



Università
Ca' Foscari
Venezia

**Scuola Dottorale di Ateneo
Graduate School**

**Dottorato di ricerca
in Scienze Chimiche
Ciclo XXV
Anno di discussione 2013**

***La diffrazione degli elettroni retrodiffusi nello
studio di materiali micro- e nano-strutturati in
matrici eterogenee***

**SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: CHIM/01
Tesi di Dottorato di Arianna Gambirasi, matricola 740742**

Coordinatore del Dottorato

Prof. Maurizio Selva

Tutore del Dottorando

Prof. Elti Cattaruzza

Co-tutori del Dottorando

**Dr. Monica Favaro
Dr. Paolo Guerriero**

Alle mie nonne

*[...] Come i treni a vapore
come i treni a vapore
di stazione in stazione
e di porta in porta
e di pioggia in pioggia
e di dolore in dolore
il dolore passerà. [...]*

(tratto da "I treni a vapore" di Ivano Fossati)

	Pag.
INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1. La tecnica EBSD per lo studio di materiali cristallini in matrici eterogenee: i Beni Culturali	5
1.1 I materiali di interesse storico-artistico	5
1.2 Materiali e tipologie di campioni	8
1.2.1 Pigmenti di riferimento	10
1.2.2 Riproduzioni di dipinti	11
1.2.3 Campioni reali	12
1.2.4 Composti di degrado degli strati pittorici: carbossilati metallici	12
1.3 Preparazione dei campioni per indagini EBSD	14
1.4 Caratterizzazioni dei campioni di riferimento e dei carbossilati di piombo mediante tecniche analitiche convenzionali	16
1.5 Indagini EBSD: modalità di acquisizione dei pattern	27
1.5.1 Pigmenti inglobati in resina	28
1.5.2 Riproduzioni di dipinti	37
1.5.3 Carbossilati di Piombo	41
1.5.4 La tecnica EBSD per lo studio di campioni reali	44
1.5.4.1 <i>Campione T-CS – “Ritratto di Giuseppina Holzknicht”, Giuseppe Tominz, 1830-32</i>	45
1.5.4.2 <i>Frammenti pittorici dalla Pala di Santa Giustina del Romanino, (1514)</i>	48
1.5.4.3 <i>Frammenti pittorici dalla “Battaglia di San Romano”, Paolo Uccello, (1438)</i>	53
1.5.4.4 <i>Sperimentazione per la caratterizzazione di lamine metalliche e relativi prodotti di corrosione</i>	68
1.5.4.5 <i>Caratterizzazione di cristalli di neoformazione in ceramiche invetriate</i>	71
1.6 Preparazione dei campioni mediante sistemi Ion Milling	73

CAPITOLO 2. La tecnica EBSD per lo studio di materiali cristallini innovativi	88
2.1 Caratterizzazione di coating superficiali a base di TiO ₂ con funzione biocida applicati su substrati lapidei	89
2.2 Deposizione elettrochimica di nanofibre metalliche su superfici elettrodiche. Caratterizzazione morfologica e strutturale	92
2.3 Identificazione della fase di nanofibre di ZnO per applicazioni fotoelettrochimiche	104
2.4 Caratterizzazione morfologica e strutturale di film sottili di TiO ₂ sintetizzati via MOCVD	109
2.5 Caratterizzazione di nanofibre di TiO ₂ per applicazioni fotoelettrochimiche ottenute mediante sintesi <i>sol-gel</i> templata	115
CAPITOLO 3. La diffrazione degli elettroni retrodiffusi (EBSD)	118
3.1 EBSD: aspetti teorici	119
3.1.1 Formazione dei pattern di Kikuchi	121
3.1.2 Risoluzione della tecnica EBSD	123
3.1.3 Parametri che influenzano la qualità del pattern	126
3.1.4 Indicizzazione dei pattern	126
3.1.5 Analisi EBSD per l'identificazione di fase	129
3.2 Condizioni sperimentali adottate nelle acquisizioni EBSD	132
CONCLUSIONI E PROSPETTIVE	133
BIBLIOGRAFIA	137
RINGRAZIAMENTI	143
APPENDICE	144

INTRODUZIONE

Nell'ultima decade la Scienza dei Materiali ha avuto un enorme impulso in termini di progettazione e sintesi di nuovi materiali a matrice organica, inorganica, ibrida, e nella caratterizzazione delle proprietà derivanti dalle diverse aggregazioni, definendo più in dettaglio il ruolo dei singoli componenti nelle prestazioni dei materiali, dei dispositivi e delle sonde realizzate. Partendo da appropriati precursori si sono preparati sistemi ordinati e nuovi materiali capaci di agire da sensori per la determinazione selettiva di specie presenti nell'atmosfera, in reflui o nel suolo, da trasformatori, amplificatori, convertitori, interruttori o trasmettitori di segnali elettrici, acustici, luminosi, da elementi di memoria, da catalizzatori. Sulla base di riconoscimenti molecolari selettivi si sono predisposti specifici "probe" o sonde da utilizzare in medicina, biologia, da sequestranti selettivi per problematiche idrometallurgiche, ecc. A questo enorme sviluppo della Scienza dei Materiali hanno contribuito in modo decisivo le metodologie chimico-fisiche sempre più sofisticate, capaci di indagare, identificandole qualitativamente e quantitativamente, micro o nanoparticelle in matrici complesse [1].

In generale, poiché le proprietà di ogni singolo materiale dipendono dall'apporto di tutte le componenti e in particolare dalla loro struttura, diventa essenziale avere o predisporre metodi di indagine capaci di descrivere queste complessità anche dal punto di vista cristallografico e/o morfologico.

Vi sono vari metodi già collaudati per raggiungere questi scopi, predisposti in particolare per le micro e/o nano particelle: microscopia elettronica in trasmissione (TEM) e luce di sincrotrone (dispendiosi sia dal punto di vista economico che in termini di tempo), spettroscopie varie come ad esempio Raman e IR (più semplici e veloci anche se non sempre in grado di offrire tutte le informazioni necessarie). Inoltre non sono sempre di uso generale; occorre quindi predisporre metodi ugualmente efficaci, più semplici, possibilmente meno costosi e più facilmente accessibili.

I materiali costituiti da matrici solide eterogenee sono una tipologia di campioni la cui caratterizzazione presenta notevoli difficoltà. Per questo tipo di campioni può risultare difficile l'individuazione delle singole fasi, a causa di fattori limitanti legati alla loro scarsa quantità o alle dimensioni spesso sub-micrometriche; inoltre non sempre le tecniche convenzionali permettono di

localizzare puntualmente all'interno della matrice le informazioni fornite, non consentendo di indagare adeguatamente le interazioni che hanno luogo tra le diverse fasi. Campioni di questo tipo si ritrovano in diversi campi della ricerca: in Geologia nello studio delle rocce e dei minerali, in Metallurgia nello studio di metalli, leghe e loro prodotti di corrosione, nel settore dei Nanomateriali, ma anche nel campo dei Beni Culturali nello studio dei materiali di interesse storico-culturale e/o artistico.

Tra le molteplici tecniche disponibili per la caratterizzazione e lo studio dei materiali allo stato solido, la microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata alla spettroscopia a dispersione di energia (EDS), la diffrattometria a raggi X (XRD), e la microscopia TEM sono sicuramente quelle maggiormente impiegate, per la loro facilità di analisi e per la versatilità dei dati ottenibili sia in termini qualitativi, sia quantitativi, composizionali e cristallografici. Queste tecniche si differenziano tra di loro sia per il tipo di informazioni che sono in grado di fornire, sia per la diversa risoluzione spaziale che possono raggiungere.

La microscopia SEM consente di studiare la morfologia di materiali cristallini e amorfi, sfruttando i diversi segnali che si generano per interazione di un fascio elettronico con il campione, e impiegando rivelatori diversi per la raccolta di questi segnali (elettroni secondari, retrodiffusi, ecc.), è in grado di fornire informazioni diverse riguardo al materiale indagato con una risoluzione spaziale che può raggiungere i 3-5 nm. La tecnica EDS accoppiata al SEM consente invece di eseguire l'analisi elementare dei materiali fornendo perciò informazioni relative alla composizione chimica, con una risoluzione spaziale dell'ordine di qualche micron [2].

Per caratterizzare i materiali cristallini si impiegano principalmente tecniche di diffrazione di raggi X o di elettroni. Le tecniche XRD forniscono informazioni relative alla struttura cristallina generale del materiale indagato con una risoluzione dell'ordine delle distanze interatomiche [3], mentre la microscopia TEM è in grado di fornire oltre alle informazioni strutturali anche un'informazione diretta sulla dimensione e forma del materiale indagato con una risoluzione che può arrivare a valori inferiori all'Å [4].

Una tecnica chimico-fisica che nell'ultimo decennio ha subito un rapido sviluppo e che ha dimostrato di possedere notevoli potenzialità per lo studio e la caratterizzazione dei materiali cristallini è la diffrazione degli elettroni retrodiffusi (EBSD). Si tratta di una tecnica condotta mediante un microscopio elettronico a scansione opportunamente dotato di rivelatore per l'acquisizione dei pattern di diffrazione elettronica acquisiti dalla superficie di un campione planare [5]. L'EBSD è applicabile, in teoria, a tutti i materiali cristallini, e consente di ottenere informazioni microstrutturali, di identificare la tessitura dei materiali, di identificare e discriminare le fasi cristalline, con una risoluzione spaziale che può arrivare a valori inferiori ai 20 nm, a seconda delle caratteristiche dell'apparato SEM a cui risulta accoppiato. Il recente impiego di SEM che utilizzano una sorgente elettronica a emissione di campo ha infatti permesso di aumentare notevolmente la risoluzione dell'EBSD, e perciò di analizzare mediante questa tecnica anche materiali a grana fine o nanocristallini [5]. Nonostante le applicazioni dell'EBSD si siano moltiplicate negli ultimi anni non solo nel settore della scienza dei materiali ma anche per lo studio dei materiali elettronici, dei superconduttori e dei materiali ceramici, le potenzialità e i limiti di questa tecnica non sono ancora stati compiutamente ed estesamente verificati e definiti.

In questo lavoro di dottorato, la tecnica EBSD è stata impiegata per lo studio di materiali cristallini di dimensioni sub-micrometriche in campioni complessi sia per il tipo di matrice, sia per la morfologia del materiale, per i quali le tecniche analitiche convenzionali (XRD e TEM) risultano inadeguate. Al fine di evidenziare potenzialità e limiti dell'EBSD sono stati scelti due campi di applicazione nei quali erano palesi le carenze di ricerche con questa tecnica: lo studio dei materiali nel campo dei Beni Culturali e la caratterizzazione dei materiali nanostrutturati ottenuti con tecniche diverse di sintesi (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD; *sol-gel*; elettrodeposizioni su superfici elettrodiche, ecc.).

Questa tesi è strutturata nel modo seguente: ai primi due capitoli in cui sono riportati i risultati ottenuti impiegando la tecnica EBSD per la risoluzione di alcuni casi studio opportunamente scelti per perseguire gli scopi sopra menzionati segue un capitolo di carattere teorico, in cui viene descritta la tecnica di diffrazione degli elettroni retrodiffusi. Proprietà principali, limiti e possibili implementazioni di tale tecnica sono discusse nel capitolo finale (Conclusioni e Prospettive). Al

riguardo dei casi studio, nel capitolo 1 si riporta e discute la caratterizzazione di materiali cristallini (pigmenti, lamine metalliche, prodotti di degrado) in stesure pittoriche, mentre il capitolo 2 è dedicato alla caratterizzazione di Nanomateriali (caratterizzazione della struttura di depositi Cu nanostrutturati ottenuti mediante elettrodeposizioni "template"; identificazione di fase di depositi nanostrutturati di ZnO; identificazione di fase di depositi di TiO₂).

CAPITOLO 1. La tecnica EBSD per lo studio di materiali cristallini in matrici eterogenee: i Beni Culturali

1.1 I materiali di interesse storico-artistico

La possibilità di ottenere informazioni cristallografiche, combinate alle capacità di imaging della microscopia SEM, fanno dell'EBSD una tecnica promettente per lo studio dei composti cristallini dei materiali antichi. Le informazioni acquisite mediante tale tecnica possono facilitare l'identificazione dei materiali costitutivi delle opere d'arte e la comprensione dei relativi processi di alterazione e degrado, gettando luce sui meccanismi di cristallizzazione dei composti di neoformazione e permettendo di risalire così alle condizioni fisiche, chimiche e biologiche in cui si è verificata la crescita dei cristalli. Inoltre poiché nel settore dei Beni Culturali si incontra un'enorme varietà di materiali (materiali lapidei, minerali, metalli, malte, ceramiche, vetri, stesure pittoriche, ecc), le applicazioni condotte in tale ambito consentono di definire meglio le potenzialità e i limiti della tecnica EBSD per l'analisi di matrici eterogenee, offrendo nel contempo la possibilità di applicare le competenze acquisite ad altri campi della ricerca scientifica. Nel settore dei Beni Culturali, la tecnica EBSD è stata finora impiegata in Archeo-metallurgia per la caratterizzazione di metalli o leghe e dei loro prodotti di degrado [6-10], e più recentemente nell'identificazione di pigmenti e materie prime in vetri e ceramiche [11].

I campioni prelevati dalle opere d'arte rappresentano sicuramente una sfida per le tecniche analitiche impiegate per la loro caratterizzazione, poiché i frammenti sono per lo più costituiti da matrici eterogenee complesse contenenti sia materiali cristallini che amorfi, le cui dimensioni sono estremamente piccole e, non da ultimo, poiché i campioni sono unici e irripetibili. In virtù di queste caratteristiche da essi si deve cercare di ricavare il maggior numero di informazioni possibile, con un approccio multianalitico che preveda l'applicazione in sequenza di tecniche chimico-fisiche o analitiche complementari, al fine di caratterizzare sia le componenti organiche, sia quelle inorganiche. Le analisi devono essere rivolte non solo alla caratterizzazione dei materiali costitutivi ma anche all'individuazione e alla comprensione delle modifiche subite da questi materiali a seguito dell'inevitabile invecchiamento, e delle interazioni tra i diversi materiali a seguito di questi fenomeni.

In particolare, lo studio con metodi chimici e/o fisici dei dipinti murali, su tela o tavola, rappresenta un settore molto importante dei Beni Culturali. Le tecniche di caratterizzazione usuali, condotte su micro-frammenti di dipinto sono fondamentali non solo nell'identificazione dei materiali originali e dei successivi interventi di restauro ma anche del loro divenire nel tempo a seguito dei processi di degrado. Le informazioni raccolte con queste metodologie consentono infatti di identificare le tecniche pittoriche impiegate dagli artisti e di proporre un adeguato intervento di restauro, definire adeguate strategie di conservazione, e successivamente monitoraggio e manutenzione.

Le sporadiche prove condotte anche nel recente passato per verificare l'applicabilità della tecnica allo studio di sezioni stratigrafiche di stesure pittoriche, non hanno portato ai successi sperati, principalmente a causa della difficoltà di preparare le superfici dei campioni in modo che risultassero adatte all'analisi [12]. Vi era quindi la necessità di colmare questa lacuna, con una serie di indagini progettate ed eseguite con maggiore ampiezza ed accuratezza.

E' consuetudine che i frammenti di dipinto vengano montati in sezione trasversale inglobandoli in una resina sintetica e che la loro superficie sia adeguatamente lucidata [13]. In tal modo la sezione trasversale permette di osservare e di indagare la stratigrafia completa del campione mediante tecniche differenti, come la microscopia ottica (OM), la microscopia elettronica a scansione (SEM), accoppiata con la spettroscopia EDS, la spettroscopia FT-IR in modalità ATR, ecc. Un tale approccio permette di caratterizzare sia le componenti inorganiche che organiche presenti all'interno dei diversi strati pittorici [14], e una volta che la campagna diagnostica si è conclusa le sezioni stratigrafiche si possono conservare e rimangono perciò disponibili per indagini successive evitando di dover prelevare nuovi frammenti dalle opere d'arte. Tuttavia, sebbene le tecniche di caratterizzazione attuali abbiano raggiunto elevata sensibilità e precisione nella identificazione delle componenti organiche degli strati pittorici (oli siccativi, vernici terpeniche, tuorlo ed albume, colle animali ecc. impiegati come leganti), non si può dire lo stesso per quanto riguarda l'identificazione dei materiali inorganici e cristallini. L'identificazione e caratterizzazione dei composti inorganici e cristallini è resa particolarmente difficile dalle dimensioni micro o nanometriche dei grani da indagare e spesso l'uso delle tecniche tradizionali utilizzate per analisi cristallografiche, quali l'XRD e la microscopia TEM, risultano difficilmente applicabili allo studio di

questa tipologia di campioni. Il montaggio dei frammenti in resina preclude l'impiego di tali tecniche che, a causa della dimensione ridotta del frammento allestito in sezione trasversale, non riescono ad indagare selettivamente i singoli grani di pigmento presenti nei diversi strati pittorici. Le limitazioni sono imposte dalle particolari caratteristiche degli strati pittorici in cui i grani di pigmento, di dimensioni estremamente ridotte, si trovano inglobati nella matrice del legante e difficilmente riescono a generare segnali rilevabili. Poiché l'EBSD sfrutta le capacità di imaging del SEM, questa tecnica può risultare strategica per lo studio dei materiali cristallini negli strati pittorici dei dipinti, poiché permette di localizzare il punto da cui il dato cristallografico è stato acquisito. Ciò permette di contestualizzare l'informazione ottenuta rispetto ai materiali circostanti aiutando a chiarire i processi di interazione in atto tra i diverse materiali delle opere d'arte.

La sperimentazione condotta durante questo lavoro di dottorato svolta presso l'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici (ICIS) del CNR, ha riguardato in parte la verifica e la valutazione dei limiti, dell'applicabilità, dei vantaggi e degli svantaggi della tecnica EBSD nella caratterizzazione dei materiali cristallini (pigmenti e prodotti di degrado), contenuti in frammenti di strati pittorici montati in sezione trasversale. Qualora la tecnica EBSD risultasse applicabile allo studio dei dipinti essa potrebbe far parte stabilmente della lista di tecniche analitiche a disposizione degli scienziati per lo studio dei campioni prelevati da opere d'arte. Lo scopo principale nell'applicazione della tecnica EBSD presentata in questo capitolo è quello di verificare la possibilità di acquisizione di pattern di diffrazione da composti cristallini in stesure pittoriche poiché sino ad ora i tentativi condotti su tali campioni non hanno fornito risultati soddisfacenti. Per questo motivo, come pigmenti di riferimento da investigare (impiegati anche nella preparazione di stesure modello) sono stati selezionati pigmenti noti e facilmente identificabili negli strati pittorici dei dipinti anche attraverso tecniche d'indagine convenzionali (SEM-EDS). In questo modo le identificazioni e caratterizzazioni dei diversi materiali ottenute dall'interpretazione di dati EBSD potranno essere validate mediante altre tecniche di indagine.

Per eseguire questo studio di fattibilità, e per poter individuare le condizioni sperimentali ottimali da adottare per l'acquisizione di pattern di diffrazione correttamente indicizzabili, sono stati impiegati due tipi di campioni noti (pigmenti e riproduzioni di stesure pittoriche preparate in laboratorio). Dei

grani di pigmento sono stati inglobati in resina sintetica e preparati come sezioni trasversali. In questo caso si ottiene un sistema più semplice rispetto alle matrici dei dipinti, ma la resina simula in un certo modo la matrice organica che circonda i pigmenti negli strati pittorici con legante a tempera o ad olio. La tecnica è stata testata anche su alcune riproduzioni di stesure pittoriche preparate seguendo le indicazioni riportate negli antichi manuali per la realizzazione di dipinti ad olio e murali.

Poiché la tecnica EBSD ha una profondità di campionamento estremamente ridotta, la superficie dei campioni deve essere preparata facendo attenzione a non provocare deformazioni superficiali del reticolo cristallino da indagare. Questa condizione risulta particolarmente difficile da soddisfare nel caso di matrici eterogenee come gli strati pittorici, perciò particolare attenzione è stata rivolta all'individuazione di una metodologia di preparazione che risulti adatta per l'analisi EBSD su questa tipologia di campioni. Una volta individuate le modalità di preparazione dei campioni e le condizioni operative da adottare, la tecnica è stata applicata per la caratterizzazione di alcuni campioni reali.

Poiché lo studio intende indagare tutte le componenti cristalline presenti nelle stesure pittoriche, oltre ai pigmenti sono stati considerati anche gli eventuali prodotti di degrado di natura cristallina. Un ruolo fondamentale nel degrado dei dipinti è ricoperto dai carbossilati metallici, che si formano per interazione tra grani di pigmento contenenti metalli e i leganti di natura oleica. Pertanto, sono stati sintetizzati e caratterizzati due carbossilati di piombo a catena alifatica lunga (palmitato e stearato) ed è stata verificata l'applicabilità della tecnica EBSD anche su questi composti.

1.2 Materiali e tipologie di campioni

I materiali cristallini presenti nelle stesure pittoriche indagate mediante la tecnica EBSD sono i pigmenti e i carbossilati metallici. Questi ultimi sono dei composti che possono formarsi all'interno degli strati pittorici a seguito di reazioni tra grani di pigmento e leganti organici (esteri con lunghe catene alifatiche). Per quanto riguarda i pigmenti sono stati impiegate tre tipologie di campioni: pigmenti in polvere, ricostruzioni modello di stesure pittoriche e alcuni campioni reali (Tabella 1.1).

I pigmenti in polvere utilizzati nelle stesure modello sono stati selezionati in modo da disporre di

materiali con proprietà diverse (numero atomico medio, densità, durezza Mohs), in modo che le capacità analitiche che la tecnica EBSD è in grado di esprimere possano essere verificate su un'ampia gamma di materiali. Inoltre sono stati sintetizzati il palmitato e lo stearato di piombo (P-Pb) e (S-Pb), composti cristallini di neoformazione che possono essere presenti negli strati pittorici.

Tabella 1.1. Lista dei campioni impiegati nella sperimentazione.

