

Sensoren für Verbunddrähte aus Niob-Titan und Kupfer

Marc KREUTZBRUCK *, Philipp BAUER **, Fritz CASPERS ***, Simon HECK ***,
Frank MÜLLER ***, Rainer POHL *, Christian SCHEUERLEIN ***,
Roland SICKERT *, Christiane MAIERHOFER *, Daniel BRACKROCK *

* BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

** Technische Universität München, München

*** European Organization for Nuclear Research (CERN), Geneva 23, Schweiz

Kurzfassung. Der Large Hadron Collider (LHC) des europäischen Kernforschungszentrums CERN ist einer der weltweit größten und leistungsfähigsten Teilchenbeschleuniger. Um den Teilchenstrahl auf seiner Kreisbahn zu halten, werden mit Hilfe supraleitender Spulen sehr starke Magnetfelder erzeugt. Die hierzu benötigten hohen Ströme werden über Verbunddrähte aus Niob-Titan und Kupfer geleitet.

Die Drähte werden u.a. durch Ultraschallschweißungen miteinander verbunden. Eine mangelhafte Verbindung kann zur Erwärmung der Kontaktstelle und in Folge davon zum Zusammenbruch der Supraleitung führen.

Auf Anfrage des CERN wurden an der BAM Untersuchungen zur Prüfbarkeit solcher Verbindungen bei Umgebungstemperatur durchgeführt. Es gelang, für einen Verbindungstypen einen Wirbelstromsensor für eine manuelle Prüfung zu entwickeln.

Ein Prototyp des Sensors befindet sich beim CERN in der praktischen Erprobung. Das Sensorprinzip sowie Prüfergebnisse aus Labor und Praxis werden vorgestellt.

Einführung

Im Zusammenhang mit der Konsolidierung der Hauptstromverbindungen des Large Hadron Collider (LHC) am CERN wurden an der BAM Untersuchungen mit Ultraschall und aktiver Thermographie als mögliche Verfahren für die Zerstörungsfreie Prüfung von Lötverbindungen durchgeführt. Hierzu wurde in [1, 2 und 3] bereits ausführlich berichtet. Im ersten Teil dieses Beitrages werden die wesentlichen Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Zum elektrischen Anschluss sogenannter Korrekturmagnete haben sich Ultraschallschweißungen von Verbunddrähten aus Niob-Titan und Kupfer als zuverlässige Verbindung am CERN etabliert [4]. Für diese Schweißungen wurden ebenfalls Untersuchungen zur Prüfbarkeit mit ZfP-Methoden (Wirbelstrom und aktive Thermografie) an der BAM durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Hauptteil dieses Beitrages präsentiert.

1. Untersuchungen an induktionsgelöteten Kupferdrähten

1.1 Untersuchte Probekörper

Für die Untersuchungen der zerstörungsfreien Prüfbarkeit von Lötverbindungen wurden zwei Probekörper basierend auf Kupferkabeln mit Abmessungen von $120 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$ angefertigt. Als Shunt-Widerstände wurden Cu-Bleche mit 2 und 3 mm Dicke mittels SnPb-Induktionslötens aufgebracht. Unterschiedlich große Stücke aus Kapton-Folien simulieren acht Ablösungen mit den Abmessungen $10 \times 10 \text{ mm}^2$, $8 \times 8 \text{ mm}^2$, $6 \times 6 \text{ mm}^2$, $5 \times 5 \text{ mm}^2$, $4 \times 4 \text{ mm}^2$, $3 \times 3 \text{ mm}^2$, $2 \times 2 \text{ mm}^2$ und $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Entsprechende Aussparungen wurden in der Lötfolie berücksichtigt.

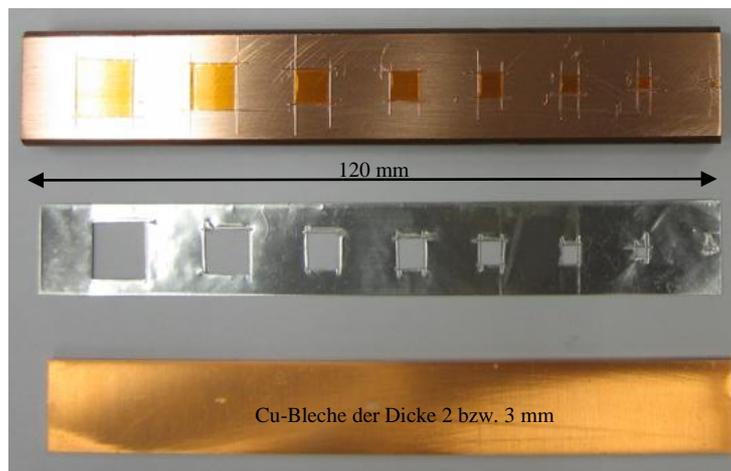


Bild 1: Aufbau der Probekörper vor dem Zusammenfügen

1.2 Ultraschalluntersuchungen

Diese Probekörper lassen sich mit Ultraschall prinzipiell sehr gut prüfen. Am CERN wurde hierzu als Referenzmessung eine Prüfung in hochauflösender Tauchtechnik durchgeführt (Bild 2b). Alle Fehler sind erkennbar. Solche Prüfungen erfordern jedoch einen relativ hohen Zeitaufwand. Die manipulatorgestützte Abtastung im Tauchbecken ist an realen Drahtverbindungen nur schwer realisierbar. Mit der Zielstellung einer verkürzten Prüfzeit und eines verringerten Manipulationsaufwandes wurden an der BAM Untersuchungen mit Matrix-Arrays an den Probekörpern durchgeführt.

Zum Einsatz kamen zwei verschiedene Matrix-Arrays und ein rechnergesteuertes „Compas-XL“-Ultraschallgerät, welches im Fachbereich 8.4 der BAM entwickelt wurde. Es wurden Versuche in *Touch down*- und *Scan*-Technik gemacht.

Bei der *Touch down*- Technik wird das Matrix Array auf der Oberfläche des Probekörpers aufgesetzt. Ohne eine Prüfkopfbewegung werden die einzelnen Schwingerelemente des Matrix Arrays sukzessive als Sender und Empfänger aktiviert.

Bei der *Scan*-Technik erfolgt mit dem Matrix-Array eine Abtastbewegung über die gesamte Fläche des Kupferkabels. Hierbei sind alle Schwingerelemente bei der Schallbündelerzeugung aktiv. Es wurden Messungen sowohl auf einer als auch auf mehreren Abtastspuren durchgeführt.

