitutivi.

In questo senso il microscopio ottico consentirebbe di vedere la morfologia (presenza e forma) di dette intrusioni senza tuttavia scannerizzarne le sostanze che le compongono. In alcuni casi lo strumento potrebbe addirittura non registrare nemmeno la variazione di colore promossa dagli elementi in eccesso. In altri termini, per esempio, in concomitanza di un engobbio e di uno smalto dal colore molto simile è arduo capire dove finisce l'uno ed inizia l'altro. E se anche fosse possibile individuare la loro diversa forma, apparirebbero sostanzialmente uguali non potendone conoscere la diversa composizione.

Con il microscopio a scansione elettronica, invece, si può vedere ad esempio il cambio di composizione dovuto ad una inclusione metallica che cambia la fusibilità – localizzata – producendo il difetto. In questo caso specifico si renderà necessario risalire alla provenienza del metallo: potrebbe ad esempio essere dovuta ad un vaio rotto (setaccio) o ad una materia prima contaminata.



ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

9 | 10

Nel caso in cui non si riuscisse a circoscrivere il metallo in questione, occorrerà indagare la formulazione dell'engobbio o dello smalto scoprendo, a solo titolo di esempio, la presenza di un inappropriato contenuto di organico o di una eccessiva quantità di umettanti (che in cottura possono produrre fenomeni di degassazione troppo violenti).

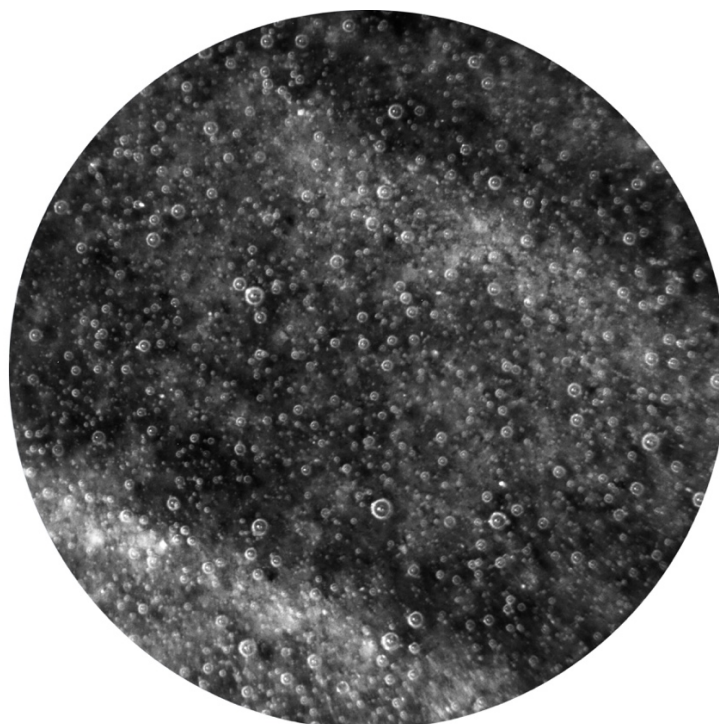
N.B. Gli umettanti sono additivi che consentono di mantenere umida l'applicazione e rallentare la perdita di acqua della sospensione, tenendola altresì lubrificata ed evitando in questo modo, ad esempio, l'otturazione degli ugelli.

- **ESEMPIO #03: RIBOLLITURE**

La ribollitura è un altro tipo di difetto la cui analisi per mezzo del SEM può risultare molto efficace. Di norma è visibile anche ad occhio nudo e si manifesta con la presenza di bolle incluse all'interno dello smalto o della graniglia che si trova nella parte superficiale del pezzo.

Anche in questo caso le origini possono essere molteplici e di norma si sommano le une alle altre, interagendo e influenzandosi reciprocamente:

- rilascio tardivo di gas che rimane intrappolato (quando lo smalto è già fusibilizzato)
- composizione di graniglia o smalto troppo ricca di sostanze organiche che bruciano in modo inappropriato
- presenza eccessiva all'interno dello smalto di sostanza fondente che anticipa la fusione della parte solida
- interazione con sostanze (come ad esempio gli inchiostri) che vanno a fusibilizzare la sostanza successivamente applicata





ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

10 | 10

Queste sono solo alcune delle cause e sono, per lo più, sempre in relazione tra loro. Ognuna di esse contribuisce in ogni caso a rendere il sistema inadatto al ciclo di cottura che è stato impostato dal produttore: il microscopio a scansione elettronica permette di capire e sviscerare nel dettaglio il groviglio di casistiche che di volta in volta possono emergere ed impattare negativamente sul processo produttivo e sul prodotto finale.

www.zschimmer-schwarz-ceramco.it

www.ceramco.it

www.zslab.it