	Campione	Fornitore
A-P	Pigmento Azzurrite	Opificio delle Pietre Dure, Firenze, Italia
EB-P	Pigmento Blu Egizio	Kremer PigmenteGmbH& Co. KG, Aichstetten, Germany
Hg-P	Pigmento Cinabro	Zecchi colori e belle arti, Firenze, Italia
Zn-P	Pigmento Bianco di Zinco	Zecchi colori e belle arti, Firenze, Italia
Pb-P	Pigmento Bianco di Piombo	Zecchi colori e belle arti, Firenze, Italia
Ti-P	Pigmento Bianco di Titanio	Opificio delle Pietre Dure, Firenze, Italia
L-P	Pigmento Lapislazzuli Afgano	Museo di Storia Naturale, Milano, Italia
A-CS	Replica di dipinto murale contenente Azzurrite	Preparato presso i laboratori del CNR-ICIS, Italia
NY-CS	Replica di dipinto ad olio contenente Giallo di Napoli	Opificio delle Pietre Dure, Firenze, Italia
T-CS	Campione reale, dipinto ad olio su tela "Ritratto di Giuseppina Holznecht", Giuseppe Tominz (1830-32)	Museo Revoltella, Trieste, Italia
PR5	Campione reale, dipinto ad olio su tavola, "Pala di Santa Giustina", Romanino, (1532)	Pinacoteca Musei Civici, Padova, Italia
R7	Campione reale, dipinto ad olio su tavola, "Pala di Santa Giustina", Romanino, (1532)	Pinacoteca Musei Civici, Padova, Italia
BSR6	Campione reale, dipinto a tempera su tavola, "Battaglia di San Romano" Paolo Uccello, (1438)	Gallerie degli Uffizi, Firenze, Italia
BSR7	Campione reale, dipinto a tempera su tavola, "Battaglia di San Romano" Paolo Uccello, (1438)	Gallerie degli Uffizi, Firenze, Italia
BSR8	Campione reale, dipinto a tempera su tavola, "Battaglia di San Romano" Paolo Uccello, (1438)	Gallerie degli Uffizi, Firenze, Italia
BSR15	Campione reale, dipinto a tempera su tavola, "Battaglia di San Romano" Paolo Uccello, (1438)	Gallerie degli Uffizi, Firenze, Italia
PC5	Campione prelevato da una piastrella invetriata della facciata del Grande Albergo Ausonia & Hungaria, Luigi Fabris (1913 - 1916)	Grande Albergo Ausonia & Hungaria, Lido di Venezia, Italia

1.2.1 Pigmenti di riferimento

Il set di pigmenti di riferimento è stato selezionato tra quelli usati comunemente dagli artisti per la realizzazione dei dipinti: Azzurrite (A-P), Blu Egizio (EB-P), Cinabro (Hg-P), Bianco di Zinco (Zn-P), Bianco di Piombo (Pb-P), Bianco di Titanio (Ti-P) e Lapislazzuli (L-P). L'Azzurrite è un pigmento che è stato impiegato a partire dalla IV Dinastia in Egitto, ed è ottenuto mediante la macinazione e la purificazione del minerale azzurrite, un carbonato basico di rame ($\text{Cu}_3[\text{OH}|\text{CO}_3]_2$) [15]. Il Blu Egizio rappresenta il primo pigmento sintetico, ottenuto riscaldando un composto del calcio con un composto del rame e con della silice. Si tratta di un silicato di calcio e rame la cui formula corrisponde a quella del minerale naturale cuprorivaite ($\text{CaCu}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$). Il primo utilizzo del Blu Egizio come pigmento si può far risalire come per l'Azzurrite alla IV Dinastia Egizia [16]. Il pigmento Cinabro corrisponde al composto di colore rosso HgS. Esistono tre forme di questo pigmento: la forma naturale ottenuta macinando il minerale naturale cinabro, e due forme sintetiche ottenute rispettivamente mediante un processo per via secca o per via umida alle quali si fa riferimento con il termine Vermiglione. Il primo impiego del Cinabro come pigmento risale al I millennio a.C. in Cina [17]. Il Bianco di Zinco (ZnO), è un pigmento bianco con un ottimo potere coprente. Si ottiene attraverso diversi processi industriali ed è stato impiegato come pigmento dagli artisti a partire dalla fine del diciottesimo secolo [18]. Il Bianco di Piombo, ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), è il più importante di tutti i pigmenti bianchi, fino al diciannovesimo secolo è stato l'unico pigmento bianco usato in Europa nei dipinti da cavalletto [19].

Il Bianco di Titanio (TiO_2), è un prodotto industriale del ventesimo secolo e può essere sintetizzato nella forma anatasio o rutilo [20]. Il Lapislazzuli si ottiene macinando e purificando il minerale naturale lapislazzuli, una roccia calcarea complessa che contiene grani del minerale lazurite ($\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}\text{S}$), il quale rappresenta il costituente essenziale del pigmento. Il Lapislazzuli è stato ampiamente usato come pigmento nei dipinti europei dal quattordicesimo secolo fino alla metà del quindicesimo [21]. Il Giallo di Napoli presente nel frammento prelevato dalla riproduzione di dipinto ad olio che verrà descritto in seguito, è un pigmento che è stato prodotto in diversi periodi storici a partire dalla XVIII Dinastia a Tebe: la sua fabbricazione deriva dalla tecnologia di produzione di vetri e ceramica, mentre la sua comparsa nei dipinti Europei si può far risalire al

sedicesimo secolo [22, 23]. Esso viene prodotto attraverso calcinazione di un composto a base di piombo con un composto a base di antimonio, spesso in presenza di altri ingredienti [23].

Questi pigmenti, del tutto simili a quelli usati dagli artisti nel corso dei secoli, sono stati utilizzati per una preventiva caratterizzazione tramite EBSD. Come vedremo, i soddisfacenti test effettuati su tali campioni hanno permesso la messa a punto di una idonea metodologia di preparazione dei campioni di riferimento adatta all'analisi EBSD.

1.2.2 Riproduzioni di dipinti

Per definire al meglio i parametri strumentali da adottare nel corso delle analisi EBSD in funzione della composizione del campione sono state utilizzate alcune stesure modello di dipinti murali e ad olio, indispensabili per la messa a punto di appropriate metodologie di preparazione dei campioni con matrice eterogenea contenente materiali con diversa durezza.

Di seguito saranno riportati nel dettaglio i risultati ottenuti su due campioni di riproduzione pittorica, prelevati rispettivamente da una riproduzione di un dipinto murale a tempera contenente grani di Azzurrite (A-CS) e da una riproduzione di dipinto ad olio contenente il pigmento Giallo di Napoli (NY-CS).

Il modello di dipinto murale è stato preparata applicando una stesura a base di Azzurrite su uno strato preparatorio di gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), secondo le tecniche pittoriche utilizzate dagli antichi Egizi [24-26].

La stesura modello ad olio contenente il Giallo di Napoli fa parte di un ampio set di stesure pittoriche modello, preparate nel 1996 dai restauratori dell'Opificio delle Pietre Dure di Firenze. Le caratteristiche chimico-fisiche dei materiali costitutivi di queste stesure modello sono note, l'invecchiamento naturale subito nel corso degli anni può aver causato dei fenomeni di degrado dei materiali originali con formazione di prodotti di neoformazione, che se di natura cristallina possono essere caratterizzati mediante analisi EBSD.

1.2.3 Campioni reali

La serie di campioni reali sui quali è stata verificata l'acquisizione di pattern di riferimento sono stati selezionati in modo da contenere almeno in parte i pigmenti dei campioni di riferimento (pigmenti e riproduzioni pittoriche), e sono stati caratterizzati anche con tecniche di indagine convenzionali. In questo modo i risultati ottenuti mediante EBSD sono stati validati mediante altre tecniche analitiche complementari.

1.2.4 Composti di degrado degli strati pittorici: carbossilati metallici

Di notevole interesse per la Scienza della Conservazione, guidata da precisi parametri scientifici, è lo studio delle alterazioni e dei fenomeni degradativi di materiali di interesse storico-artistico, in particolare di stesure pittoriche ad olio. Sebbene sia noto che i carbossilati metallici si formano a seguito di interazioni tra legante oleico e pigmenti contenenti metalli (quali Pb, Zn, Cu), mediante reazioni di idrolisi dei trigliceridi promosse dalla presenza di ioni metallici (saponificazione degli oli) [27], i meccanismi coinvolti non risultano ancora del tutto chiariti. Grande attenzione è rivolta a questo tipo di composti poiché essi assumono la morfologia di protrusioni anche di grosse dimensioni che, muovendosi verso la superficie dei dipinti ne compromettono lo stato di conservazione. In Fig. 1.1 sono riportate due immagini, che mostrano una sezione stratigrafica di un frammento pittorico in cui un grosso aggregato costituito da carbossilati metallici ha raggiunto la superficie del dipinto bucando lo strato pittorico. Sono stati pubblicati diversi lavori sulle interazioni tra sali metallici, presenti come agenti essiccanti o come pigmenti nelle opere dipinte, e leganti organici, con particolare riferimento agli oli [28]. I processi di saponificazione hanno infatti notevoli conseguenze sia sull'aspetto visibile, sia sullo stato di conservazione dei dipinti. Infatti, a mano a mano che la saponificazione progredisce i dipinti appaiono più scuri a causa della progressiva perdita del potere coprente del pigmento. L'umidità ambientale gioca un ruolo fondamentale nella idrolisi degli esteri grassi, con formazione di composti più idrofilo e solubili che a volte assumono la forma di protuberanze superficiali [12, 29-33] contenenti aggregati di carbossilati metallici che, espandendosi provocano la rottura dello strato pittorico (Fig. 1.2) [34].



PLATE 7a Francisco de Goya, *Portrait of Don Andrés del Peral* (NG 1951), before 1798. Cross-section from the black background. The pale orange ground layer contains red lead, lead white and silica. A large relatively opaque inclusion which has broken through the upper layers of paint can be seen in the middle of the sample. Original magnification 126x; actual magnification 110x.

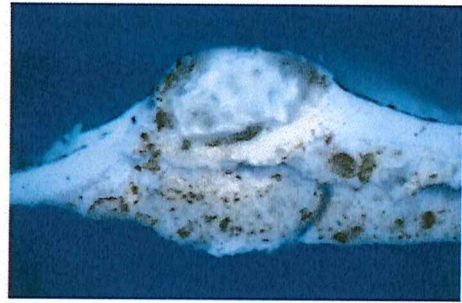


PLATE 7b Francisco de Goya, *Portrait of Don Andrés del Peral*. Cross-section from the black background, ultraviolet light. Original magnification 126x; actual magnification 110x.

Fig. 1.1. Sezione stratigrafica di un frammento di un dipinto in cui si osserva un'inclusione costituita da carbossilati metallici che rompe lo strato pittorico superficiale [27].

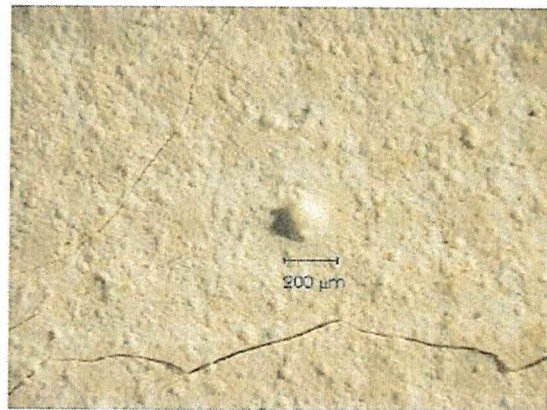


Fig. 1.2. Protuberanza sulla superficie di un dipinto provocata da aggregati di carbossilati metallici [12].

In questo contesto, il "fenomeno biacca" è noto sin dal 1940 e si riferisce all'aspetto cretato e a chiazze degli strati pittorici ad olio contenenti pigmenti a base di piombo [35]. I carbossilati metallici sono stati rilevati anche sulle superfici di oggetti metallici come risultato di reazioni di degradazione tra il substrato metallico e i trattamenti superficiali a base di oli siccativi o a seguito del contatto con altri tipi di substrati organici quale ad esempio il cuoio [29, 36]. La natura cristallina dei carbossilati metallici li rende, almeno in linea di principio, dei buoni candidati da sottoporre ad analisi EBSD. Pertanto sono stati sintetizzati il palmitato di piombo (P-Pb) e lo stearato di piombo (S-Pb), spesso presenti all'interno delle matrici degli strati pittorici, seguendo le metodiche classiche riportate in letteratura, e sono stati saggiati come prodotti di riferimento per valutare l'applicabilità della tecnica EBSD anche su questo tipo di materiali [28, 32].

1.3 Preparazione dei campioni per indagini EBSD

Partendo dalle metodologie di preparazione tradizionali dei campioni metallografici è stata messa a punto una metodologia che consentisse di ottenere delle superfici adatte all'analisi EBSD.

I pigmenti, le riproduzioni modello e i campioni reali sono stati inglobati in resina poliesteri Bascol® Colorchimica utilizzando degli stampi in silicone costruiti appositamente per poter inglobare il campione mediante un'unica colata di resina (Fig. 1.3a).

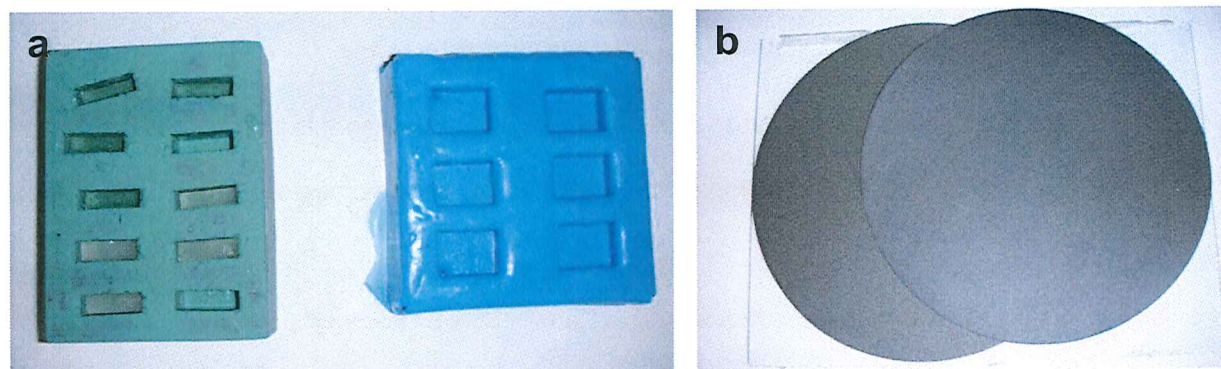


Fig. 1.3. (a) Stampi in silicone impiegati per inglobare in resina i campioni. (b) Carte al carburo di silicio impiegate nelle fasi di spianatura dei campioni.

Una volta che la resina si è indurita, i campioni sono stati spianati e lucidati seguendo la metodologia tradizionale per la preparazione di sezioni lucide stratigrafiche. Per esporre la superficie dei campioni, i blocchetti di resina contenenti i pigmenti di riferimento o i microframmenti di stesure pittoriche opportunamente orientati sono stati spianati meccanicamente a secco usando della carta abrasiva Struers al SiC con grana 500 grit, che corrisponde ad una dimensione delle particelle abrasive di $30\ \mu\text{m}$ (Fig. 1.3b). Le superfici esposte dei campioni sono state successivamente levigate e lucidate a secco usando una serie di 9 tessuti Micro-Mesh™ con granulometria da 1500 fino a 12000 grit, che corrisponde a dimensioni dei grani di abrasivo via via decrescenti da $30\ \mu\text{m}$ fino a $2\ \mu\text{m}$ (Fig. 1.4a).

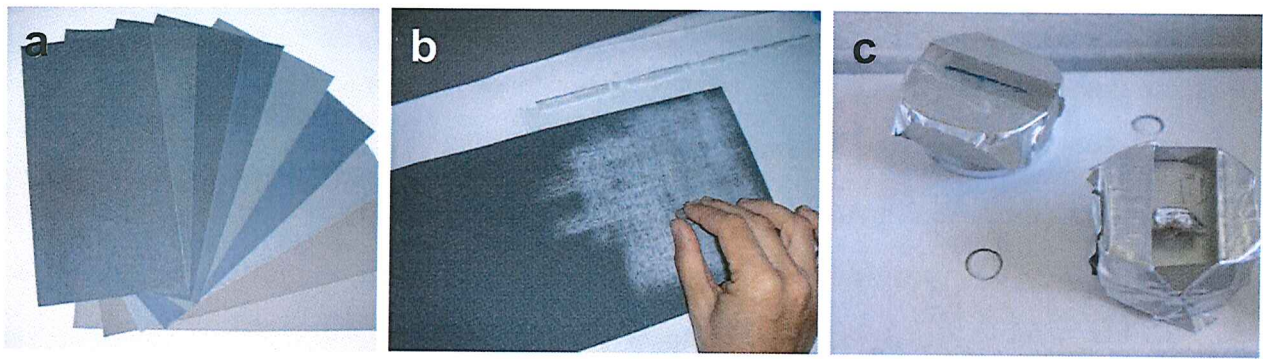


Fig. 1.4. (a) Tessuti Micro-Mesh™ impiegati nelle fasi di lucidatura meccanica a secco dei campioni; (b) step di lucidatura manuale a secco; (c) esempi di campioni inglobati in resina.

I diversi passaggi di levigatura e lucidatura sono stati eseguiti manualmente con movimenti lineari e ruotando di un angolo di 90° la direzione dei movimenti tra un passaggio e quello successivo (Fig. 1.4b).

Per evitare la contaminazione dei tessuti con grani di abrasivo dei passaggi precedenti, le superfici dei campioni sono state pulite tra i diversi passaggi utilizzando del nastro adesivo 3M Scotch® Magic Tape. Ciascun passaggio è durato 3 minuti al fine di rimuovere completamente i segni della levigatura del passaggio precedente. Due ulteriori passaggi di lucidatura, della durata ciascuno di 10 minuti, sono stati eseguiti usando come abrasivo le due sospensioni acquose di allumina AP-A $1\ \mu\text{m}$ e AP-A $0.3\ \mu\text{m}$ della ditta Struers e panni MD-Floc su un piano ruotante usando un carico pari a $150\ \text{g}/\text{cm}^2$ e una velocità di rotazione pari a 150 giri/min. Su alcuni campioni è stata eseguita un'ultima fase di lucidatura della durata di 4 ore, usando come abrasivo la sospensione di silice colloidale MasterMet2 della ditta Buehler con granulometria pari a $0.02\ \mu\text{m}$, e panni di lucidatura in velluto sintetico morbido MasterTex su un piano vibrante VibroMet2, sempre della ditta Buehler. Non sempre la lucidatura dei campioni è risultata adatta per le acquisizioni EBSD; anche la lucidatura completa fino all'utilizzo di abrasivi con la granulometria minore (silice colloidale $0.02\ \mu\text{m}$) può non essere sufficiente. Per tale motivo sono stati condotti test di lucidatura mediante Ion Milling i cui risultati sono presentati nel dettaglio nel paragrafo 1.6.

1.4 Caratterizzazioni dei campioni di riferimento e dei carbossilati di piombo mediante tecniche analitiche convenzionali

Prima di procedere con le acquisizioni EBSD, i pigmenti di riferimento, le riproduzioni pittoriche e i carbossilati di piombo sono stati caratterizzati mediante tecniche chimico-fisiche convenzionali impiegate in Scienza della Conservazione per la caratterizzazione di strati pittorici in sezione lucida stratigrafica. La microscopia ottica (OM) e la microscopia elettronica a scansione con sorgente elettronica ad emissione di campo (FEG-ESEM) sono state utilizzate per identificare la morfologia e per controllare la superficie dei campioni dopo ogni step di lucidatura. La composizione elementare di tutti i campioni è stata determinata al FEG-ESEM mediante la spettroscopia EDS. I pigmenti di riferimento, prima di essere inglobati in resina, sono stati caratterizzati mediante diffrazione di raggi X da polveri, per identificare le fasi mineralogiche utilizzando il diffrattometro Philips X-Pert PW3710 con geometria Bragg-Brentano θ - 2θ , sorgente di radiazione $\text{CuK}\alpha$ e contatore proporzionale allo xenon come rivelatore. Le analisi sono state condotte nell'intervallo 5 – 90° 2θ con step 0.01° 2θ e step di conteggio pari a 0.5 s.

I risultati delle analisi condotte sui pigmenti e sulle stesure modello sono riassunti in Tabella 1.2.

Per i campioni di pigmento Hg-P, Zn-P, Pb-P, Ti-P sono state confermate le corrispondenti fasi cristalline caratteristiche cinabro, zincite, idrocerussite con piccole quantità di cerussite e rutilo con piccole quantità di anatasio.

I pigmenti A-P, BE-P e L-P contengono più fasi mineralogiche. In particolare il pigmento A-P oltre alla fase azzurrite, responsabile del colore blu, contiene anche le fasi cuprite e quarzo. Invece l'analisi XRD eseguita sul pigmento L-P ha identificato oltre a lazurite, dalla tonalità blu intensa, anche sodalite, nefelina, diopside, sanidino, flogopite [37], mentre per pigmento BE-P oltre a cuprorivaite, che ne determina il colore, sono stati identificati quarzo e tenorite. Nel caso di Azzurrite e Lapislazzuli tali fasi corrispondono a fasi accessorie dei minerali naturali non del tutto separate durante le fasi di purificazione del pigmento, mentre nel caso del Blu Egizio esse sono riconducibili a residui dei reagenti impiegati nel processo di sintesi del pigmento [16].

Le analisi elementari semiquantitative EDS condotte sui grani di Giallo di Napoli della sezione stratigrafica NY-CS sono state eseguite con lo spettrometro a dispersione di energia dei raggi X EDAX Genesis e rilevano la presenza degli elementi caratteristici del pigmento (Pb 60.1%, Sb

38.0%), e di Zn (1.9%). Le analisi EDS in sezione stratigrafica suggeriscono che la presenza di Zn nella composizione elementare dello strato pittorico, sia collegata a piccole quantità di Bianco di Zinco mescolate al pigmento Giallo di Napoli, usato nella realizzazione della stesura gialla.