Bild 2 zeigt eine Übersicht über die wesentlichen Prüfergebnisse am Probekörper mit der Cu-Blechdicke von 3 mm.

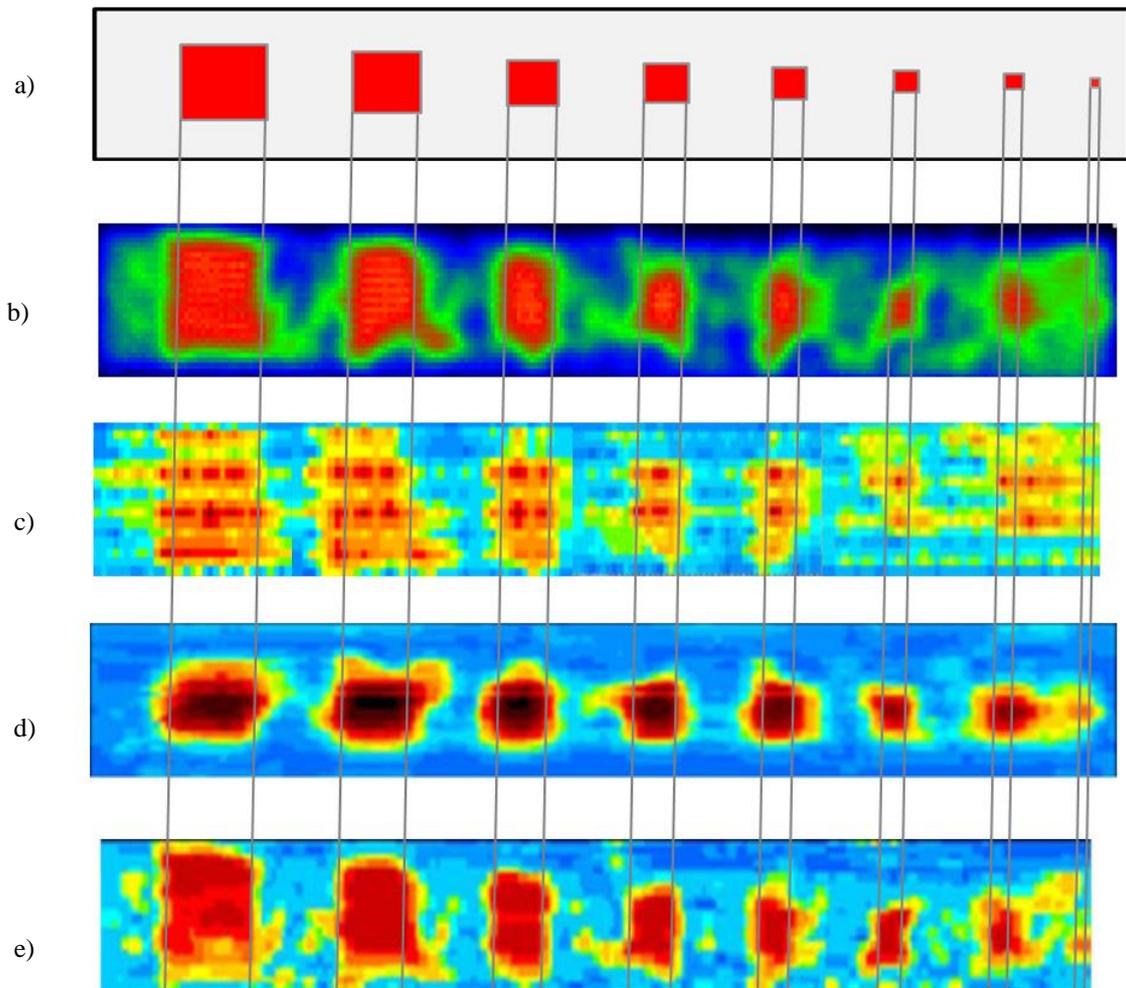


Bild 2: Zusammenstellung der Ultraschallergebnisse am Probekörper mit einer Blechdicke von 3 mm

- a) Skizze Probekörper
- b) C-Bild hochauflösende Ultraschall-Tauchtechnik
- c) C-Bild farbcodierte Signalamplituden aus Matrix-Array in *Touch down*-Technik
- d) C-Bild mit einem Matrix-Array längs einer Fahrspur
- e) C-Bild mit einem Matrix-Array längs mehrerer mäanderförmig angeordneter Fahrspuren

Für das dargestellte C-Bild der *Touch down*-Technik (Bild 2c) wurde der Prüfkopf viermal aufgesetzt und die Ergebnisse im Anschluss grafisch zusammengefügt. Die Lötfehlstellen können nachgewiesen werden. Eine Größenbestimmung der Defekte ist nur näherungsweise möglich.

Diese Größenabschätzung ist bei der Messung mit einem Matrix Array längs einer Fahrspur (Bild 2d) oder längs mehrerer, mäanderförmig angeordneter Fahrspuren (Bild 2e) schon wesentlich besser möglich.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass durch den Einsatz von Matrix-Arrays qualitative ausreichende bis hochwertige Prüfergebnisse im Vergleich zur Ultraschall-Tauchtechnik bei wesentlich verringerter Prüfzeit erzielt werden können. Insbesondere die *Touch down*-Technik scheint durch den Wegfall jeglicher mechanischer Manipulation ein großes Potential für die praktische Anwendung zu bieten. Die kommerzielle Verfügbarkeit geeigneter Matrix-Arrays und entsprechender Prüfgeräte wären für einen praktischen Einsatz jedoch eine entscheidende Bedingung.

1.3 Thermografieuntersuchungen

Für die aktive Thermografie sind verschiedene Prüfsysteme kommerziell verfügbar. Zudem bietet die Thermografie den Vorteil der berührungslosen Prüfung.

Im Rahmen der Entwicklung einer effizienten Prüfstrategie für die induktionsgelöteten Kupferdrähte wurden die Blitz- und die Lockin-Anregung sowie ein gekühltes InSb Infrarot(IR)-Kamerasystem im Wellenlängenbereich von 3,4 bis 5 μm und eine Mikrobolometer IR-Kamera im Wellenlängenbereich von 8-14 μm miteinander verglichen. Die Bilder 3-6 zeigen beispielhafte Ergebnisse.

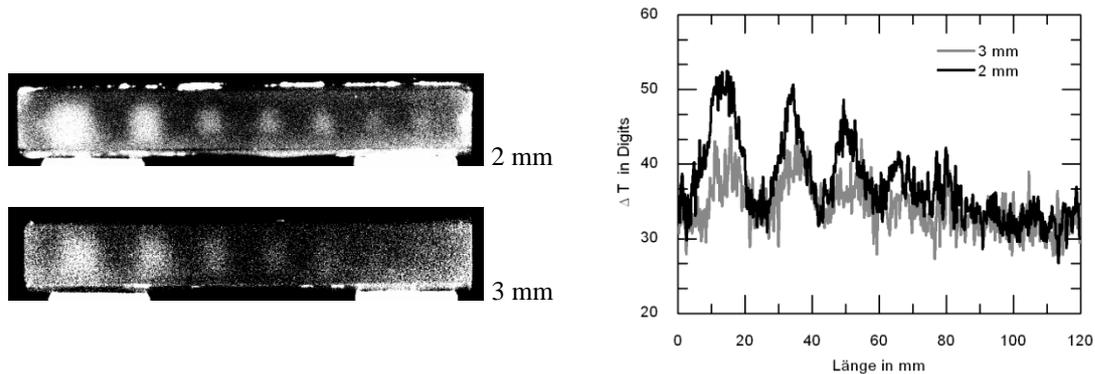


Bild 3: Thermogramme (links) und horizontale Linienprofile (rechts) aus der Mitte der Thermogramme zum Nachweis der Fehlstellen nach Blitzanregung, aufgenommen mit der InSb IR-Kamera.

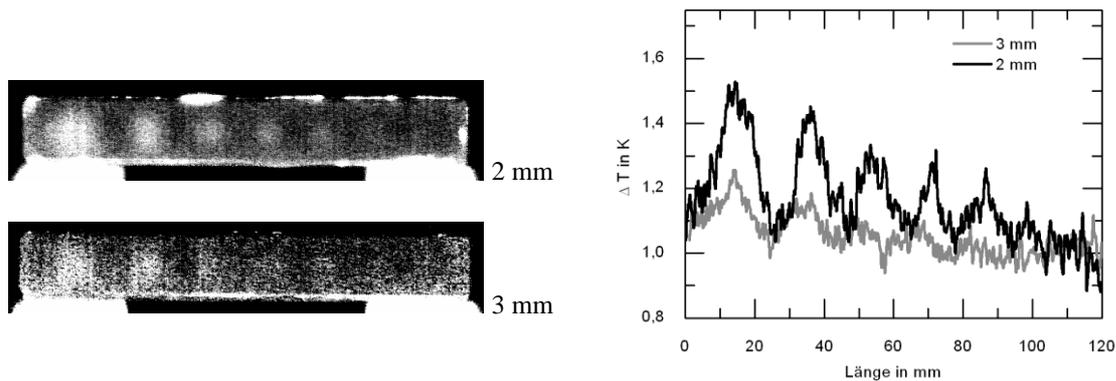


Bild 4: Thermogramme (links) und horizontale Linienprofile (rechts) aus der Mitte der Thermogramme zum Nachweis der Fehlstellen nach Blitzanregung, aufgenommen mit der Mikrobolometer IR-Kamera.

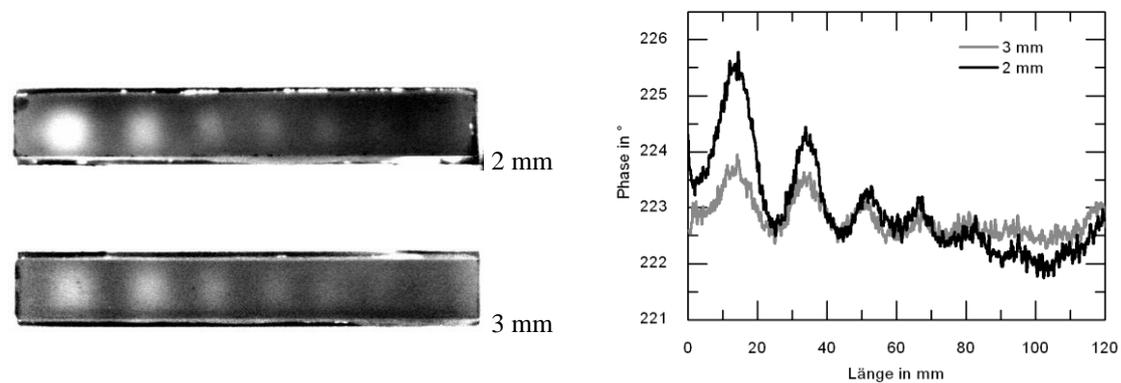


Bild 5: Phasenbilder (links) und horizontale Linienprofile (rechts) aus der Mitte der Phasenbilder als Ergebnis der Lockin Anregung bei 1 Hz, aufgenommen mit der InSb IR-Kamera.

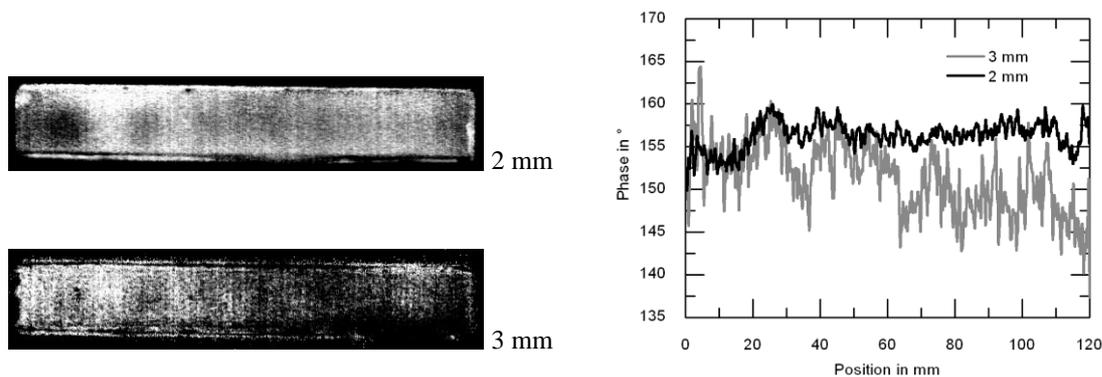


Bild 6: Phasenbilder (links) und horizontale Linienprofile (rechts) aus der Mitte der Phasenbilder als Ergebnis der Lockin-Anregung bei 0,5 Hz, aufgenommen mit der Mikrobolometer IR-Kamera.