Tabella 1.2. Fasi mineralogiche identificate mediante analisi XRD, dati EDS delle principali fasi mineralogiche (mp), e attribuzioni corrispondenti dei campioni di pigmento e degli strati pittorici delle riproduzioni pittoriche.

Campione	Fase e codice ICCD	Composizione elementare della fase principale (At %)											Attribuzione				
		Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cu	Zn	Sb		Hg	Pb		
A-P	azzurrite (mp)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Azzurrite Cu ₃ [OH](CO ₃) ₂
	11-682	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	cuprite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	75-1531	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EB-P	quarzo	-	-	71.8	-	-	-	15.1	-	-	-	-	-	-	-	-	Blu Egizio CaCu ₂ (Si ₄ O ₁₀)
	12-512	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1-78-2315	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Hg-P	tenorite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	48-1548	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Zn-P	cinabro (mp)	-	-	-	47.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52.7	-	Cinabro HgS
	01-080-2192	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Pb-P	zincite (mp)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	Bianco di Zinco ZnO
	36-1451	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Ti-P	idrocruosite (mp)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	Bianco di Piombo Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
	13-131	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	cerussite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
L-P	5-417	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	rutilo (mp)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Bianco di Titanio TiO ₂
	01-073-1765	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	anatasio	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
NY-CS	01-073-1764	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	lazurite (mp)	19.4	27.4	34.4	10.5	1.1	2.1	5.3	-	-	-	-	-	-	-	-	Lapislazzuli [29] Na ₃ Ca(Si ₃ Al ₃)O ₁₂ S
	44-1396	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	sodalite	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	37-0476	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	nefelina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1-084-0686	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
diopside	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
1-75-1092	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
sanidino	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
1-80-2109	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
A-CS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	Azzurrite Cu ₃ [OH](CO ₃) ₂
NY-CS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9	38.0	-	60.1	Giallo di Napoli Pb ₂ Sb ₂ O ₆ (O,OH)

Le polveri di P-Pb e S-Pb sono state caratterizzate approfonditamente utilizzando tecniche di indagine convenzionali. Gli spettri FT-IR acquisiti con lo spettrometro Nicolet Magna 560 equipaggiato con detector MTC (Mercury Cadmium Telluride) e accoppiato al microscopio Spectra Tech Continuum nella regione compresa tra $4000-650\text{ cm}^{-1}$ con risoluzione di 4 cm^{-1} su campioni di polvere di acido palmitico, acido stearico e sui corrispondenti carbossilati di Pb sono in accordo con i dati di letteratura [29, 32, 38]. In particolare negli spettri di P-Pb e S-Pb è assente il picco a 1708 cm^{-1} , corrispondente allo stretching $\nu_{\text{C=O}}$ del gruppo carbonilico degli acidi carbossilici, mentre sono presenti i picchi a $1557-1526\text{ cm}^{-1}$ e $1471-1420\text{ cm}^{-1}$ caratteristici rispettivamente dello stretching asimmetrico e simmetrico dello ione carbossilato. Gli spettri di P-Pb e S-Pb sono molto simili tra loro. L'unica differenza che si può rilevare consiste nel numero di bande relative alle vibrazioni di wagging dei gruppi CH_2 : lo spettro dello stearato di piombo ne presenta una in più in ragione della maggior lunghezza della catena alchilica (Fig. 1.5).

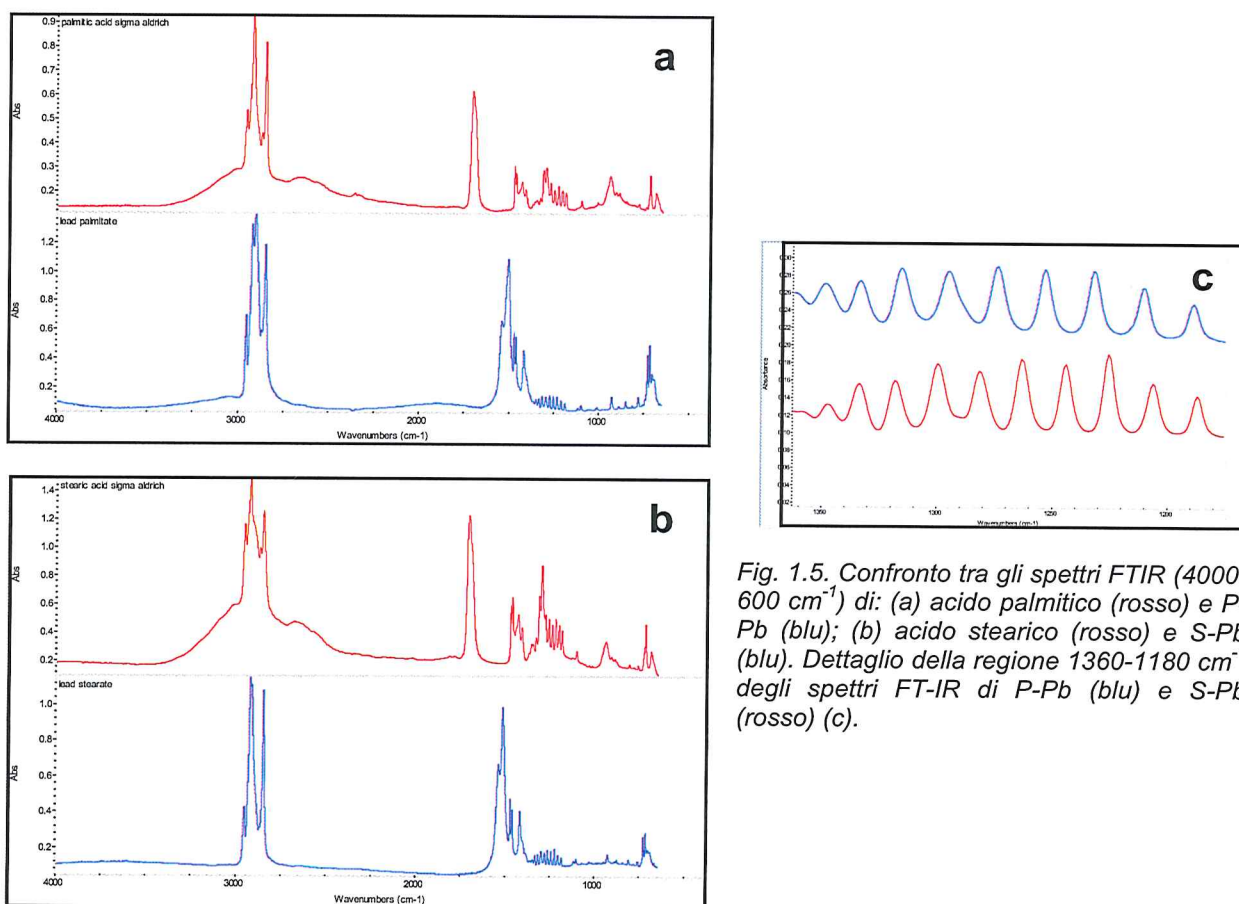


Fig. 1.5. Confronto tra gli spettri FTIR ($4000-600\text{ cm}^{-1}$) di: (a) acido palmitico (rosso) e P-Pb (blu); (b) acido stearico (rosso) e S-Pb (blu). Dettaglio della regione $1360-1180\text{ cm}^{-1}$ degli spettri FT-IR di P-Pb (blu) e S-Pb (rosso) (c).

Un'indicazione sul tipo di coordinazione dello ione carbossilato al metallo centrale si può ricavare valutando la frequenza e le posizioni relative alle bande di stretching simmetrico $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ e asimmetrico $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ dello ione carbonile [39, 40]. In particolare, i dati di letteratura propongono valori di $\Delta\nu = \nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ pari a circa 150 cm^{-1} nel caso di coordinazione a ponte e attorno a 100 cm^{-1} per la coordinazione bidentata Fig. 1.6.

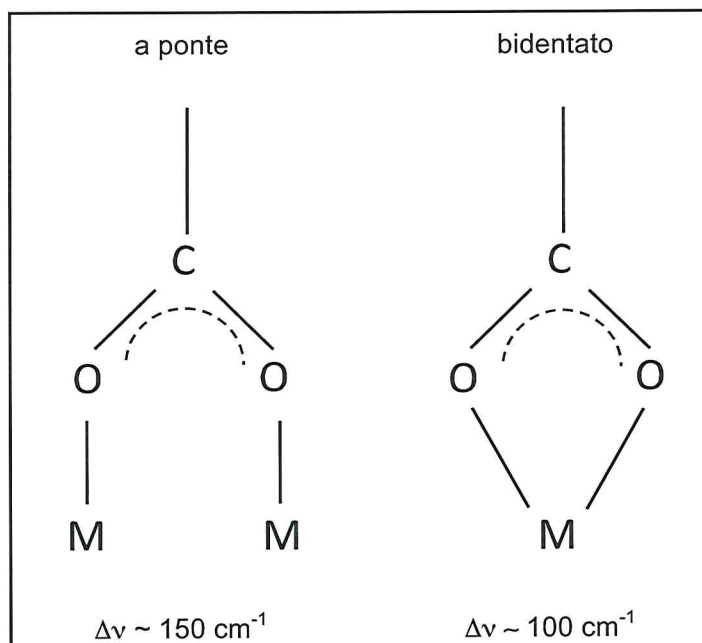


Fig. 1.6. Coordinazione a ponte e bidentata dello ione carbossilato.

Dagli spettri FT-IR acquisiti sulle polveri si ricava un $\Delta\nu = 87 \text{ cm}^{-1}$ nel caso del P-Pb (Fig. 1.7a,b) e di 97 cm^{-1} per lo S-Pb. Questi valori possono essere interpretati ipotizzando, come coordinazione predominante dello ione carbossilato sullo ione Piombo, quella di tipo bidentata asimmetrico (Fig. 1.7c). Deve comunque essere sottolineato che, non essendo possibile stabilire la loro struttura impiegando unicamente i dati IR, non è da escludere che le strutture cristalline di questi composti contengano anche un certo numero di ioni carbossilato coordinati a ponte o con simmetria bidentata simmetrica sul metallo.

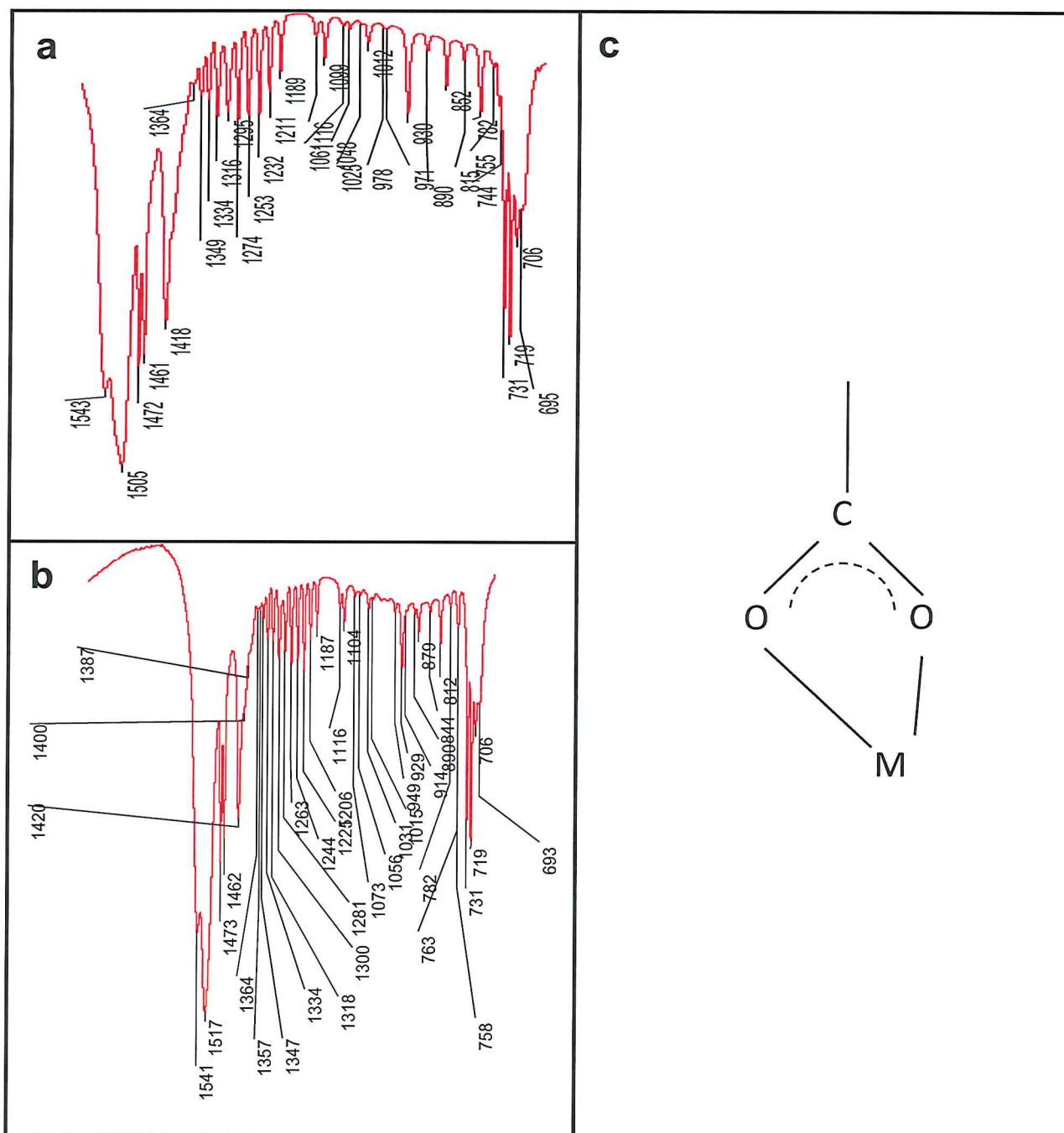


Fig. 1.7. Dettagli degli spettri FT-IR del P-Pb (a) e del S-Pb (b); coordinazione bidentata asimmetrica dello ione carbossilato (c).

Sulla base di dati di letteratura, se le catene alchiliche non sono parallele negli spettri IR si dovrebbero osservare gli splitting dei picchi relativi al bending dei CH_2 e nella regione corrispondente al rocking dei CH_2 [41-43]. Negli spettri IR acquisiti su palmitato e stearato di Pb le bande risultano ben definite e non si rileva alcuna molteplicità dei picchi: si può pertanto ipotizzare che le catene presentino una conformazione predominante *all-trans*. Diversamente lo spettro

dovrebbe presentare dei picchi allargati per la sovrapposizione delle bande corrispondenti a conformeri diversi. In ogni caso la presenza di alcune molecole con conformazione non planare (*end-gauche*, *kink*, *double-gauche*) (Fig. 1.8) non è completamente da escludere.

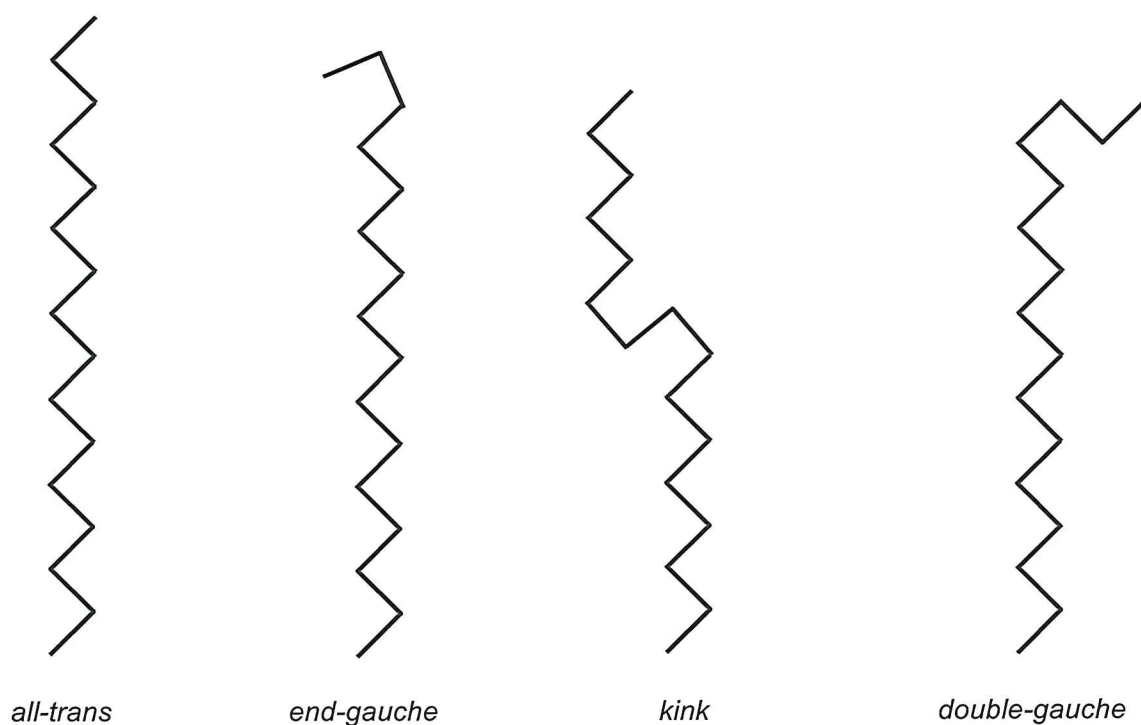


Fig. 1.8. Possibili conformazioni delle catene alchiliche.

Le misure NMR offrono ulteriori dati sperimentali per verificare la conversione dei reagenti in prodotti. Gli spettri sono stati ottenuti da soluzioni in dimetilsolfossido (DMSO) con lo strumento NMR Bruker Avance-III 300. Data la scarsa solubilità del campione è stato necessario scaldare il campione a 80 °C per aumentare la quantità di composto in soluzione. Tale temperatura non comporta la degradazione del composto come si evince dal confronto con lo spettro acquisito a temperatura ambiente. Il confronto tra gli spettri ^1H NMR dei prodotti (P-Pb e S-Pb) e i relativi reagenti (acido palmitico e stearico) rivela la scomparsa del segnale del protone carbossilico (11.57 ppm negli acidi carbossilici) e lo shift a campi più alti dei protoni dei CH_2 adiacente al carbossilato da 2.19 ppm (negli acidi) a 1.97 ppm (Fig. 1.9) [44].

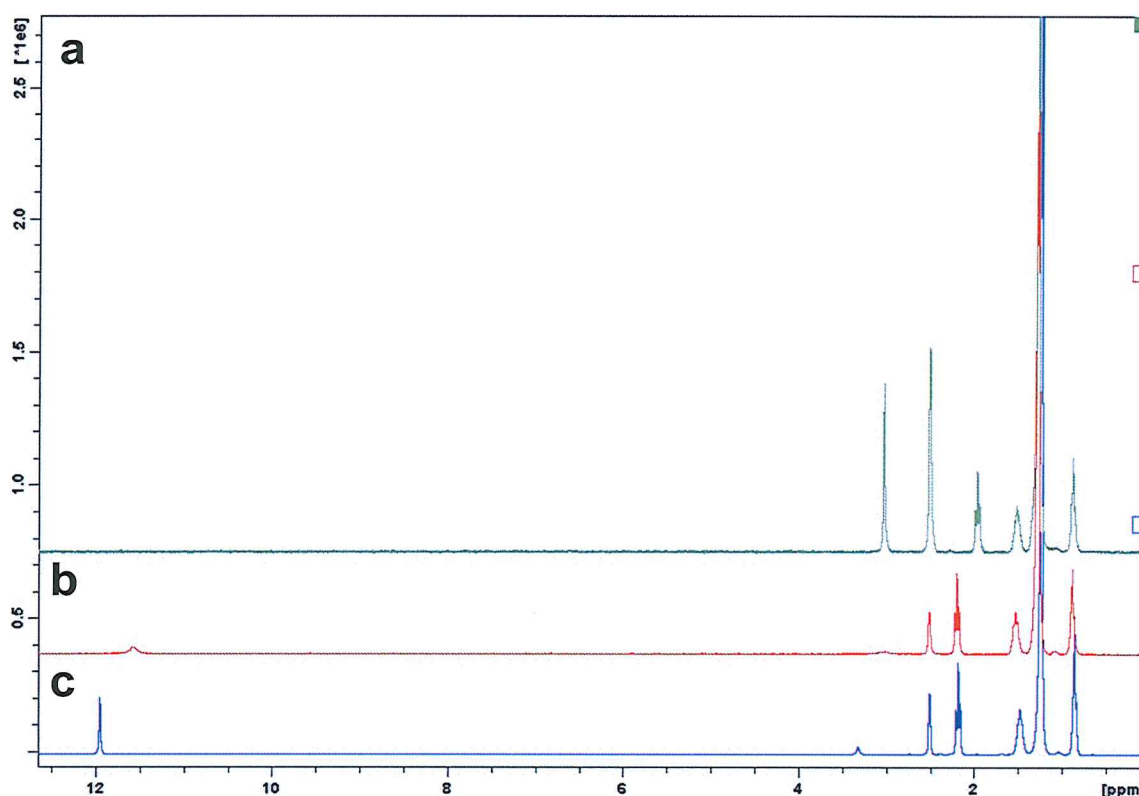


Fig. 1.9. Spettri ^1H NMR in DMSO a $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ di P-Pb (a) e acido palmitico (b). Spettro ^1H NMR in DMSO a T_{amb} dell'acido palmitico (c).