Für Kupferblechdicken von 2 mm konnten mittels Blitzanregung und anschließender Auswertung des Temperaturkontrastes eines Thermogramms Fehlstellen bis zu einer Kantenlänge von 4 mm nachgewiesen werden. Diese können bereits mit einer Mikrobolometer IR-Kamera detektiert werden. Ein Vorteil der Blitzanregung sind die sehr kurzen Messzeiten. Das Verfahren kann jedoch nur bei dünneren Blechen eingesetzt werden.

Mit Hilfe der Lockin-Anregung und der gekühlten InSb IR-Kamera kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert werden, insbesondere für die 3 mm Blechdicke. In diesem Fall können Defekte bis zu einer Kantenlänge von 5 mm nachgewiesen werden. Nachteilig sind hier jedoch die deutlich längeren Messzeiten.

Eine Verbesserung der Ortsauflösung ließe sich bei der aktiven Thermografie mit Lockin-Anregung durch die Verwendung höherer Anregungsfrequenzen erreichen. Hierzu wurden bereits Untersuchungen mit einem LED-Array durchgeführt. Da zurzeit für diese Anregungsquellen aufgrund der geringen Leistungen die Messzeiten noch sehr lang sind, sind diese Systeme noch nicht praxisrelevant. Zukünftige Weiterentwicklungen werden sich jedoch mit der Optimierung von LED-Anregungssystemen beschäftigen.

2. Untersuchungen an US-geschweißten Niob-Titan-Verbunddrähten

2.1 Aufgabenstellung

Am LHC sind ca. 4000 Korrekturmagnete installiert, die mittels Verbunddrähten aus Niob-Titan und Kupfer angeschlossen werden. Der Zusammenschluss dieser Verbunddrähte erfolgt über ca. 50000 Ultraschallschweißungen [4]. Im Rahmen von Wartungs- und Reparaturarbeiten werden gelegentlich neue Schweißverbindungen hergestellt. Es bestand der Wunsch, neben visueller Inspektion und Präzessionswiderstandsmessung weitere ZfP-Methoden zur Überprüfung dieser Verbindungen zur Verfügung zu haben.

Zur Entwicklung und Qualifizierung einer solchen ZfP-Methode wurde in zwei Schritten ein Set von 23 Ultraschallschweißungen verschiedener Drahtgeometrien und Verbindungsqualitäten am CERN gefertigt und der BAM zur Verfügung gestellt.

2.2. Voruntersuchungen

Für Voruntersuchungen wurden 10 Proben gleicher Drahtgeometrie, aber unterschiedlicher Schweißnahtqualität, hergestellt. Die Proben waren klassifiziert in 4x gut; 2x schlecht und 4x mittel, aber noch akzeptabel.

2.2.1. Voruntersuchungen mit Thermografie

Für eine erste Einschätzung der Möglichkeiten der aktiven Thermografie wurden Messungen mit Blitzthermografie durchgeführt. Als Anregungsquelle kamen 4 Blitzlampen der Fa. Hensel vom Typ EH Pro 6000 zum Einsatz. Gemessen wurde mit einer InSb IR-Kamera (FPA 640x512) und einem 100 mm Objektiv. Die Oberflächen wurden mit Graphit geschwärzt und es wurde von beiden Seiten in Reflexion gemessen. Ausgewertet wurden die Temperaturverläufe in Abhängigkeit von der Zeit und nach der Puls-Phasen-Thermografie die entsprechenden Phasenbilder.

Die Gut-Proben zeigten im Gegensatz zu den Schlecht-Proben sehr homogene Phasenbilder. Bei den noch akzeptablen Proben war das Ergebnis von der Seite der Anregung abhängig. In Bild 7 werden Phasenbilder und Temperaturverläufe der vier Gut-Proben den beiden Schlecht-Proben beispielhaft für die Messung von der gleichen Seite aus gegenübergestellt. Im normierten Temperaturverlauf ist zu erkennen, wie bei den Schlecht-Proben die Wärmeableitung aufgrund der fehlerhaften Lötung reduziert ist, d. h. die schlechten Proben kühlen nach der Blitzanregung langsamer ab.

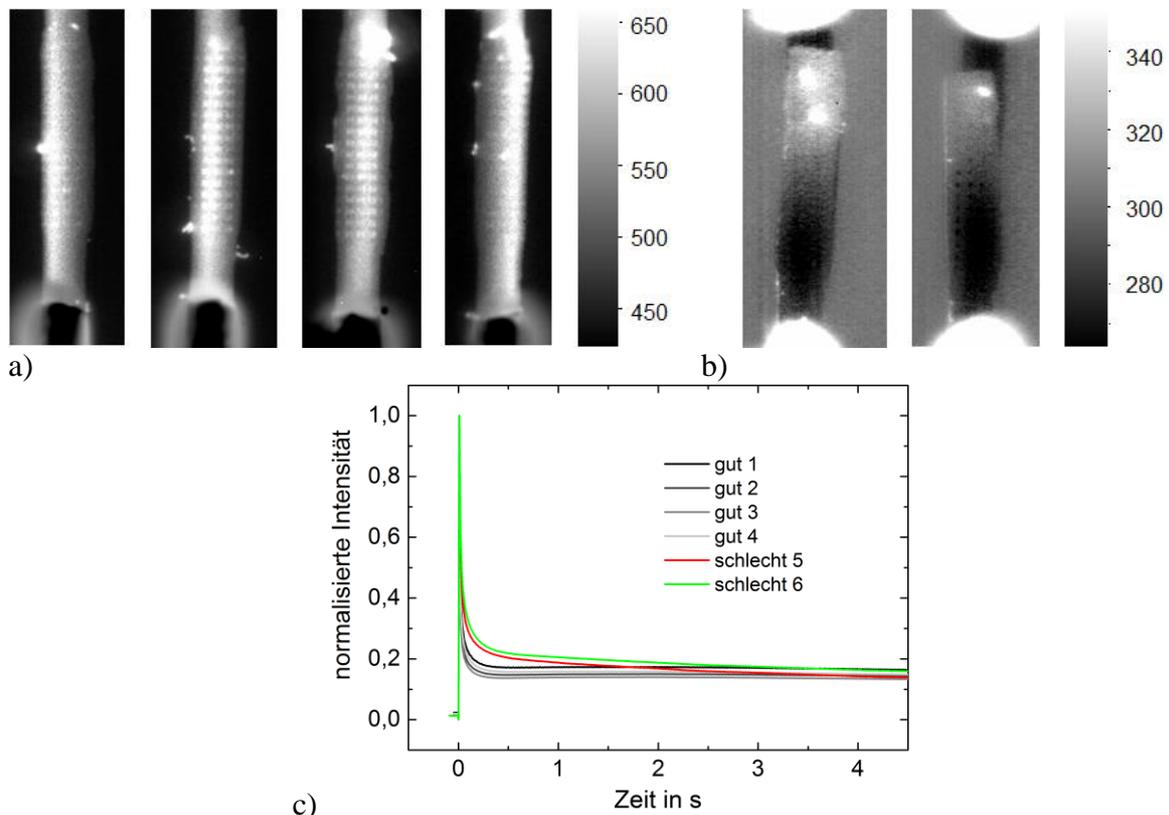


Bild 7: Phasenbilder der Gut-Proben (a) und Schlecht-Proben (b) nach Blitzanregung. c) zeigt die normierten Temperaturverläufe während und nach der Blitzanregung.

2.2.2 Voruntersuchungen mit Wirbelstrom

Als Idee zur Wirbelstromprüfung der Schweißverbindungen wurden die Möglichkeiten eines Gabelsensors getestet. Hierzu wurden die Spulensysteme zweier in der BAM entwickelter Sensoren mit einem Abstand von 3 mm gegenüberstehend fixiert. Die Sensoren wurden als Sende- Empfangssystem konfiguriert und an einem handelsüblichen Wirbelstromprüfgerät Elotest B320 mit 5 kHz betrieben. Im Raum zwischen den Sensoren wurden die Proben von Hand in allen denkbaren Positionen hin und her bewegt und die

Signale dazu aufgezeichnet. Bild 8 stellt die Ergebnisse der Gut- den Schlecht-Proben gegenüber. Die noch akzeptablen Proben waren von den Gut-Proben nicht zu unterscheiden.

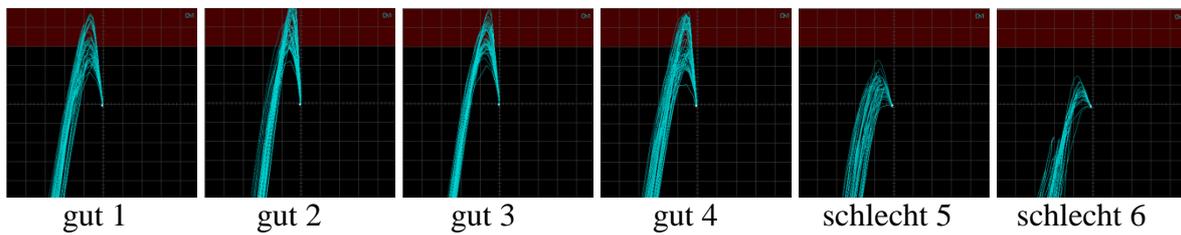


Bild 8: Wirbelstromsignale an den Gut-Proben (links) und Schlecht-Proben (rechts)

2.3 Entwicklung Wirbelstromsensor

Die Ergebnisse der Vorversuche zeigten für beide Verfahren ein gewisses Anwendungspotential. Da für die Wirbelstromprüfung keine Vorbehandlung der zu prüfenden Verbindungen erforderlich und der gerätetechnische Aufwand geringer ist, wurde im Weiteren die Entwicklung eines geeigneten Wirbelstromsensors betrieben.

Hierzu wurde ein weiteres Probenstet beim CERN gefertigt. Neun Proben haben eine, den ersten Proben vergleichbare Drahtgeometrie, aber unterschiedliche Verbindungsqualitäten. Vier Proben haben zusätzlich noch eine abweichende Drahtgeometrie. Da die Drahtgeometrie die Wirbelstromsignale stark beeinflussen kann, beziehen sich die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen nur auf die Proben gleicher Geometrie. Welche der Proben als gut oder schlecht einzustufen sind, wurde der BAM vorerst nicht bekannt gegeben.

2.3.1 Wirbelstromsensor mit Schalenkernen

Basierend auf den Vorversuchen wurden verschiedene Schalenkernpaarungen und verschiedene Prüffrequenzen getestet. Aufgrund von Informationen über die praktischen Prüfbedingungen vor Ort musste die Bewegungsrichtung des Sensors über der Schweißverbindung um 90° gedreht werden, was zu anderen Signalverläufen und Geräteeinstellungen als in den Vorversuchen führte. Die Gerätegrundeinstellung wurde so vorgenommen, dass die Probe 1 (gut) deutlich von Probe 5 (schlecht) zu unterscheiden war.

Als optimale Sensorkonfiguration ergab sich eine Schalenkernpaarung mit einem Durchmesser von 11 mm bei einer Prüffrequenz von 5 kHz. Mit dieser Konfiguration wurde der Prototyp eines Gabelsensors aufgebaut. Die Signale dieses Sensors, an den zur Einstellung genutzten Proben, werden im Bild 9 gezeigt.

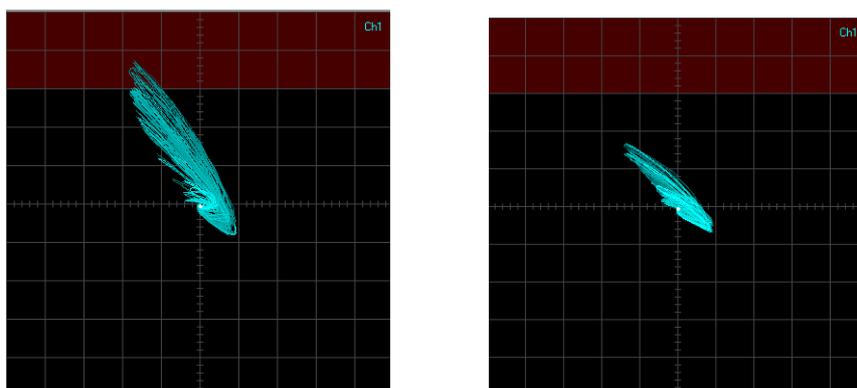


Bild 9: Wirbelstromsignale an der Gut-Probe (links) und Schlecht-Probe (rechts)

Nach Absprache mit CERN sollte eine weitergehende Quantifizierung der Prüfergebnisse erfolgen. Hierzu wurden die in den Screencopys aufgezeichneten maximalen Signalamplituden grafisch vermessen. Als vergleichendes Prüfverfahren wurden Widerstandsmessungen an den Proben durchgeführt. Es wurde ein Mikroohmmeter OM 21 in Vierleitermessung verwendet. In Bild 10 werden die Ergebnisse beider Prüfungen gegenübergestellt. Bei den Widerstandsmessungen stellen die schwarzen Balken den Mittelwert der grau dargestellten Einzelmessungen dar. Bei den Wirbelstromergebnissen wird der gemessene Amplitudenwert von einer Maximalamplitude von 5 V abgezogen, um eine der Widerstandsmessung vergleichbare Darstellung zu ermöglichen. Durch Einlegen einer Schwelle lässt sich eine Trennung von schlechten und guten Schweißverbindungen herstellen, wobei die Wirbelstromprüfung zumindest für die sechs schlechtesten Proben eine deutlichere Aussage ermöglicht.