I dati ottenuti mediante spettrometria di massa ESI-MS (Electro Spray Ionisation - Mass Spectrometry) con lo strumento LCQ Fleet Termofischer equipaggiato con trappola ionica, per infusione diretta di una soluzione metanolica di P-Pb e S-Pb con l'aggiunta dello 0.1% di acido formico, sono risultati in accordo con la stechiometria proposta. Infatti nel caso del P-Pb i cui spettri sono riportati in Fig 1.10a è stata rilevata la presenza degli ioni con rapporti massa/carica (m/z) 463.44, 719.41, 1181.90, 1898.62, corrispondenti rispettivamente alle specie $[\text{Pb}(\text{OOC}_{16})]^+$, $[\text{Pb}(\text{OOC}_{16})_2 + \text{H}]^+$, $[\text{Pb}_2(\text{OOC}_{16})_3]^+$, $[\text{Pb}_3(\text{OOC}_{16})_5]^+$. Gli ultimi due ioni possono essere associati alla presenza di cluster molecolari, resta tuttavia da chiarire se questi aggregati siano presenti nella soluzione di Pb palmitato iniettata nello strumento oppure se si siano formati in massa. E' inoltre da sottolineare che gli esperimenti massa-massa (MS/MS) condotti sui picchi corrispondenti agli ioni con rapporto m/z 719.41, 1181.90 e 1898.62 danno tutti origine al picco figlio a m/z 463.44 corrispondente alla specie $[\text{Pb}(\text{OOC}_{16})]^+$ (Fig. 1.10b). Risultati del tutto analoghi sono stati ottenuti anche per S-Pb. L'informazione relativa al tipo di cluster molecolari che si formano con questi

composti potrebbe chiarire alcuni aspetti del loro comportamento e fa parte degli sviluppi futuri di questa ricerca.

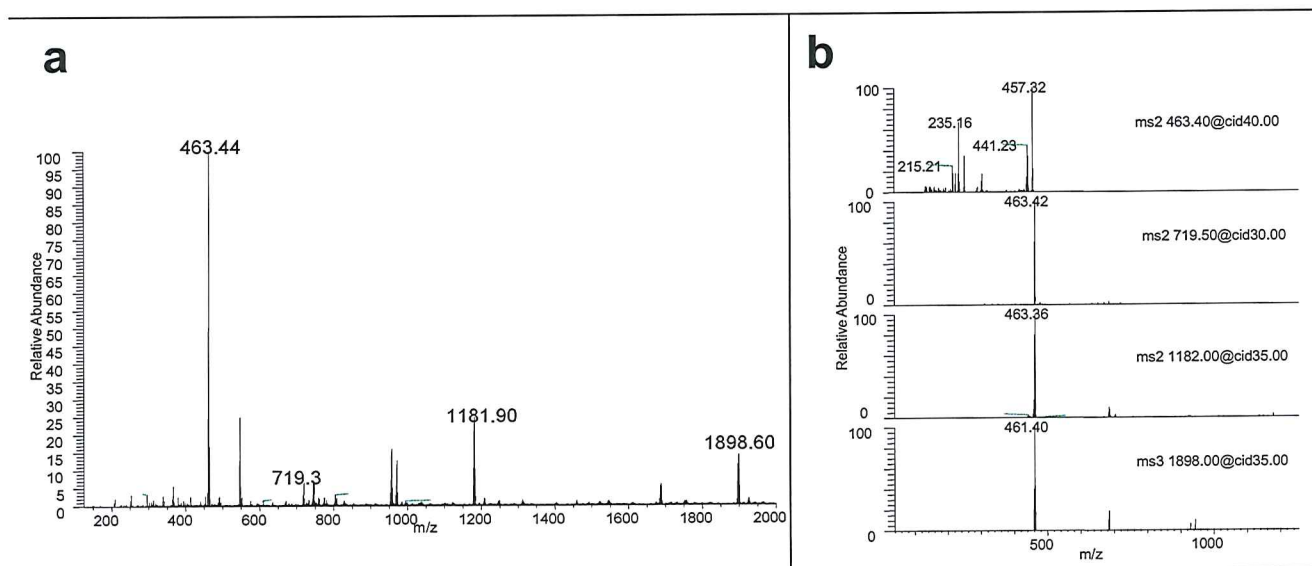
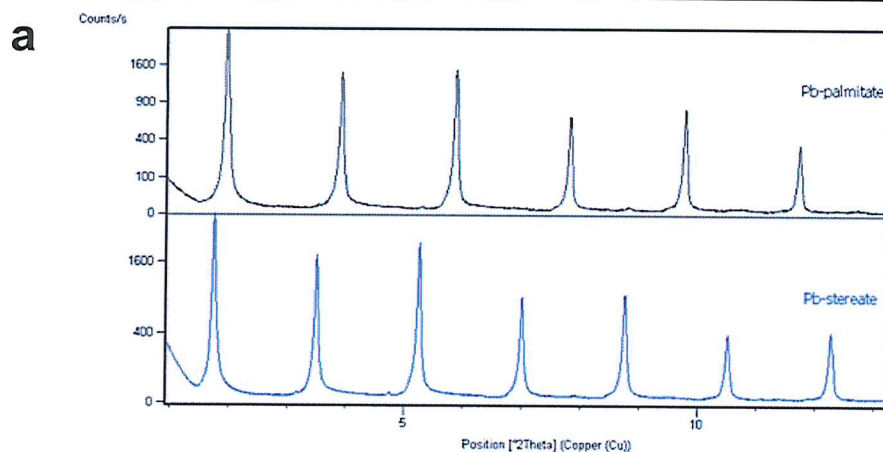


Fig. 1.10. Spettro ESI-MS di P-Pb (a); esperimenti MS/MS sui picchi 463.44, 719.41, 1181.90, 1898.62 (b).

Le analisi XRD delle polveri cristalline restituiscono i diffrattogrammi riportati in Fig. 1.11 e sono state eseguite presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova con il diffrattometro Philips X-Pert PRO con geometria Bragg-Brentano, sorgente di radiazione $\text{CuK}\alpha$ e rivelatore RTMS (X'Celerator). Le analisi sono state condotte nell'intervallo $1\text{--}32^\circ$ 2θ con step 0.008° 2θ e step di conteggio pari a 60 s. La spaziatura regolare dei picchi può essere associata ad una struttura lamellare come ipotizzato in letteratura. Infatti è ragionevole pensare che la serie "equispaziata" di picchi osservata nei diffrattogrammi di entrambi i composti corrisponda a ordini crescenti dello stesso riflesso, mentre l'ampia spaziatura tra i picchi indica la presenza di ampie distanze interplanari. Tali deduzioni risultano in accordo con alcuni modelli riportati in letteratura [38, 40, 45, 46], secondo i quali i carbossilati di piombo a lunga catena si dispongono in modo da realizzare una struttura consistente in piani di ioni piombo compresi tra catene di ioni carbossilato disposte più o meno perpendicolarmente ad essi.

Dal confronto tra i due diffrattogrammi è possibile rilevare che i picchi registrati per lo S-Pb cadono ad angoli leggermente più bassi e sono più vicini tra di loro, rispetto a quelli del P-Pb, indicando la presenza di distanze interplanari maggiori per questo composto, in accordo con la maggior lunghezza della sua catena alchilica.



b

Pb-palmitate		Pb-stereate	
measured and corr.	M.-C. Corbeil	measured and corr.	M.-C. Corbeil
d-spacing [Å]	d-spacing [Å]	d-spacing [Å]	d-spacing [Å]
Our study		Our study	
44.870	44.74	50.204	50.19
22.568	22.58	25.167	25.23
15.074	15.083	16.795	16.831
11.313	11.321	12.604	12.623
9.054	9.057	10.089	10.103
7.546	7.549	8.406	8.413

Fig. 1.11. (a) diffrattogrammi di raggi X delle polveri di P-Pb (nero) e S-Pb (blu); (b) confronto tra le distanze interplanari riportate in letteratura con quelle calcolate dai dati sperimentali mediante la legge di Bragg con $\lambda_{CuK\alpha} = 1.541874$ (le posizioni dei picchi nel diffrattogramma sono state ricavate mediante il "peaks search" del programma High Score Plus).

Poiché i composti sintetizzati si presentano sotto forma di polveri cristalline delle dimensioni di pochi micron, sono state eseguite delle ricristallizzazioni delle polveri per cercare di ottenere dei cristalli con dimensioni adatte anche ad analisi diffrattometriche su cristallo singolo (almeno 50 μm), in modo da poterne ottenere la struttura, che a tutt'oggi per questi composti non è ancora stata determinata, e ottenere i parametri di cella necessari per la costruzione dei pattern di riferimento da impiegare per l'indicizzazione dei dati EBSD eventualmente raccolti.

Purtroppo tutti i tentativi condotti in tale senso non hanno portato a risultati accettabili. In un unico caso si sono ottenuti dei cristalli di dimensioni maggiori (Figg. 1.12 e 1.13). Data la scarsa solubilità dei composti nei comuni solventi organici e in acqua le polveri di P-Pb e S-Pb sono state sciolte in metanolo con l'aggiunta di una goccia di acido formico per favorirne la solubilità; la successiva diffusione di dietilere in questa soluzione ha portato alla precipitazione di alcuni cristalli che sono stati lasciati crescere per una settimana a 25 °C. La struttura dei cristalli così ottenuti, sottoposti ad analisi diffrattometriche su cristallo singolo corrisponde a quella del formiato

di piombo (F-Pb): l'aggiunta di acido formico ha determinato le reazioni di scambio degli ioni palmitato e stearato con lo ione formiato.

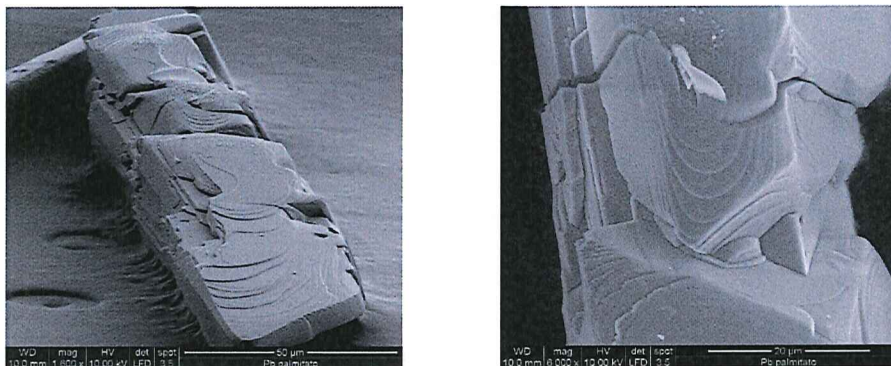


Fig. 1.12. Immagini SEM di un cristallo riprecipitato per diffusione di vapori di dietilene in una soluzione di P-Pb in metanolo e acido formico.

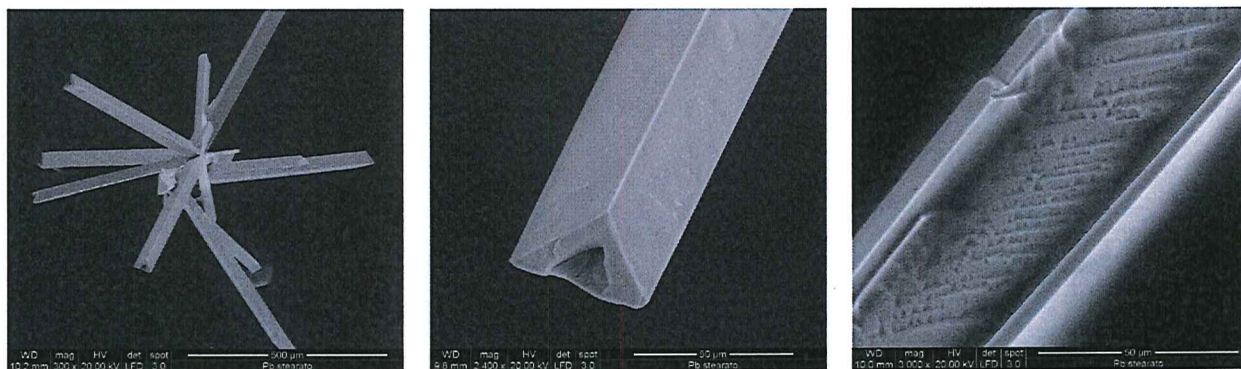


Fig. 1.13. Immagini SEM di alcuni cristalli riprecipitati per diffusione di vapori di dietilene in una soluzione di S-Pb in metanolo e acido formico.

La risoluzione della struttura del F-Pb, riportata in Appendice, è risultata comunque utile poiché grazie all'elevata risoluzione della strumentazione utilizzata per l'analisi è stato possibile correggere i dati presenti in letteratura per questa struttura [47, 48].

Ogni altro tentativo di ricristallizzazione a partire dalle polveri impiegando diversi solventi e condizioni sperimentali (es. T, velocità di raffreddamento), non ha portato alla formazione di monocristalli adatti all'analisi XRD su cristallo singolo. Le immagini relative ad alcuni grani di precipitato ottenuti raffreddando lentamente una miscela ottenuta portando a 110 °C 3 ml di toluene, 2 ml di acetonitrile e 100 mg di S-Pb posti in un pallone, evidenziano l'aggregazione in lamelle (Fig. 1.14).



Fig. 1.14. Immagini SEM di cristalli di S-Pb riprecipitati raffreddando una miscela di S-Pb acetonitrile e toluene.

L'applicazione della tecnica EBSD sui microcristalli di P-Pb e S-Pb non ha dato i risultati sperati, come verrà descritto nel paragrafo 1.5.3. Poiché la risoluzione della struttura dei carbossilati di Pb risulta fondamentale per la comprensione dei meccanismi che portano alla formazione di questi composti negli strati pittorici, abbiamo ritenuto utile approfondire il loro studio avvalendoci delle tecniche convenzionali: si sta attualmente procedendo nella risoluzione della struttura di P-Pb e S-Pb utilizzando i dati XRD ottenuti sui campioni in polvere, seguendo l'approccio proposto in letteratura per la risoluzione della struttura di composti analoghi [49]. Verranno utilizzate come informazioni preliminari sulla struttura dei composti quelle ricavabili dagli spettri FTIR di questi composti, sia per quanto riguarda la coordinazione dello ione carbossilato sull'atomo di Pb, sia per la conformazione delle catene alchiliche. Il modello della struttura sarà perfezionato mediante il metodo di Rietveld sfruttando, se possibile, le informazioni sui parametri di cella ricavabili mediante misure di Selected Area Electron Diffraction (SAED) da condurre al TEM.

1.5 Indagini EBSD: modalità di acquisizione dei pattern

Le indagini EBSD sono state condotte con un FEG-ESEM che permette di condurre le misure sia in modalità ad alto vuoto che a basso vuoto. L'impiego di un SEM con sorgente ad emissione di campo, che permette di ottenere elevate correnti su piccole aree di sonda, ha consentito di raggiungere ottime risoluzioni spaziali non solo per quanto riguarda la capacità di imaging del SEM, ma anche nelle misure EBSD. Inoltre la possibilità di lavorare in modalità basso vuoto ha

permesso di eseguire le acquisizioni EBSD senza depositare alcun coating conduttivo (di oro o di grafite) sui campioni, usato per evitare il caricamento delle superfici non conduttive sotto l'azione del fascio elettronico. Ciò si è rivelato di notevole vantaggio, se non addirittura indispensabile, nel corso delle acquisizioni EBSD. Infatti, la deposizione di uno strato di materiale sulla superficie del campione, che si effettua con la metallizzazione, riduce sempre la qualità dei pattern raccolti e, nel caso di alcuni materiali, può addirittura precludere l'acquisizione delle bande di diffrazione. I fasci incidente e diffratto, nel caso di campioni metallizzati, devono attraversare anche lo strato conduttore depositato e penetrano perciò meno in profondità all'interno del campione, dove possono subire la diffrazione da parte dei piani reticolari.

I vantaggi offerti dalla possibilità di lavorare con questa tipologia di microscopio elettronico sono stati evidenziati confrontando alcuni pattern EBSD acquisiti nel sistema FEG-ESEM in dotazione dell'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici del CNR (dove è stata condotta la parte sperimentale di questo lavoro di ricerca) con quelli acquisiti sui medesimi campioni in un SEM con sorgente termoionica, per il quale la metallizzazione della superficie dei campioni è risultata indispensabile per poter registrare i pattern di diffrazione. Tutte le analisi EBSD sono state condotte utilizzando il microscopio FEG-ESEM Quanta FEI 200F equipaggiato con il detector EDAX-TSL DigiView per l'acquisizione dei pattern di diffrazione EBSD, costituito da videocamera digitale DVC-1412M con sensore CCD, dotata di schermo al fosforo. Per l'acquisizione, l'indicizzazione e l'analisi dei pattern EBSD è stato impiegato il software TSL OIM 5.31™.

Alcune analisi EBSD sono state condotte utilizzando il microscopio LaB₆CamScan MX2500 SEM, dotato di videocamera Nordif CCD, un elaboratore di immagini Argus 20 (Hamamatsu), impiegando il software CHANNEL 5 (HKL Technology).

1.5.1 Pigmenti inglobati in resina

Le acquisizioni EBSD sono state eseguite per tutti i pigmenti dopo ogni step di lucidatura al fine di individuare la finitura superficiale più adatta per l'analisi EBSD per ciascun pigmento. A titolo di esempio, in Fig. 1.15 è riportato il procedimento sperimentale seguito per il campione A-P costituito da grani di Azzurrite.

Dopo lo step di lucidatura su tessuto Micro-Mesh™ 12000 grit la superficie dei grani di pigmento risulta notevolmente danneggiata, con numerose rigature che solcano la superficie (Fig. 1.15a,b) impedendo le acquisizioni di pattern di diffrazione (Fig. 1.15c), ovvero indicando che il reticolo cristallino dei grani di azzurrite è ancora profondamente danneggiato sulla superficie e che lo spessore dello strato di deformazione è maggiore della profondità di campionamento del fascio elettronico su questo tipo di materiale nelle condizioni sperimentali adottate.

La qualità della superficie aumenta notevolmente dopo lucidatura con sospensione acquosa di allumina AP-A 0.3 μm . I solchi sulla superficie dei grani di pigmento sono stati rimossi (Fig. 1.15d,e) permettendo la registrazione di pattern di diffrazione sufficientemente definiti (Fig. 1.15f). Inoltre tutti i pattern ottenuti dai grani di azzurrite lucidati in questo modo sono stati correttamente indicizzati, sulla base del pattern di riferimento dell'azzurrite del database TSL.

Anche se lo step di lucidatura con silice colloidale non porta miglioramenti evidenti della superficie dei grani (Fig. 1.15g,h), i pattern EBSD acquisiti dopo questo step sono qualitativamente migliorati (Fig. 1.15i) e si riescono a rilevare meglio i bordi delle bande di Kikuchi, probabilmente a causa della riduzione dello spessore dello strato di deformazione sulla superficie dei grani di azzurrite.

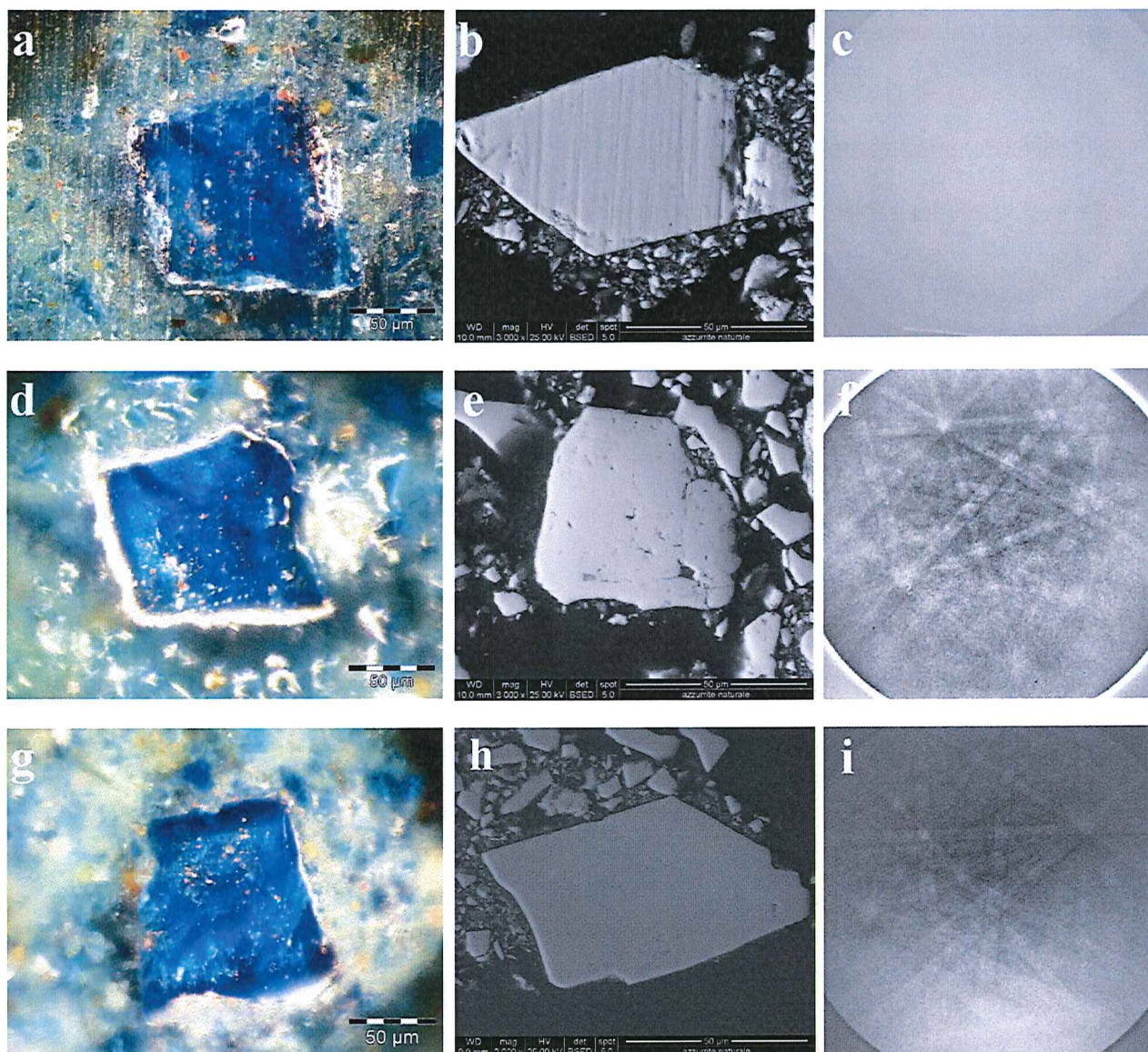


Fig. 1.15. Immagini al microscopio ottico (prima colonna), immagini FEG-ESEM (seconda colonna) e pattern EBSD (terza colonna) del campione A-P dopo lo step di lucidatura su tessuto Micro-Mesh™ 12000 grit (a-c), sospensione di allumina AP-A 0.3 µm (d-f), silice colloidale 0.02 µm (g-i).