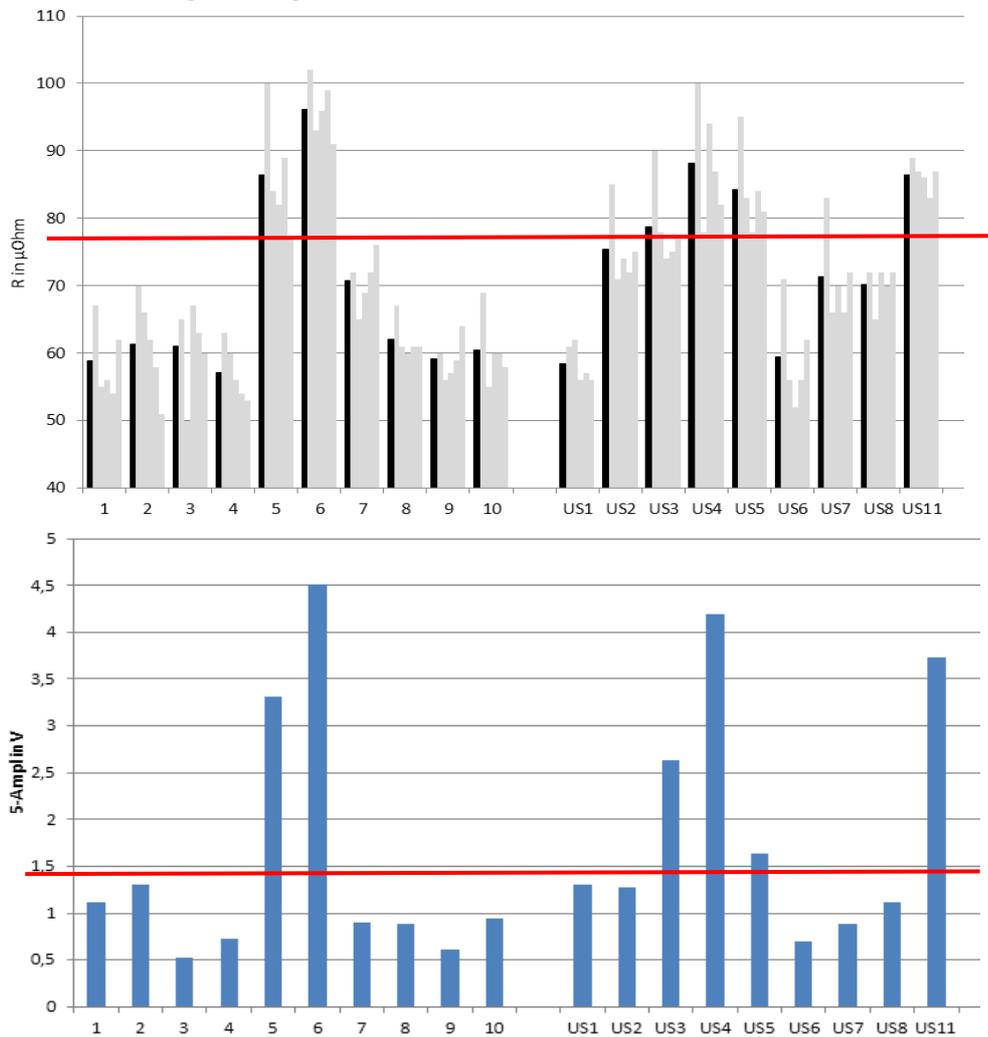


Bild 10: Gegenüberstellung von Widerstandsmessung und Wirbelstromprüfung mit Schalenkernsensor

2.3.2 Wirbelstromsensor mit U-Kern

Aufgrund der Fertigungsvorgaben für die Proben und eigener Widerstandsmessungen wurde seitens CERN auch für die Probe US 7 eine deutliche Schlechtaussage erwartet. Dies wurde auch durch eine CT der Probe bestätigt in welcher die Defektgröße genau vermessen werden konnte. In Bild 11 ist zu erkennen, dass bei dieser Probe tatsächlich nur etwas mehr als die Hälfte verbunden ist.

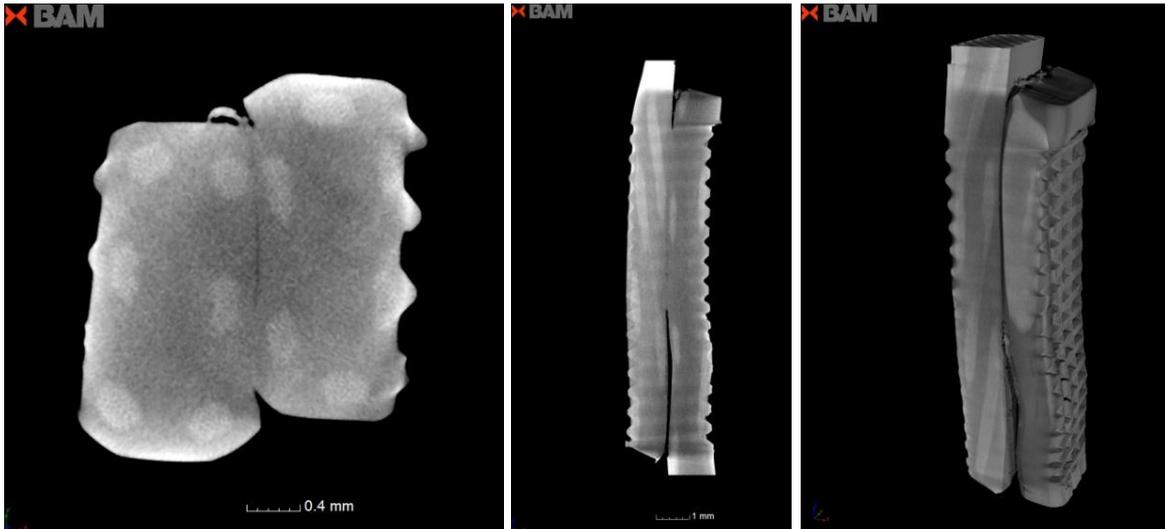


Bild 11: Ergebnisse der CT an Probe US 7

Da mit dem bisher untersuchten Sensorprinzip keine wesentlichen Verbesserungen mehr zu erwarten waren, wurde ein Sensorprinzip mit einer veränderten Feldrichtung im Prüfbereich gesucht. Ein Erfolg konnte hier durch den Einsatz eines U-Kernes erreicht werden. Auch mit diesem Sensorprinzip wurde ein Prototypsensor aufgebaut. Bild 12 zeigt die Wirbelstromsignale an den beiden für die Gerätegrundeinstellung genutzten Proben.

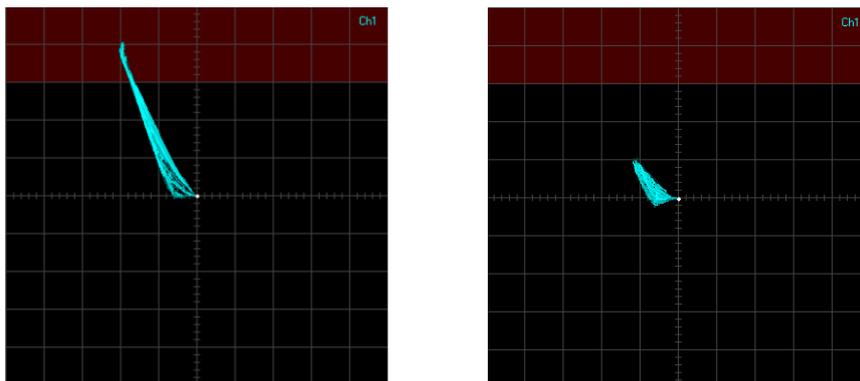


Bild 12: Wirbelstromsignale U-Kernsensor an der Gut-Probe (links) und Schlecht-Probe (rechts)

Bild 13 zeigt, dass jetzt die Probe US 7 mit Hilfe der Wirbelstromprüfung ebenfalls als schlecht eingestuft werden kann. Auch bei einigen anderen Proben könnte jetzt eine weitere Differenzierung erfolgen.

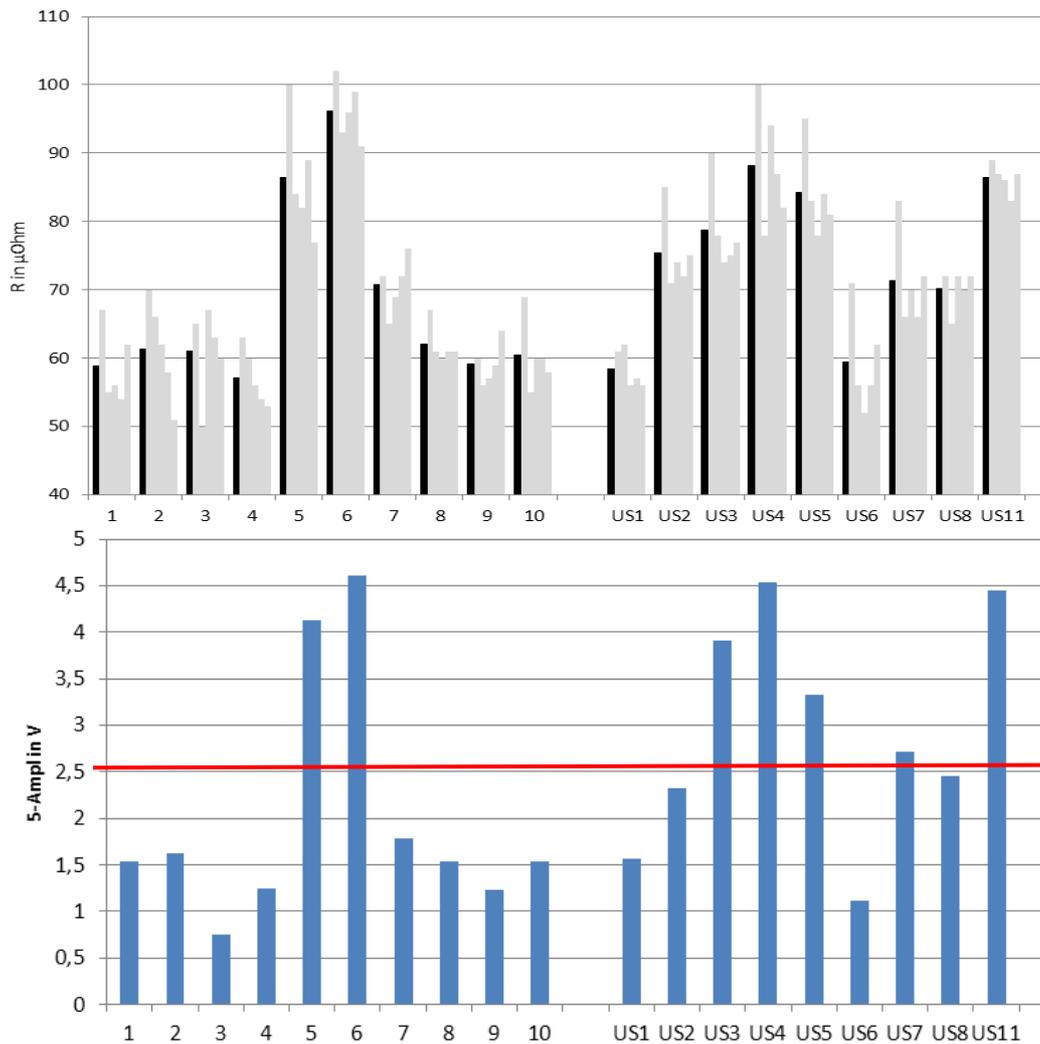


Bild 13: Gegenüberstellung von Widerstandsmessung und Wirbelstromprüfung mit U-Kernsensor

2.4 Ergebnisse aus der praktischen Erprobung

Für die praktische Erprobung im LHC-Tunnel war der Einsatz eines einfachen Handwirbelstromprüfgerätes PHASEC 3d vorgesehen. Im Vorfeld der praktischen Erprobung beim CERN wurde in der BAM durch vergleichende Messungen an allen 23 Proben sichergestellt, dass die beiden Prototypensensoren am PHASEC 3d genauso funktionieren wie am bisher für die Untersuchungen eingesetzten B320.