In tutti i campioni di pigmento le superfici dei grani si presentano senza strisci superficiali dopo lo step di lucidatura con sospensione di allumina AP-A 0.3 µm; tuttavia, l'acquisizione dei pattern di diffrazione e la qualità dei pattern registrati dipendono dal tipo di pigmento. Sui campioni EB-P, Hg-P, Zn-P, Ti-P sono stati acquisiti pattern di buona qualità dopo lo step di lucidatura con AP-A 0.3 µm, mentre la qualità dei pattern ottenuti, dopo il medesimo step, sui grani di pigmento del campione Pb-P è molto deludente, e sul campione L-P non è stato possibile registrare alcuna banda di diffrazione. Da un confronto dei pattern EBSD acquisiti sui diversi campioni di pigmento dopo lo step di lucidatura con silice colloidale (Fig. 1.16) è stato possibile correlare la qualità dei

pattern con il numero atomico medio ($\langle Z \rangle$), la densità (ρ) e la durezza Mohs dei materiali dai quali sono stati acquisiti (Tabella 1.3).

La qualità dei pattern EBSD raccolti dai grani dei diversi pigmenti dipende fortemente dai valori di $\langle Z \rangle$ e ρ dei diversi materiali. Infatti lavorando con lo stesso valore di tensione di accelerazione del fascio elettronico, il numero di elettroni retrodiffusi che si ottiene quando il fascio primario colpisce la superficie del campione è maggiore per i materiali con elevato valore di $\langle Z \rangle$, in base al fattore di scattering atomico $f(\theta)$. Tale fatto si ripercuote sull'intensità delle bande in base al fattore di struttura del generico piano cristallino F_{hkl} [3], producendo come conseguenza pattern di miglior qualità perché formati da bande di Kikuchi più intense rispetto a quelle dei pattern acquisiti su materiali con un minore valore di $\langle Z \rangle$.

D'altra parte i materiali poco densi, quindi con bassi valori di ρ , lasciano penetrare profondamente nel materiale molti più elettroni del fascio primario rispetto ai materiali con elevata densità: di conseguenza il numero di elettroni retrodiffusi con energia sufficiente per l'analisi EBSD viene notevolmente ridotto, producendo un pattern con minor contrasto per i materiali con bassi valori di ρ [50, 51].

In generale, maggiori sono i valori di $\langle Z \rangle$ e ρ di un materiale e migliore risulta la qualità dei pattern da esso acquisiti.

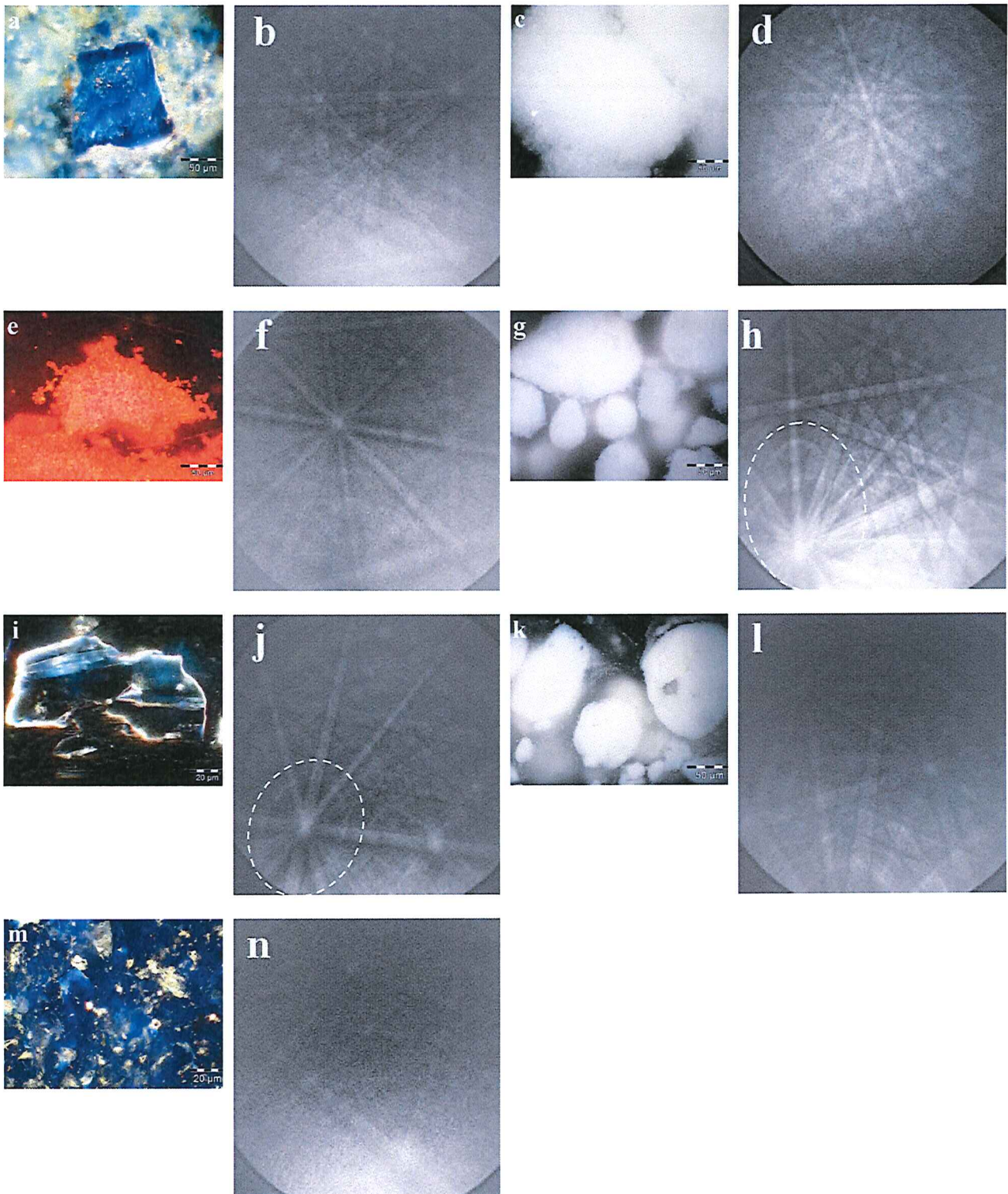


Fig.1.16. Immagini al microscopio ottico (prima e terza colonna) e pattern EBSD (seconda e quarta colonna) dei campioni di pigmento di riferimento lucidati con silice colloidale $0.02 \mu\text{m}$: A-P (a, b), Pb-P (c, d), Hg-P (e, f), Zn-P (g, h), EB-P (i, j); Ti-P (k, l), L-P (m,n). All'interno delle aree delimitate dal tratteggio bianco sono visibili gli HOLZ ring.

Tabella 1.3. Valori di numero atomico medio, densità (calcolata), e durezza Mohs dei pigmenti studiati.

Pigmento	Fase	Numero atomico medio ($\langle Z \rangle$)	Densità(ρ) (g cm ⁻³) (calcolata)	Durezza Mohs
Azzurite (A-P)	azzurite	11	3.8	3½-4
Blu Egizio (EB-P)	cuprorivaite	11.6	3.1	5
Cinabro (Hg-P)	cinabro	48	8.2	2-2½
Bianco di Piombo (Pb-P)	idrocerussite	21.6	6.9	3½
Bianco di Zinco (Zn-P)	zincite	19	5.7	4
Bianco di Titanio (Ti-P)	rutilo	12.7	4.3	6-6½
Lapislazzuli (L-P)	lazurite	10.7	2.4	5-5½

La possibilità di ottenere pattern di elevata qualità da un materiale cristallino dipende anche dalla sua durezza. Tale comportamento è da imputare al fatto che maggiore è la durezza del materiale, più sottile è lo strato di deformazione che permane sulla superficie del campione dopo ciascuno step di lucidatura. L'andamento della qualità dei pattern acquisiti sui campioni di pigmento confermano questa ipotesi. Infatti, anche se il minerale cinabro è il materiale analizzato con i maggiori valori di $\langle Z \rangle$ e ρ , i pattern registrati sui grani di pigmento del campione Hg-P non hanno una buona risoluzione. Questo comportamento è imputabile al basso valore di durezza Mohs di tale materiale. La bassa qualità dei pattern che si osserva per i materiali teneri può pertanto essere attribuita, almeno in parte, alla presenza di uno strato di deformazione più spesso sulla superficie del campione rispetto ai materiali più duri.

E' stata inoltre riscontrata una particolare difficoltà nell'acquisire pattern di diffrazione EBSD dal campione Hg-P, poiché il fascio elettronico, colpendo i grani di pigmento, forma una buca, distruggendo il reticolo cristallino e precludendo l'acquisizione dei pattern (Fig. 1.17).



Fig. 1.17: Immagine FEG-ESEM di un grano di Cinabro del campione Hg-P dopo le acquisizioni EBSD.

La bassa resistenza del cinabro all'azione del fascio elettronico può essere anch'essa imputata al basso valore di durezza Mohs di questo materiale, facilmente eroso dagli elettroni del fascio incidente. Questo problema è stato in parte superato riducendo il tempo di acquisizione dei pattern così da preservare il reticolo cristallino (anche se ciò avviene a scapito della resa elettronica), e cambiando la modalità del fascio elettronico da spot a scansione non appena conclusa la registrazione del pattern.

I minerali idrocerussite e zincite hanno valori confrontabili di $\langle Z \rangle$ e ρ . In particolare l'idrocerussite ha valori leggermente più alti, ma la qualità dei pattern acquisiti sul campione Zn-P è notevolmente superiore di quella dei pattern acquisiti su Pb-P. Tale comportamento è imputabile alla maggior durezza della fase zincite, evidenziando ulteriormente la forte dipendenza della qualità dei pattern da questo parametro. Ciò è confermato anche dal comportamento del campione EB-P: nonostante il minerale cuprorivaite, caratteristico del pigmento Blu Egizio, possieda valori piuttosto bassi di $\langle Z \rangle$ e ρ rispetto all'idrocerussite e alla zincite, la qualità dei pattern acquisiti sui grani di Blu Egizio è decisamente buona.

Lo stesso effetto si può osservare confrontando i pattern acquisiti sul campione A-P con quelli ottenuti da EB-P. Dai grani di azzurrite è possibile acquisire pattern di qualità discreta in accordo con i valori di $\langle Z \rangle$ e ρ per questa fase, che sono confrontabili con quelli della cuprorivaite. La qualità leggermente inferiore osservata per i pattern acquisiti su A-P può essere attribuita alla minor durezza di questo materiale. La buona qualità dei pattern acquisiti sui grani del campione Ti-

P è dovuta principalmente all'elevato valore di durezza Mohs del rutilo (6 - 6½), mentre la scarsa qualità dei pattern acquisiti sui grani di lazurite del campione L-P è in accordo con il valore di ρ estremamente basso di questo minerale (2,4 g cm⁻³).

È anche interessante notare che nei pattern acquisiti sui campioni EB-P e Zn-P, entrambi contenenti pigmenti con elevati valori di durezza Mohs e ρ , sono visibili delle strutture ad anello. Esse corrispondono agli HOLZ (Higher-Order Laue-Zone) ring che rappresentano caratteristiche importanti per le strutture cristalline. Gli HOLZ ring sono associati ad assi di zona ad elevata simmetria del cristallo e possono essere usati per misurare i parametri di cella [52, 53]. L'acquisizione di pattern EBSD da grani di pigmento con dimensioni inferiori a 150 nm, come verificato sul campione Ti-P, ha inoltre confermato l'elevata risoluzione spaziale della tecnica.

Per valutare i vantaggi ottenuti utilizzando un SEM con sorgente ad emissione di campo (FEG-ESEM) in modalità basso vuoto, rispetto ad un SEM con sorgente convenzionale che può lavorare solamente in modalità alto vuoto, alcune acquisizioni EBSD sono state condotte anche con un SEM con sorgente termoionica (LaB₆) (Fig. 1.18).

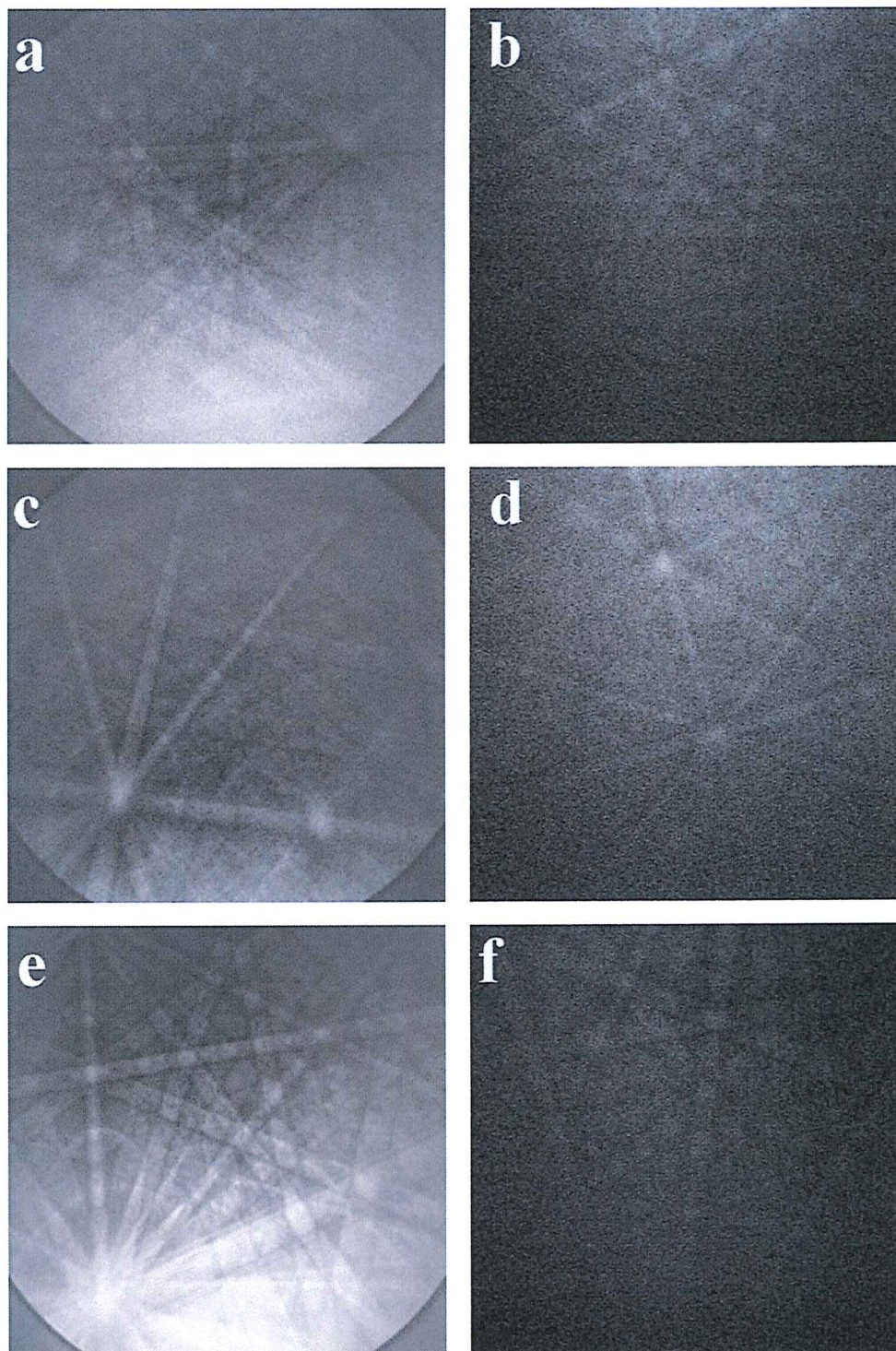


Fig. 1.18. Pattern EBSD acquisiti in un FEG-ESEM (prima colonna) e in un SEM con sorgente termoionica (seconda colonna) su grani di pigmento dei campioni A-P (a, b), EB-P (c, d) e Zn-P (e, f).

Al di là della migliore risoluzione spaziale raggiungibile al FEG-ESEM, determinata dalle caratteristiche del fascio elettronico (elevate correnti su piccole aree-sonda anche lavorando con tensioni del fascio relativamente basse), confrontando i dati acquisiti con i due SEM sui medesimi

campioni si osserva che i pattern registrati nel SEM con sorgente termoionica hanno una qualità peggiore, imputabile principalmente alla presenza del coating conduttivo (in questo caso a base di grafite), che deve necessariamente essere depositato sulla superficie del campione per poter evitare i fenomeni di caricamento delle superfici nelle obbligate condizioni di alto vuoto del SEM con sorgente termoionica.

1.5.2 Riproduzioni di dipinti

Il campione denominato A-CS è stato ottenuto montando in sezione stratigrafica un frammento di riproduzione di dipinto murale con lo strato pittorico superficiale a base di Azzurrite, applicato su uno strato preparatorio a base di gesso (Fig. 1.19a,b).

La superficie del campione è stata preparata mediante lucidatura a secco su 9 tessuti Micro-Mesh™ con granulometria decrescente 1500 a 12000 grit, seguita da due step su panni MD-Floc con sospensioni acquose di allumina 1 µm and 0.3 µm. Non è stato effettuato lo step finale con silice colloidale, per evitare interazioni che potrebbero alterare la composizione del campione.

Le analisi EBSD eseguite su questo campione hanno permesso di acquisire pattern EBSD dai grani di azzurrite dello strato pittorico e da grani di calcite contenuti nello strato preparatorio (Fig. 1.19c-f). Non è stato possibile acquisire pattern EBSD dall'intera superficie di questo campione. I motivi di questo parziale successo sono diversi ma tutti riconducibili alla natura eterogenea del campione. L'impossibilità di acquisire i pattern di diffrazione può essere imputata in alcuni casi alla preparazione non adeguata dei materiali contenuti nel campione (i.e. gesso), in altri alla presenza di lacune e porosità superficiali. L'acquisizione di pattern dalle zone recessive non è possibile a causa della schermatura dei segnali di diffrazione che non riescono a raggiungere lo schermo al fosforo (effetto ombra). Si è tuttavia raggiunto l'incoraggiante risultato di aver acquisito dei pattern dai grani di azzurrite e di calcite che sono stati indicizzati correttamente utilizzando i pattern di riferimento del database TSL.

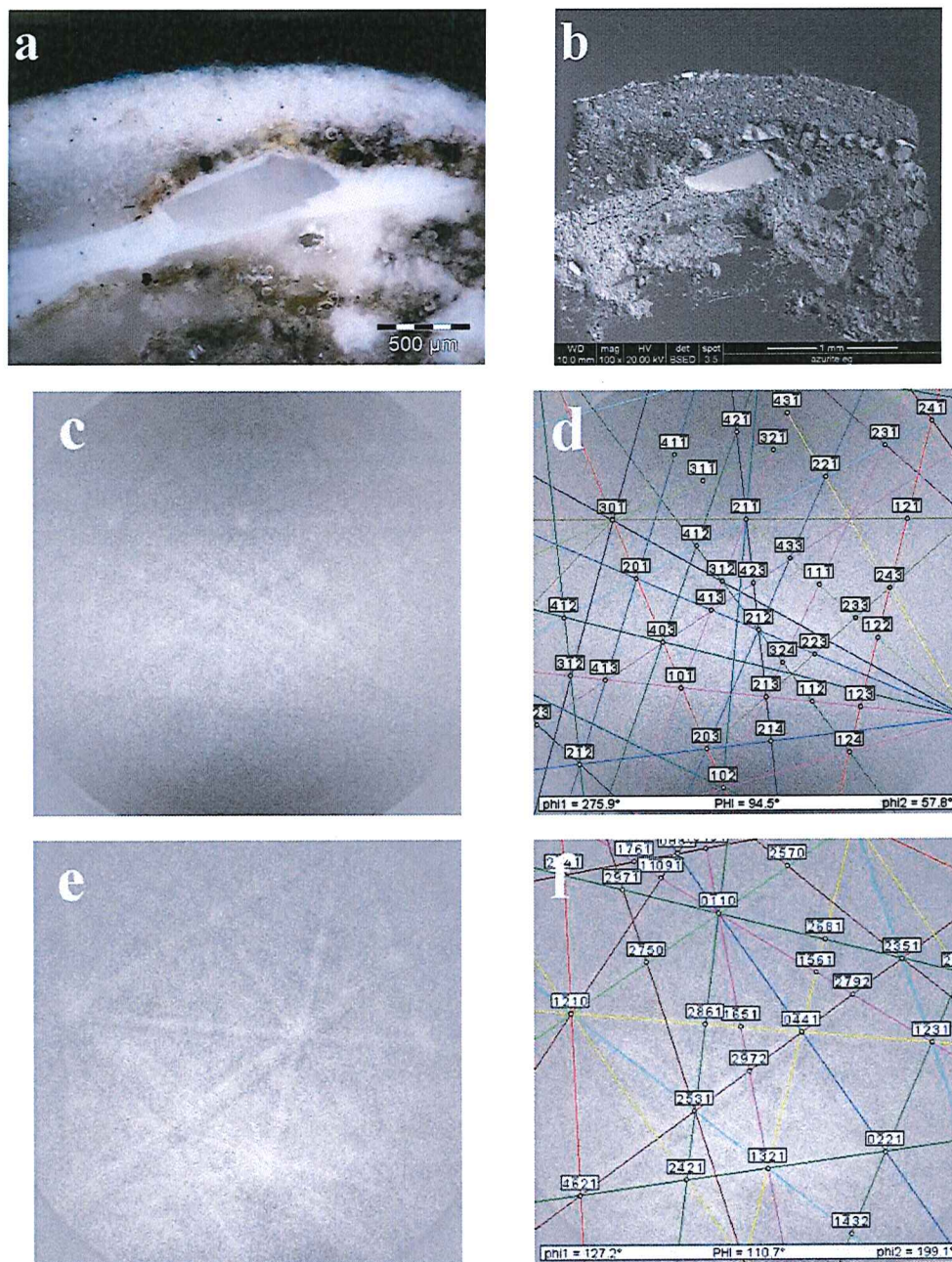


Fig. 1.19. Immagini al microscopio ottico (a) e FEG-ESEM (b) del campione A-CS e pattern EBSD acquisiti da un grano blu dello strato pittorico (c) correttamente indicizzato come azurrite (d), e da un grano di carbonato di calcio dello strato di finitura (e) correttamente indicizzato come calcite (f).