Seit dem 14. Februar 2013 befindet sich der LHC in einer zweijährigen Wartungspause. Somit konnte die Praxistauglichkeit der Prototypensensoren bereits vor Ort getestet werden. Hierbei zeigte sich, dass die mechanische Befestigung und Verklebung des Sensorelements des U-Kernsensors noch Optimierungsbedarf hatte. Dieser Sensor musste bereits einmal repariert werden. Seitdem funktioniert der Sensor zuverlässig und es konnten einige hundert Schweißverbindungen geprüft, und so die Funktion der Wirbelstromsensoren bestätigt werden.

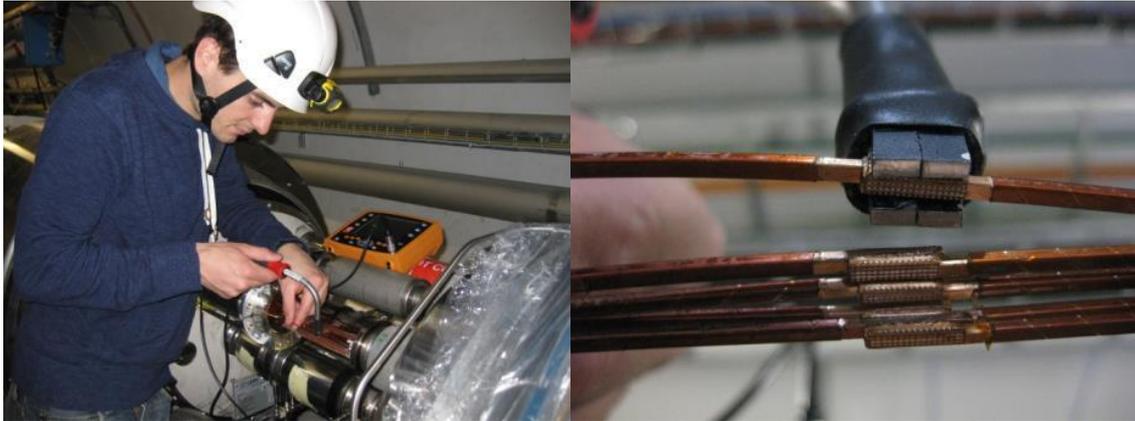


Bild 14: Fotos aus dem praktischen Einsatz des U-Kernsensors im LHC-Tunnel

Neben der grundlegenden Bestätigung der Funktion der Wirbelstromsensoren konnte eine vergleichbare Qualität visuell unterschiedlicher Ultraschallschweißverbindungen dokumentiert werden.

2.5 Ausblick

Für die Prüfung der Qualität von Ultraschallschweißungen von Nb-Ti/Cu-Verbunddrähten ist die Wirbelstromprüfung prinzipiell gut geeignet. Es wurden zwei Prototypensensoren für Verschweißungen rechteckiger Drähte der Abmessung $2,17 \text{ mm} \times 1,45 \text{ mm}$ hergestellt und an einem Satz von 19 Proben verifiziert. Erste Versuche an praktischen Verschweißungen im LHC-Tunnel wurden erfolgreich durchgeführt.

Die Sensoren eignen sich auch für Prüfungen von Ultraschallschweißungen anderer Drahtgeometrien mit ähnlichen Dimensionen. Voraussetzung hierfür wäre die Geräteparametrierung und Verifizierung an einem ausreichend großen Set von Vergleichsproben. Für wesentlich größere Drahtdimensionen wären erneute Grundlagenuntersuchungen durchzuführen.

3. Zusammenfassung

Es wurde die Anwendbarkeit einiger ZfP-Verfahren für die Prüfung an Löt- oder Schweißverbindungen verschiedener Niob-Titan Kupferleitungen untersucht.

Für die Lötverbindungen der Leitungen mit einem größeren Querschnitt und einer ebenen Ankoppelfläche lassen sich mit Ultraschall Fehler ab $2 \times 2 \text{ mm}^2$ unter Laborbedingungen nachweisen. Es ist ein direkter Kontakt des Prüfkopfes mit dem Leiter erforderlich. Der Einsatz angepasster Matrix-Arrays in Touch down-Technik verspricht hier für die Zukunft ein praktisches Anwendungspotential.

Ähnliche Ergebnisse liefern Verfahren der aktiven Thermografie. Sie bieten den Vorteil der berührungslosen Prüfung auf eine gewisse Entfernung, erfordern jedoch eine Schwärzung der Prüfoberfläche. Kommerzielle Geräte stehen als gerätetechnische Voraussetzung zur Verfügung.

Bei den Ultraschallschweißungen der Drähte kleineren Querschnittes ist eine Ankopplung für die Ultraschallprüfung vor Ort nicht realisierbar. Aktive Thermografie zeigt ein gewisses Anwendungspotential, erfordert jedoch ebenfalls eine Schwärzung der Oberfläche. Wirbelstromprüfung liefert bei diesen Verbindungen sehr gute Ergebnisse bei

geringem gerätetechnischen Aufwand. Zwei Prototypensensoren für den Einsatz an kommerziellen Prüfgeräten wurden entwickelt und erprobt.

4. Danksagung

Die Ultraschallmessungen in Tauchtechnik an den Probekörpern für die Lötverbindungen wurden dankenswerterweise von J.-M. Dalin (CERN EN-MME), die CT-Messungen an den Ultraschallschweißungen durch D. Meinel (BAM 8.5) durchgeführt.

Referenzen

- [1] Ultraschallprüfung mit Matrix-Arrays zur schnellen Fehlerdetektion in Kupferlötsschichten; J. Kitze, G. Brekow, H.-J. Montag, R. Boehm, D. Brackrock, M. Kreuzbruck; DACH-Jahrestagung Graz, 17. - 19.09.2012; DGZfP-Berichtsband; Poster 49
- [2] Aktive Thermografie zur zerstörungsfreien Prüfung von Lötverbindungen; C. Maierhofer, M. Röllig, H. Steinfurth, M. Ziegler, S. J. Heck, C. Scheuerlein; DGZfP-Jahrestagung Bremen; 30.05 – 01.06.2011; DGZfP-Berichtsband; Di.1.C.1
- [3] Non-destructive testing of Cu solder connections using active thermography; C. Maierhofer, M. Röllig, H. Steinfurth, M. Ziegler, M. Kreuzbruck, C. Scheuerlein, S. J. Heck, NDT&E International 52 (2012) 103–111
- [4] Qualification and Start of Production of the Ultrasonic Welding Machines for the LHC Interconnections; A. Jacquemod, J.Ph. Tock, JM. Balaguer, F. Laurent, L. Vaudaux; 19th International Conference on Magnet Technology (MT19); 18.–23.09.2005, Genova, Italy