Il campione denominato NY-CS è stato ottenuto montando in sezione stratigrafica un frammento di ricostruzione di dipinto ad olio in cui lo strato pittorico è a base di Giallo di Napoli. La riproduzione fa parte delle stesure modello preparate dai restauratori dell'Opificio delle Pietre Dure di Firenze (Fig. 1.20a) e presenta la sequenza stratigrafica schematizzata in Fig. 1.20b, che si compone di un substrato di legno multistrato sul quale sono stati stesi uno strato preparatorio a base di gesso e

colla di coniglio, uno strato di *imprimitura* a base di colla di coniglio, e uno strato pittorico contenente il pigmento in olio di lino.

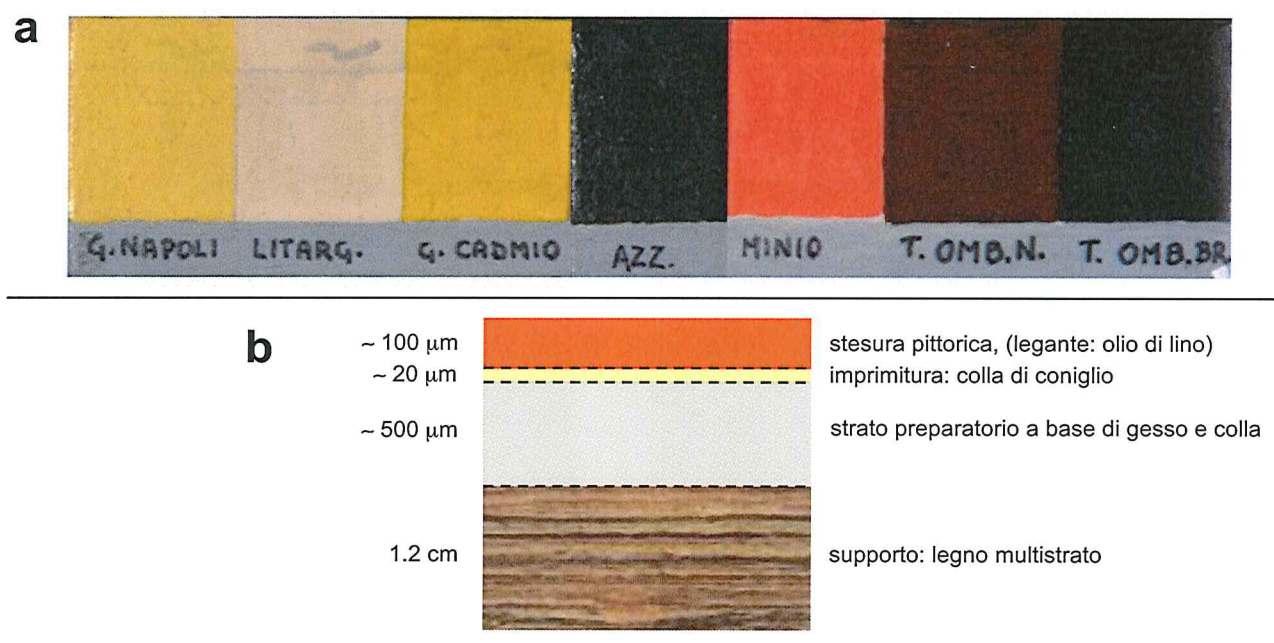


Fig. 1.20. Riproduzioni di stesure pittoriche ad olio (a) e rappresentazione schematica della successione stratigrafica con cui sono state realizzate (b).

La superficie del campione montato in sezione stratigrafica è stata lucidata a secco usando 9 tessuti Micro-Mesh™ con granulometria decrescente da 1500 a 12000 grit (Fig. 1.21). Prima di procedere con le acquisizioni EBSD su questo campione, è stata condotta un'indagine EDS sullo strato pittorico giallo al fine di identificare la composizione elementare del pigmento. Oltre agli elementi Pb e Sb, caratteristici del Giallo di Napoli, è stata rilevata la presenza di Zn. Tale elemento potrebbe derivare dalla presenza di alcuni grani di Bianco di Zinco (ZnO) nello strato pittorico, oppure dalla sostituzione di alcune posizioni che nel reticolo cristallino della bindehimita (fase mineralogica caratteristica del pigmento Giallo di Napoli), sono occupate da atomi di Pb e Sb, con atomi di Zn. Dai soli dati EDS non è possibile risolvere questa ambiguità, ma accoppiandoli con i risultati EBSD è stato possibile attribuire correttamente la presenza dello Zn.

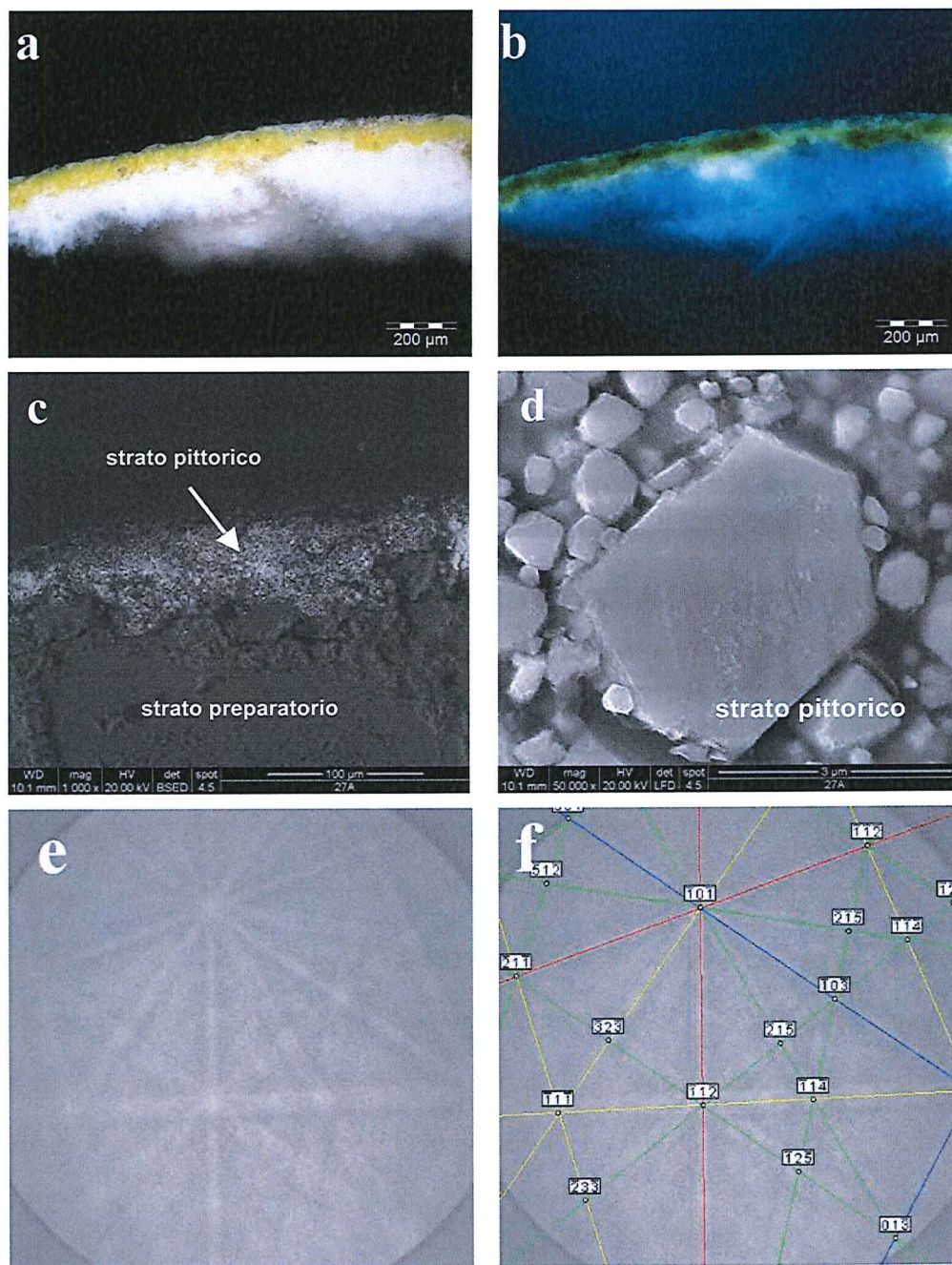


Fig. 1.21. Immagini al microscopio ottico (a,b) e FEG-ESEM (c,d) del campione NY-CS, e pattern EBSD acquisito su un grano giallo dello strato pittorico (e) che risulta correttamente indicizzato usando il pattern di riferimento della fase bindheimite (f).

Le analisi EBSD sono state eseguite sui grani di pigmento dello strato pittorico. Tutti i pattern registrati sono di buona qualità e sono stati tutti indicizzati correttamente usando il pattern di riferimento della fase bindheimite presente nell'American Mineralogist Crystal Structure (AMCS) database (Fig. 1.21f). La buona qualità dei pattern acquisiti sui grani del pigmento Giallo di Napoli è da imputare ai valori elevati di $\langle Z \rangle = 29.3$ (calcolato per la formula $Pb_2Sb_2O_7$), $\rho = 6.8 \text{ g m}^{-3}$ e durezza Mohs = 4-4½ della bindheimite. Poiché tutti i pattern EBSD acquisiti sui grani cristallini

dello strato pittorico risultano indicizzati usando la struttura della bindheimite mentre non è stato registrato alcun pattern corrispondente alla fase zincite, è plausibile che cationi Zn occupino alcune posizioni del reticolo cristallino della bindheimite, sostituendo cationi Pb e/o Sb. Questo risultato può essere spiegato considerando che il Giallo di Napoli è un pigmento artificiale corrispondente a un antimonio di piombo, al quale spesso si associa la formula $Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$. Il minerale corrispondente è la bindheimite $Pb_2Sb_2O_6O$ (gruppo spaziale Fd-3m [54]) di cui sino ad oggi non esistono prove che sia stato mai impiegato come pigmento. La bindheimite ha una struttura cubica piroclorica estremamente accomodante che permette la sostituzione delle posizioni occupate dai cationi Pb e Sb con diversi metalli, compreso lo Zn [22]. I risultati sperimentali appena discussi forniscono un'informazione importante sulla conoscenza delle materie prime e sulle ricette usate per produrre il pigmento Giallo di Napoli impiegato nello strato pittorico del campione NY-CS. Una tale informazione potrebbe rivelarsi utile per studi di provenienza e datazione.

Su questo campione è stato possibile acquisire i pattern EBSD di tutti i grani di pigmento dello strato pittorico mentre non è stato possibile acquisire alcun pattern dai grani di gesso dello strato preparatorio. Ciò può essere riferito ai valori molto bassi di $\langle Z \rangle = 7,3$, $\rho = 2,3 \text{ g m}^{-3}$ e durezza Mohs = 2 del gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), che per tale motivo può risultare non sufficientemente lucidato dopo lo step su panni Micro-Mesh™ 12000 grit, adottato come ultimo step per il campione NY-CS. Perciò per acquisire pattern EBSD anche dai grani di gesso, è necessario procedere con ulteriori step di lucidatura.

1.5.3 Carbossilati di Piombo

I tentativi di acquisire pattern di diffrazione EBSD, condotti sulle polveri microcristalline di P-Pb e S-Pb, sui precipitati ottenuti per ricristallizzazione dei prodotti di partenza, e sui cristalli di formiato di piombo (F-Pb) ottenuti per ricristallizzazione delle polveri e identificati mediante diffrattometria di raggi X su cristallo singolo, non hanno portato alla registrazione di alcun pattern di diffrazione EBSD. Lievi aloni sullo schermo al fosforo, attribuibili a bande di Kikuchi sono stati rilevati nel corso di acquisizioni sui cristalli di F-Pb (Fig. 1.22a,b). L'impossibilità di acquisire pattern di

diffrazione è da imputare all'azione distruttrice del fascio elettronico sulle superfici dei cristalli, come risulta dalle immagini dei cristalli acquisite dopo l'analisi EBSD (Fig. 1.22c,d). I composti sono sensibili all'azione del fascio di elettroni che deforma velocemente la superficie dei cristalli, distruggendo la regolarità del reticolo cristallino e precludendo l'acquisizione di pattern di diffrazione [55].

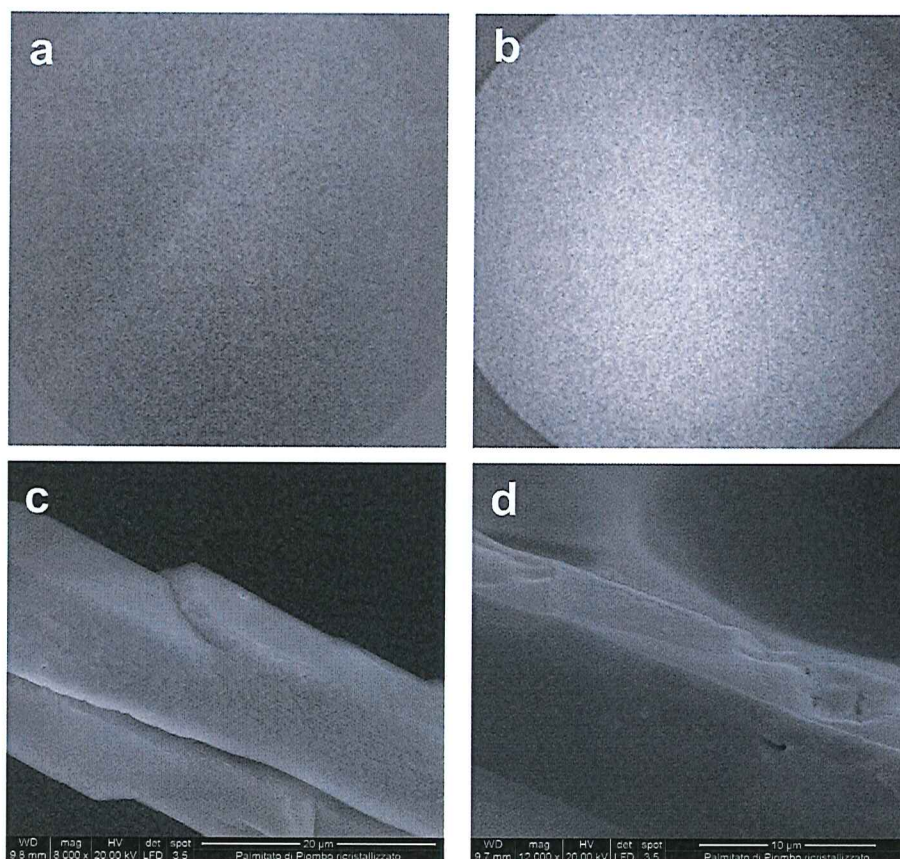


Fig. 1.22 Acquisizioni EBSD dai cristalli di F-Pb cristallizzati da una soluzione di P-Pb (a,b) e immagini FEG-ESEM delle superfici dei cristalli prima (c) e dopo (d) le acquisizioni EBSD.

In Fig. 1.23 sono riportate le immagini relative alle acquisizioni EBSD sugli aggregati policristallini di stearato di piombo ottenuti per riprecipitazioni delle polveri; anche in questo caso sullo schermo al fosforo si identificano soltanto debolissimi segnali.

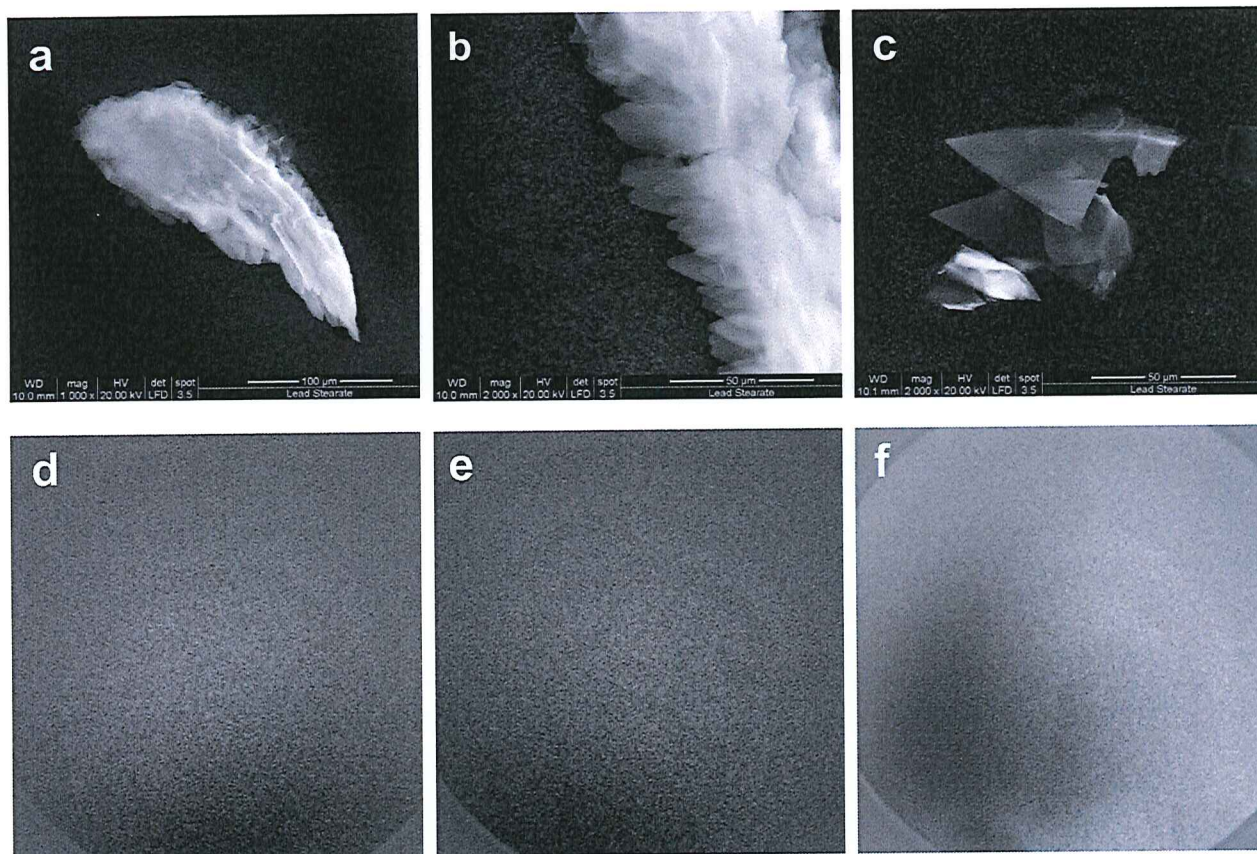


Fig. 1.23. Immagini FEG-ESEM di cristalli di S-Pb (a-c), e acquisizioni EBSD sui medesimi cristalli (d-f).

L'impossibilità di ottenere bande di diffrazione da questi composti può essere attribuita non solo alla sensibilità dimostrata nei confronti del fascio elettronico ma anche ai valori estremamente bassi di $\langle Z \rangle$ che è pari a 3.6 per il palmitato e 3.7 per lo stearato. Lo studio di questi composti mediante EBSD risulta quindi molto problematico e necessita di ulteriori approfondimenti.

Per l'identificazione dei carbossilati metallici negli strati pittorici montati in sezione stratigrafica si dovrà quindi ricorrere a tecniche d'indagine convenzionali, quali la spettroscopia ATR-FTIR.

1.5.4 La tecnica EBSD per lo studio di campioni reali

In questo paragrafo sono presentate le applicazioni della tecnica EBSD allo studio di campioni reali.

I frammenti studiati sono stati prelevati da dipinti eseguiti con tecniche pittoriche diverse: ad olio per quanto riguarda il dipinto ottocentesco “Ritratto di Giuseppina Hozknecht” di Giuseppe Tominz e la Pala di Santa Giustina del Romanino dipinta agli inizi del cinquecento; a tempera nel caso del dipinto della metà del quattrocento “Battaglia di San Romano” di Paolo Uccello. Sono inoltre presentate le acquisizioni EBSD su un frammento di piastrella in ceramica invetriata proveniente dalla facciata del Grande Albergo Ausonia & Hungaria, realizzate agli inizi del novecento da Luigi Fabris (Tabella 1.4).

Tabella 1.4. *Elenco dei campioni reali studiati.*

Sigla	Opera	Provenienza
T-CS	Campione prelevato dallo scialle rosso vicino al braccio destro di Giuseppina Holzkecht, “Ritratto di Giuseppina Hozknecht” di Giuseppe Tominz, olio su tela (1830-32)	Museo Revoltella, Trieste, Italia
PR5	Campione prelevato dal nastro rosso vicino la mano sinistra di San Prodocimo (pala), Pala di Santa Giustina del Romanino, olio su tavola (1514)	Musei Civici, Padova, Italia
R7	Campione prelevato dalla veste rossa di San Luca (tondo in alto a destra), Pala di Santa Giustina del Romanino, olio su tavola (1514)	Musei Civici, Padova, Italia
BSR6	Campione prelevato dall’armatura di un soldato, “Battaglia di San Romano” di Paolo Uccello, dipinto a tempera su tavola (1438)	Gallerie degli Uffizi, Firenze, Italia
BSR7	Campione prelevato dall’elmo del cavaliere a sinistra, “Battaglia di San Romano” di Paolo Uccello, dipinto a tempera su tavola (1438)	Gallerie degli Uffizi, Firenze, Italia
BSR8	Campione prelevato dalla lancia spezzata sotto il cavallo caduto, “Battaglia di San Romano” di Paolo Uccello, dipinto a tempera su tavola (1438)	Gallerie degli Uffizi, Firenze, Italia
BSR15	Campione prelevato dall’erba sotto lo scudo al centro del dipinto, “Battaglia di San Romano” di Paolo Uccello, dipinto a tempera su tavola (1438)	Gallerie degli Uffizi, Firenze, Italia
PC5	Campione prelevato da una piastrella invetriata della facciata del Grande Albergo Ausonia & Hungaria, Luigi Fabris (1913-1916)	Grande Albergo Ausonia & Hungaria, Lido di Venezia, Italia

1.5.4.1 Campione T-CS – “Ritratto di Giuseppina Holzknicht”, Giuseppe Tominz, 1830-32

Il campione T-CS è stato ottenuto montando in sezione stratigrafica un frammento pittorico prelevato dal dipinto ad olio “Ritratto di Giuseppina Holzknicht” realizzato dall’artista Giuseppe Tominz nel 1830-32 e attualmente conservato presso il Museo Revoltella di Trieste (Fig 1.24a). La superficie del campione è stata levigata e lucidata seguendo la metodologia di preparazione illustrata nel paragrafo 1.3, l’ultimo step di lucidatura è stato eseguito su panni con sospensione di allumina AP-A 0.3 μm . Il campione è costituito da tre strati: uno strato preparatorio bianco (a), quindi una stesura di colore bruno (b) e infine uno strato pittorico superficiale di colore rosso (c) (Fig. 1.24b,c). I grani di pigmento rosso dello strato (c), in base alla loro composizione elementare, identificata mediante analisi EDS, sono di Cinabro, e si trovano dispersi nella matrice organica del legante a base di olio siccativo, identificato mediante analisi μFTIR .

Nel corso delle acquisizioni EBSD condotte su questo campione è stato possibile ottenere pattern di diffrazione dai grani rossi di pigmento dello strato pittorico (c), che sono stati indicizzati correttamente utilizzando il pattern di riferimento della fase minerale cinabro (Fig. 1.24d,e).

Su questo campione è stato possibile acquisire dei pattern EBSD anche da alcuni grani dello strato preparatorio (a). In questo caso i pattern sono stati indicizzati correttamente usando i pattern di riferimento delle fasi barite e dolomite, selezionati in base alle composizioni elementari dei grani rilevate mediante analisi EDS (Fig. 1.24f-i).

Nel corso delle acquisizioni EBSD su questo campione sono state incontrate alcune difficoltà perché i pattern acquisiti su alcuni grani erano in parte “nascosti” da ombre. Laddove le ombre ricoprivano un’ampia superficie dello schermo al fosforo non è stato possibile procedere con l’identificazione delle bande di diffrazione e l’indicizzazione del pattern.

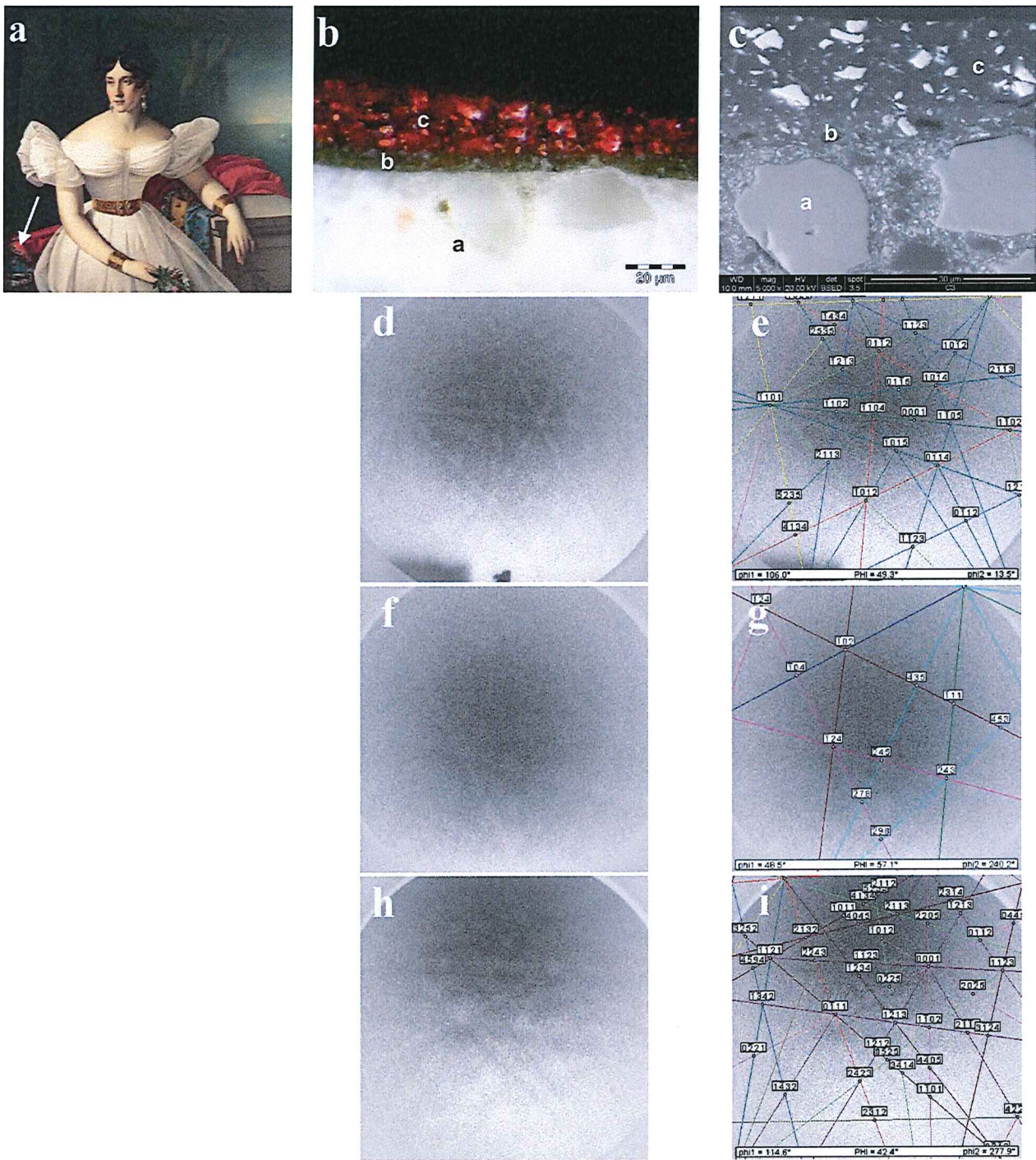


Fig. 1.24. "Ritratto di Giuseppina Holzknicht" di Giuseppe Tominz (1830-32), Museo Revoltella, Trieste, Italia, da cui è stato prelevato il campione T-CS (a). Immagini al microscopio ottico (b) e FEG-ESEM (c) del campione T-CS. Pattern EBSD acquisito da un grano rosso dello strato pittorico (d) indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase cinabro (e); pattern EBSD acquisito da un grano dello strato preparatorio (f) indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase barite (g); pattern EBSD pattern acquisito su un grano dello strato preparatorio (h), indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase dolomite (i).

Gli effetti ombra sono dovuti alla schermatura degli elettroni retrodiffusi da parte delle asperità superficiali del campione, che si formano durante le fasi di lucidatura, ed in particolare nei

passaggi in cui si impiegano gli abrasivi in sospensione (Fig. 1.25). Poiché il campione è costituito da una matrice eterogenea contenente grani di pigmento, leganti organici e altri materiali con durezza diverse, ciascuno di questi materiali viene rimosso con velocità diversa in fase di lucidatura, determinando l'irregolarità finale della superficie.

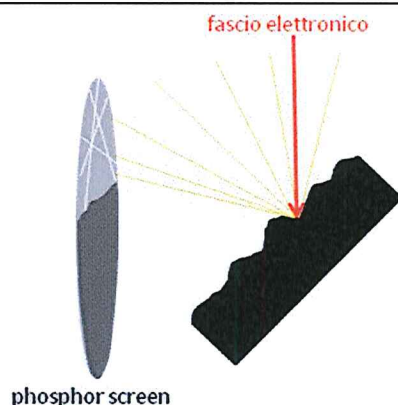


Fig. 1.25. Rappresentazione schematica dell'effetto-ombra sullo schermo al fosforo provocato da irregolarità della superficie del campione.

Le immagini SEM del campione T-CS, osservato in posizione inclinata di 70° gradi rispetto all'orizzontale, mettono effettivamente in evidenza le asperità superficiali responsabili degli effetti-ombra sullo schermo al fosforo, provocati dalla schermatura degli elettroni retrodiffusi nel corso delle acquisizioni EBSD (Fig. 1.26).

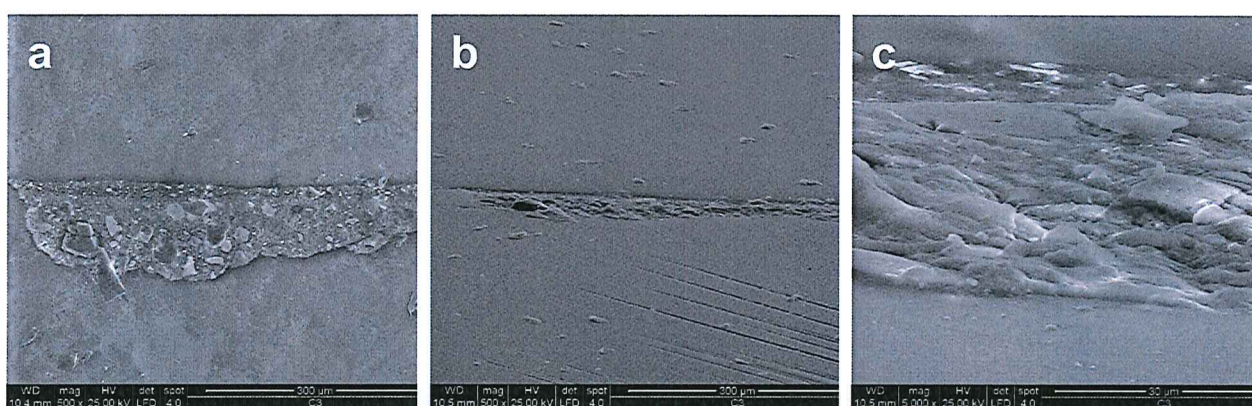


Fig. 1.26. Immagini FEG-ESEM del campione TC-S in posizione orizzontale (a) e inclinato di 70° (b,c) che mettono in evidenza la non planarità della superficie.

1.5.4.2 Frammenti pittorici dalla Pala di Santa Giustina del Romanino, (1514)

La Pala di Santa Giustina di Girolamo da Romano, detto il Romanino, è un'opera datata 1514, conservata presso i Musei Civici di Padova (Fig. 1.27a). Si tratta di un dipinto di grandi dimensioni (7 m x 3.5 m) e rappresenta la Vergine con il Bambino, circondati dai Santi Prosdocimo e Giustina, patroni di Padova, Benedetto e la sorella Scolastica. È una delle prime opere del Romanino, artista fortemente influenzato dalle scuole Lombarda (Bramante, Bramantino e Zenale) e Veneziana (Giorgione e Tiziano). La cornice della pala è circondata da una serie di tondi che rappresentano la Pietà e ritratti di Santi, strettamente legati alla storia della Basilica. La Pietà si trova al centro della parte superiore tra i tondi dei Santi Evangelisti Luca e Matteo. Due tondi della predella sono andati perduti, mentre i rimanenti tre rappresentano i santi Massimo, Giuliano da Padova e tre santi martiri innocenti [56, 57].

I due micro-frammenti di strati pittorici (PR5 e R7) sono stati campionati nel corso della campagna di indagini condotta in occasione del restauro della pala avvenuto tra il 2006 e il 2008 [58]. I due campioni PR5 and R7 sono stati prelevati rispettivamente dal nastro rosso vicino alla mano sinistra del Santo Prosdocimo, e dalla veste rossa del San Luca raffigurato in uno dei tondi (Figg. 1.27a,b e 1.28a,b). I campioni sono stati montati in sezione stratigrafica e le loro superfici sono state preparate secondo la metodologia precedentemente descritta. L'ultimo step di lucidatura è stato eseguito su panni utilizzando come abrasivo la sospensione acquosa di allumina AP-A 0.3 μm . Lo step di lucidatura con silice colloidale è stato volutamente evitato al fine di escludere interazioni tra i leganti organici delle stesure e la sospensione alcalina, che potrebbero alterare la composizione dei campioni.

Le sezioni stratigrafiche osservate al microscopio ottico ed elettronico (Fig. 1.27c,d e Fig. 1.28c,d) risultano costituite da strati sovrapposti contenenti sia materiali organici (leganti, vernici, ecc.), sia inorganici (grani di pigmenti, ecc.). Guardando le stratigrafie partendo dal basso per entrambi i campioni si osserva uno strato bianco corrispondente alla preparazione, sopra il quale sono presenti gli strati pittorici, e un ultimo strato superficiale corrispondente ad uno strato di vernice.

Le caratterizzazioni FEG-ESEM-ESD e μFTIR condotte sui medesimi campioni ne hanno identificato i materiali costituenti. Il campione PR5 è composto da uno strato bianco (a) a base di

gesso, sopra il quale si osserva una stesura rossa (b), contenente grani di pigmento che in base alla loro composizione elementare, determinata mediante analisi EDS, sono stati identificati come Azzurrite e Lacca Rossa; di seguito si osserva una stesura pittorica di colore azzurro (c) in cui sono stati identificati grani di Azzurrite e Lacca Rossa e uno strato rossiccio (d) contenente Lacca Rossa. Lo strato superficiale trasparente (e) corrisponde ad una stesura di vernice. Il campione R7 risulta invece costituito da uno strato preparatorio (a) a base di gesso, sopra il quale si osservano due stesure pittoriche una di colore rosso (b) contenente Bianco di Piombo e Cinabro, e una rosata (c) contenente Bianco di Piombo, Cinabro e Terre (pigmenti preparati per macinazione di minerali contenenti ferro).

Le acquisizioni EBSD eseguite sulle sezioni stratigrafiche hanno permesso di registrare su alcuni grani di pigmento i pattern di diffrazione che corrispondono a fasi mineralogiche in accordo con la composizione chimica rilevata mediante EDS.

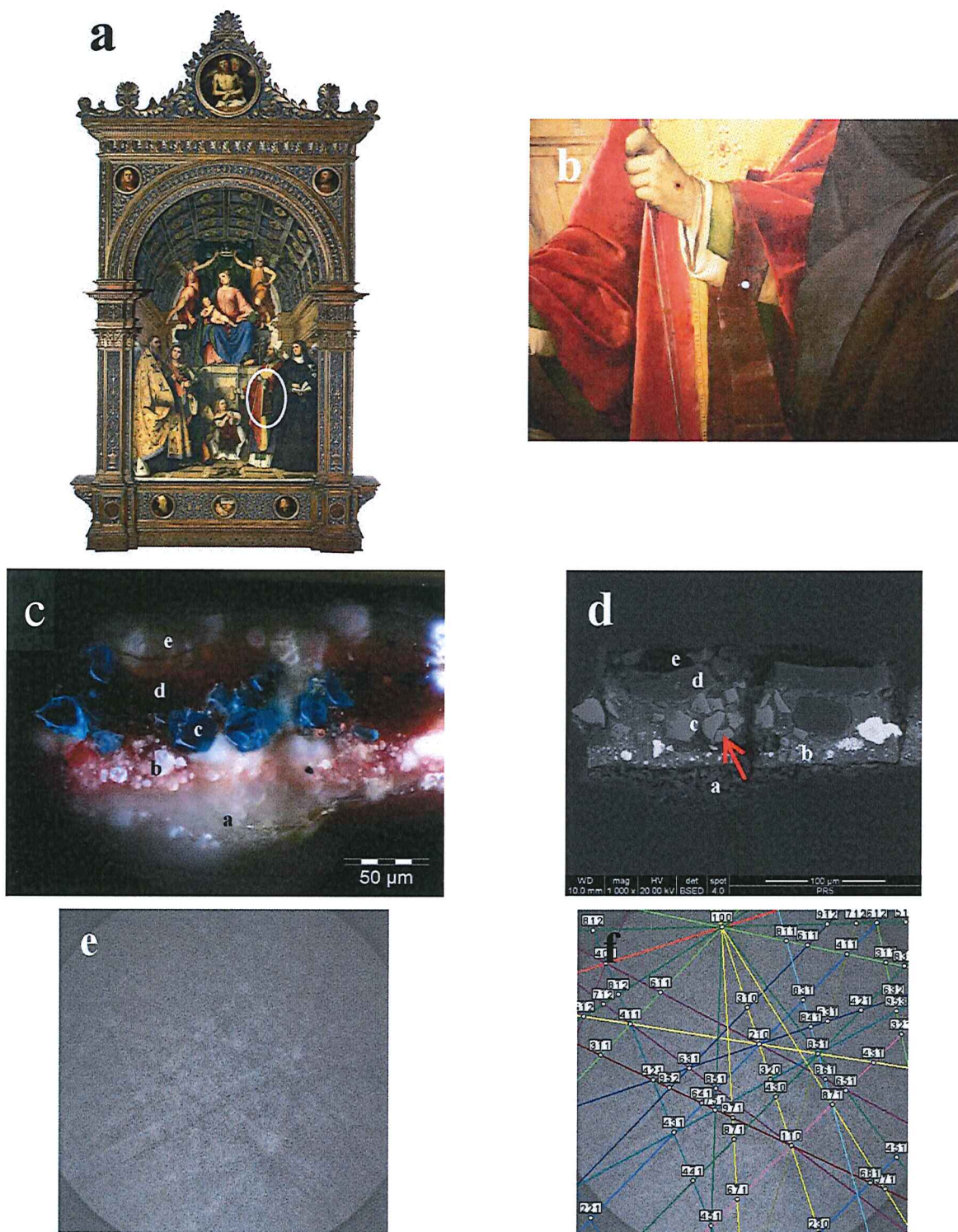


Fig. 1.27. Pannello centrale della pala di Santa Giustina del Romanino (a); dettaglio del punto da cui è stato prelevato il campione PR5 (b); immagine al microscopio ottico (c) in cui si individuano gli strati che compongono il campione (a preparazione a base di gesso, b strato con Azzurrite e Lacca Rossa, c strato con Azzurrite e Lacca Rossa, d strato pittorico con Lacca Rossa, e vernice) e immagine FEG-ESEM (d) della sezione stratigrafica in cui è indicato il grano analizzato mediante EBSD da cui è stato acquisito il pattern (e) indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase azzurrite (f).

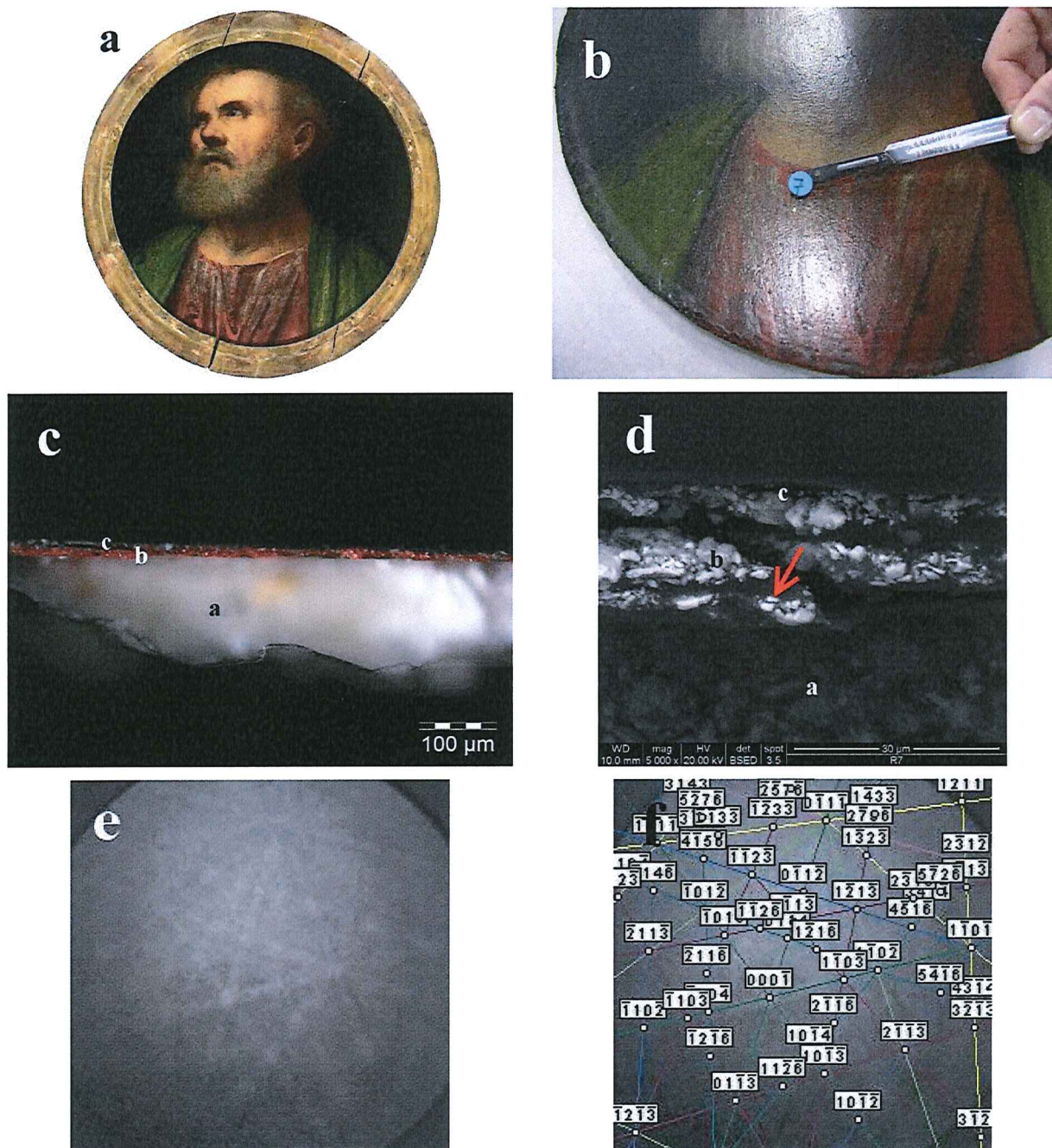


Fig. 1.28. Tondo di San Luca della pala di Santa Giustina del Romanino (a); dettaglio del punto da cui è stato prelevato il campione R7 (b); immagine al microscopio ottico (c) in cui si individuano gli strati che compongono il campione (a preparazione a base di gesso, b strato con Bianco di Piombo e Cinabro, c strato con Bianco di Piombo, Cinabro e Terre) e immagine FEG-ESEM (d) della sezione stratigrafica in cui è indicato il grano analizzato mediante EBSD da cui è stato acquisito il pattern (e) indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase cinabro (f).

I pattern di diffrazione acquisiti dai grani azzurri dello strato (c) del campione PR5 sono stati indicizzati correttamente utilizzando i pattern di riferimento della fase minerale azzurrite del database TSL (Fig. 1.27e,f). Sul campione R7 si sono acquisiti pattern di diffrazione da alcuni grani

rossi degli strati (b) e (c), che sono stati indicizzati correttamente usando il pattern di riferimento della fase cinabro del database AMCS (Fig. 1.28e,f).

Le indagini EBSD condotte sui campioni PR5 e R7 hanno permesso di verificare ancora una volta che una ottimale preparazione dei campioni reali risulta particolarmente problematica a causa dell'eterogeneità dei materiali che li compongono. Come già sottolineato, i materiali con durezze diverse vengono rimossi con velocità diverse durante le fasi di spianatura e lucidatura condotte con le tradizionali tecniche metallografiche, dando luogo a superfici non planari, come nel caso del campione PR5 riportato in Fig. 1.29. Nelle immagini SEM della superficie del campione inclinato di 70° rispetto all'orizzontale si osservano effettivamente grani di pigmento sporgenti rispetto al resto della matrice.

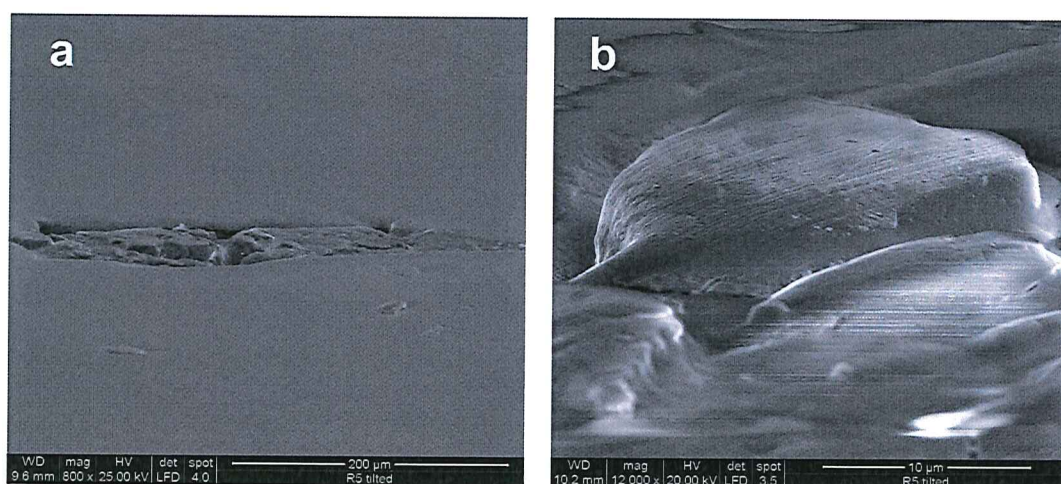


Fig. 1.29. Immagini FEG-ESEM del campione PR5 inclinato di 70° rispetto all'orizzontale che mettono in evidenza l'irregolarità della superficie determinata dalla rimozione differenziale dei materiali durante la lucidatura meccanica (a) con i grani di pigmento sporgenti rispetto alla matrice (b).

Come già osservato per il campione T-CS del paragrafo precedente, la mancata planarità della superficie può provocare ombreggiature sullo schermo al fosforo tutte le volte che il fascio elettronico colpisce aree recesse. Per cercare di superare queste difficoltà e ottenere superfici planari prive di deformazioni anche per campioni costituiti da matrici eterogenee, si stanno sviluppando delle metodologie di lucidatura che impiegano sistemi Ion Milling. I risultati di queste sperimentazioni sono presentati nel paragrafo 1.6.

1.5.4.3 Frammenti pittorici dalla “Battaglia di San Romano”, Paolo Uccello, (1438)

La “Battaglia di San Romano” di Paolo Uccello, artista rinascimentale, sperimentatore della prospettiva, è un trittico dipinto a tempera su tavola di notevole importanza, datato 1438 circa. L’opera fu commissionata dal ricco ed eminente Lionardo Bartolini Salimbeni, il quale aveva partecipato alla campagna di Lucca, che aveva avuto negli episodi di San Romano i momenti più salienti. Il dipinto appartenne a Lorenzo il Magnifico che insistette per averlo quando lo vide in casa Salimbeni. All’estinzione della nobile casata dei Medici, nel 1784 il trittico giunse alle Gallerie degli Uffizi a Firenze, dove in seguito si decise di smembrarlo. Una parte del dipinto si trova ora alla National Gallery di Londra, una parte al Louvre di Parigi, mentre la parte centrale è rimasta a Firenze.

I campioni studiati, BSR8, BSR15, BSR6, BSR7, sono stati prelevati dalla scena intitolata “Disarcionamento di Bernardino della Ciarda” esposta alle Gallerie degli Uffizi di Firenze (Fig. 1.30), in occasione della campagna di indagini eseguita nel corso dell’intervento di restauro del dipinto iniziato nel 2008 e conclusosi nel 2012. Le indagini diagnostiche oltre ad indirizzare scientificamente l’intervento di restauro, hanno rappresentato un’occasione unica per studiare i materiali e le tecniche impiegate da Paolo Uccello, e sono risultate utili per la verifica dello stato di conservazione del dipinto. Sui quattro campioni, montati in sezione lucida stratigrafica e già caratterizzati impiegando le tecniche di indagine convenzionali, è stato possibile eseguire delle acquisizioni EBSD. In particolare si è riusciti ad acquisire pattern di diffrazione EBSD da alcuni grani di pigmento contenuti nelle stesure pittoriche dei campioni BSR8 e BSR15, e dalle lamine metalliche dei campioni BSR6 e BSR7.

Come vedremo, la corretta indicizzazione dei pattern acquisiti sui grani di pigmento del campione BSR15 ha permesso di discriminare e identificare alcune fasi mineralogiche che nel corso della precedente campagna di indagini non era stato possibile identificare/caratterizzare sulla base della composizione elementare dei grani determinata mediante analisi EDS.



Fig. 1.30. "Disarcionamento di Bernardino della Ciarda", Battaglia di San Romano, Paolo Uccello, 1438, Gallerie degli Uffizi, Firenze, Italia.

Data l'importanza storico-artistica del dipinto e la rilevanza delle informazioni che possono essere ricavate dallo studio dei materiali contenuti nei frammenti pittorici campionati, le acquisizioni EBSD sono state condotte sulle sezioni stratigrafiche preparate limitandosi ai soli passaggi di spianatura e lucidatura a secco, impiegando carte al SiC 500 grit e tessuti Micro-Mesh™ di granulometria compresa tra 1500 e 12000 grit, per evitare di modificare la loro composizione per interazione con i liquidi lubrificanti delle sospensioni di allumina e silice colloidale.

Il micro-frammento pittorico BSR8 è stato prelevato dalla lancia spezzata tra le zampe del cavallo caduto (Fig. 1.31).



Fig. 1.31. Dettagli dei punti di campionamento del campione BSR8.

L'osservazione al microscopio ottico ed elettronico della sezione stratigrafica del frammento BSR8 in resina poliesteri, permette di identificare una complessa struttura formata da 9 strati (Fig. 1.32a,b), i cui materiali costitutivi sono stati identificati mediante tecniche analitiche convenzionali FEG-ESEM, EDS e μ FTIR.

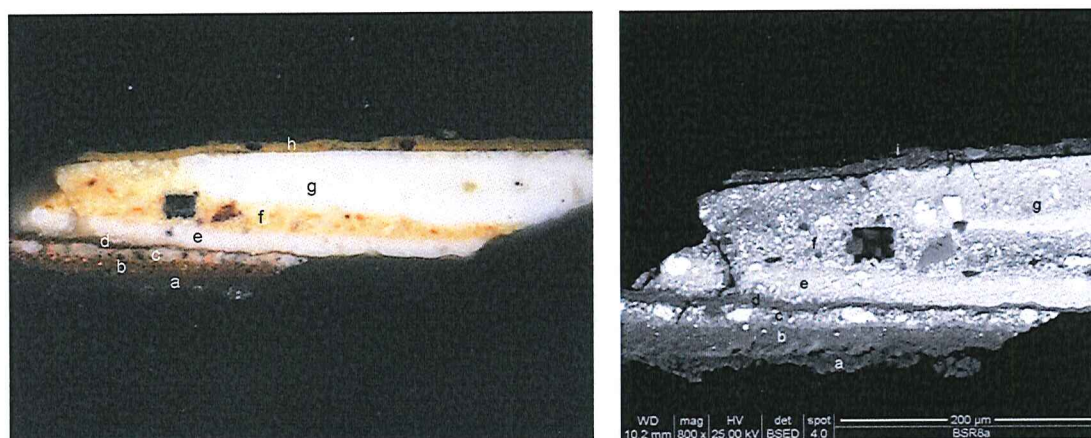


Fig.1.32. Immagini al microscopio ottico (a) e FEG-ESEM (b) del campione BSR8 allestito in sezione lucida stratigrafica.

Mediante la tecnica EBSD su questo campione è stato possibile acquisire pattern di diffrazione da alcuni grani di dimensioni sub-micrometrica contenuti nello strato pittorico (f) (Figg. 1.33, 1.34). L'analisi elementare mediante EDS, eseguita sui medesimi grani, ha rilevato la presenza degli elementi Pb e Sn, caratteristici della composizione chimica del pigmento Giallo di Pb-Sn, detto anche Giallolino. Purtroppo al momento, impiegando i pattern di riferimento dei database a

disposizione, non è stato possibile indicizzare correttamente i pattern acquisiti su questi grani, e si dovrà pertanto procedere con la costruzione di pattern di riferimento specifici per il pigmento Giallolino di Tipo I e II utilizzando pigmenti a composizione nota e metodi di preparazione desunti da ricette dell'epoca.

Il pigmento Giallolino, di cui esistono due varietà (Tipo I e Tipo II), è il pigmento giallo più usato dagli artisti sin dal XIII secolo. Il Tipo I ha formula chimica Pb_2SnO_4 , struttura cristallina tetragonale con gruppo spaziale $Pbam$ [59], e si ottiene scaldando assieme ossidi di Pb e Sn ad una temperatura compresa tra 650-800 °C; mentre il Tipo II a cui è associata la formula $PbSn_{1-x}Si_xO_3$, presenta struttura cubica piroclorica con gruppo spaziale $Fd-3m$ [60] e si ottiene scaldando una miscela di ossidi di Pb e Sn e silice (SiO_2) ad una temperatura di 900-950 °C [61, 62].

L'osservazione al SEM del campione inclinato permette di rilevare l'estrema irregolarità della superficie (Fig. 1.33a) che rende impraticabile l'analisi EBSD su molti punti. Inoltre la lucidatura condotta sino allo step con tessuto Micro-Mesh™ 12000 grit, non risulta sicuramente adatta per analisi EBSD su materiali teneri eventualmente presenti e fortemente deformabili. Per poter acquisire pattern su tutta la superficie del campione BSR8 sarà pertanto necessario utilizzare metodi di lucidatura più sofisticati impiegando per esempio i sistemi Ion Milling descritti nel paragrafo 1.6.

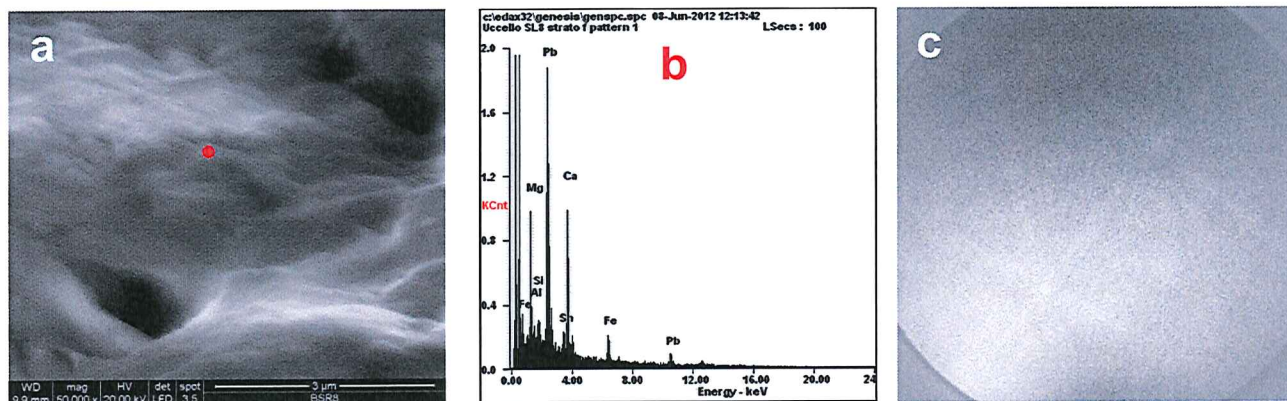


Fig. 1.3.: Immagine FEG-ESEM del campione BSR8 in cui è indicato il punto sul quale è stato raccolto lo spettro EDS (b) e il pattern EBSD (c).

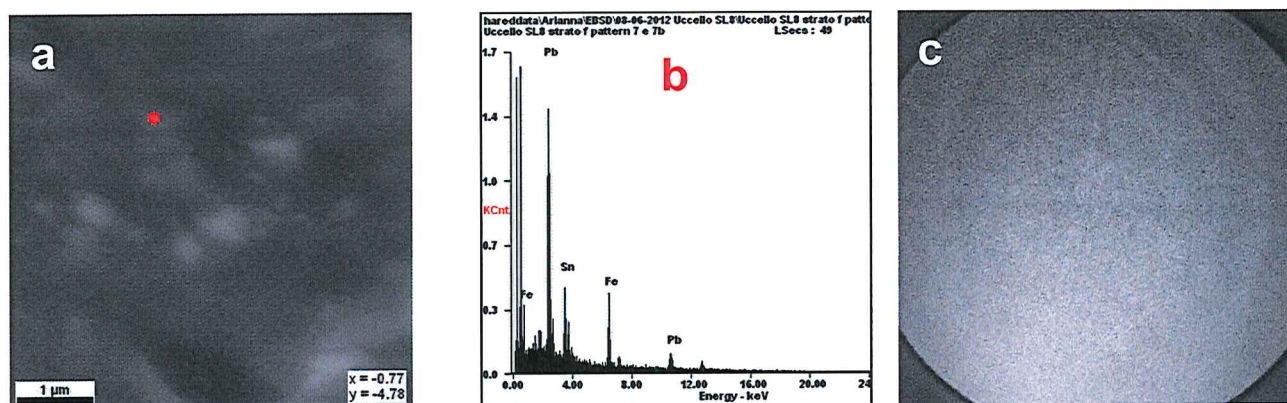


Fig. 1.34. Immagine FEG-ESEM del campione BSR8 in cui è indicato il punto sul quale è stato raccolto lo spettro EDS (b) e il pattern EBSD (c).

L'osservazione al microscopio ottico ed elettronico della sezione stratigrafica del micro-frammento pittorico BSR15 prelevato dall'erba sotto lo scudo al centro del dipinto (Fig.1.35), evidenzia una complessa stratigrafia che risulta composta da 6 strati (Fig. 1.36).



Fig. 1.35. Dettagli dei punti di campionamento del campione BSR15.

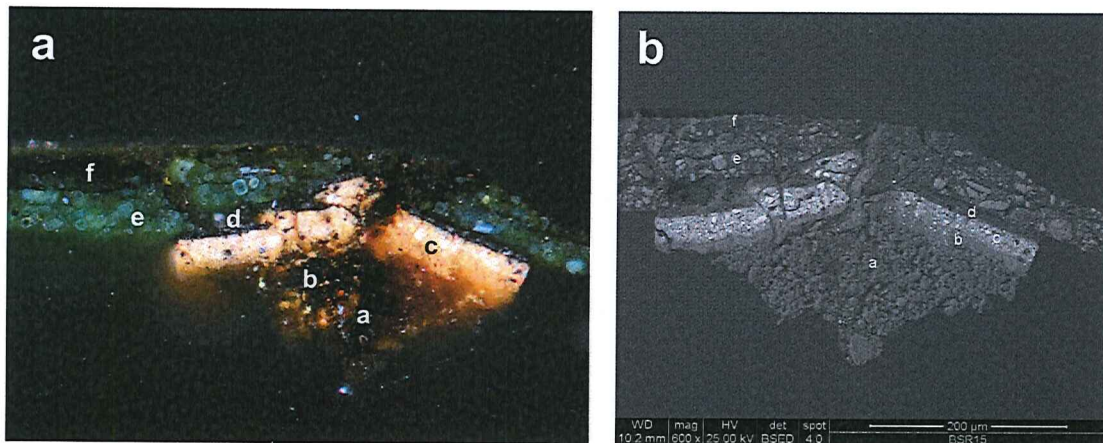


Fig. 1.36. Immagini al microscopio ottico (a) e FEG-ESEM (b) del campione BSR15 allestito in sezione lucida stratigrafica.

La tecnica EBSD ha permesso di acquisire pattern di diffrazione da alcuni grani dello strato pittorico di colore arancio (c), e dello strato pittorico di colore verde-azzurro (e) di questo campione. Sullo strato (c) sono stati acquisiti pattern EBSD da due grani la cui composizione elementare, identificata mediante analisi EDS, rivela la presenza di Pb. Entrambi i pattern sono stati confrontati con i pattern di riferimento delle possibili fasi: minio (Pb_3O_4), litargirio (PbO), idrocerussite ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e cerussite (PbCO_3). Nel primo caso (Fig 1.37), sono state escluse le fasi minio e litargirio mentre non è stato possibile discriminare tra le fasi idrocerussite e cerussite a causa della scarsa qualità del pattern. L'analisi EBSD ha comunque permesso di ridurre a due le possibili fasi per il grano indagato, entrambi riconducibili all'impiego del pigmento Bianco di Piombo. Di contro il pattern acquisito su un altro grano dello strato (c) a base di Pb (Fig. 1.38), risulta correttamente indicizzato utilizzando come riferimento la fase minio, dimostrando così come l'analisi EBSD permetta di identificare una precisa fase, discriminandola da fasi con analoga composizione chimica, ambiguità non risolvibile sulla base dei soli dati EDS.

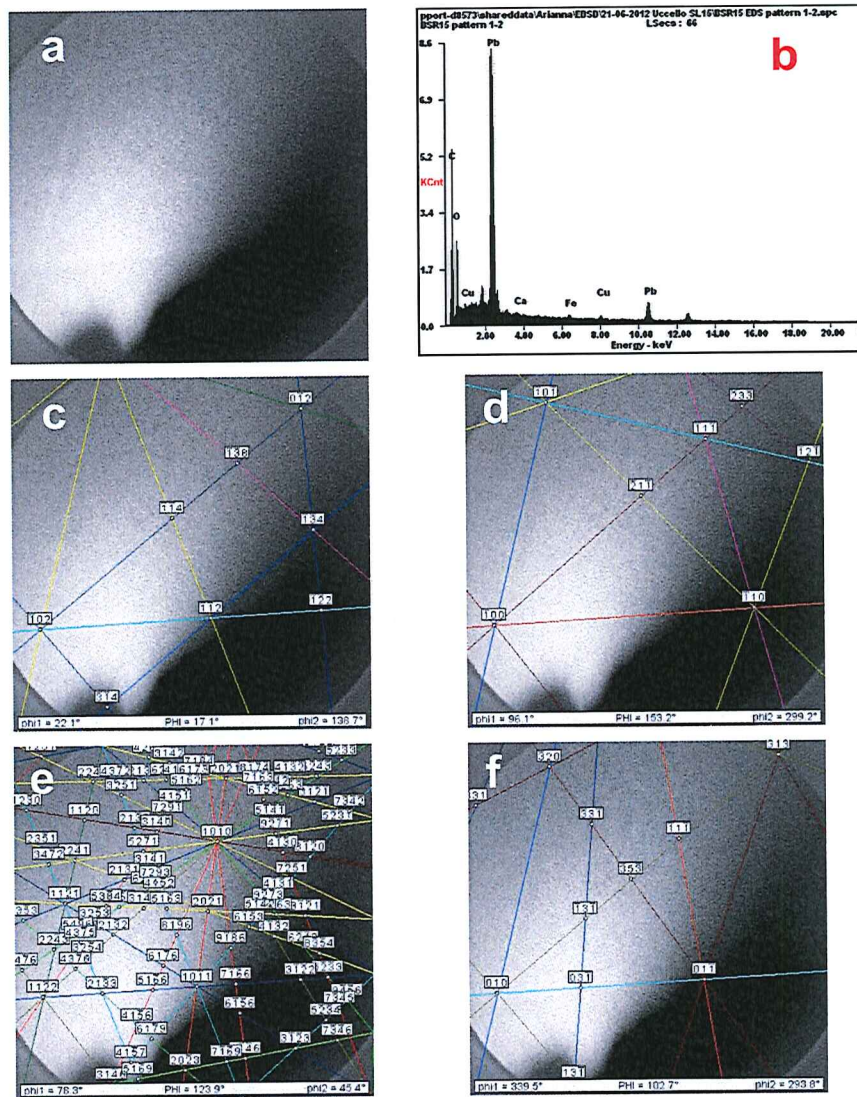


Fig. 1.37. Pattern EBSD (a) e spettro EDS (b) acquisiti su un grano dello strato c del campione BSR15. Indicizzazione del pattern utilizzando i pattern di riferimento calcolati per le fasi minio (c), litargio (d), idrocerussite (e) e cerussite (f).

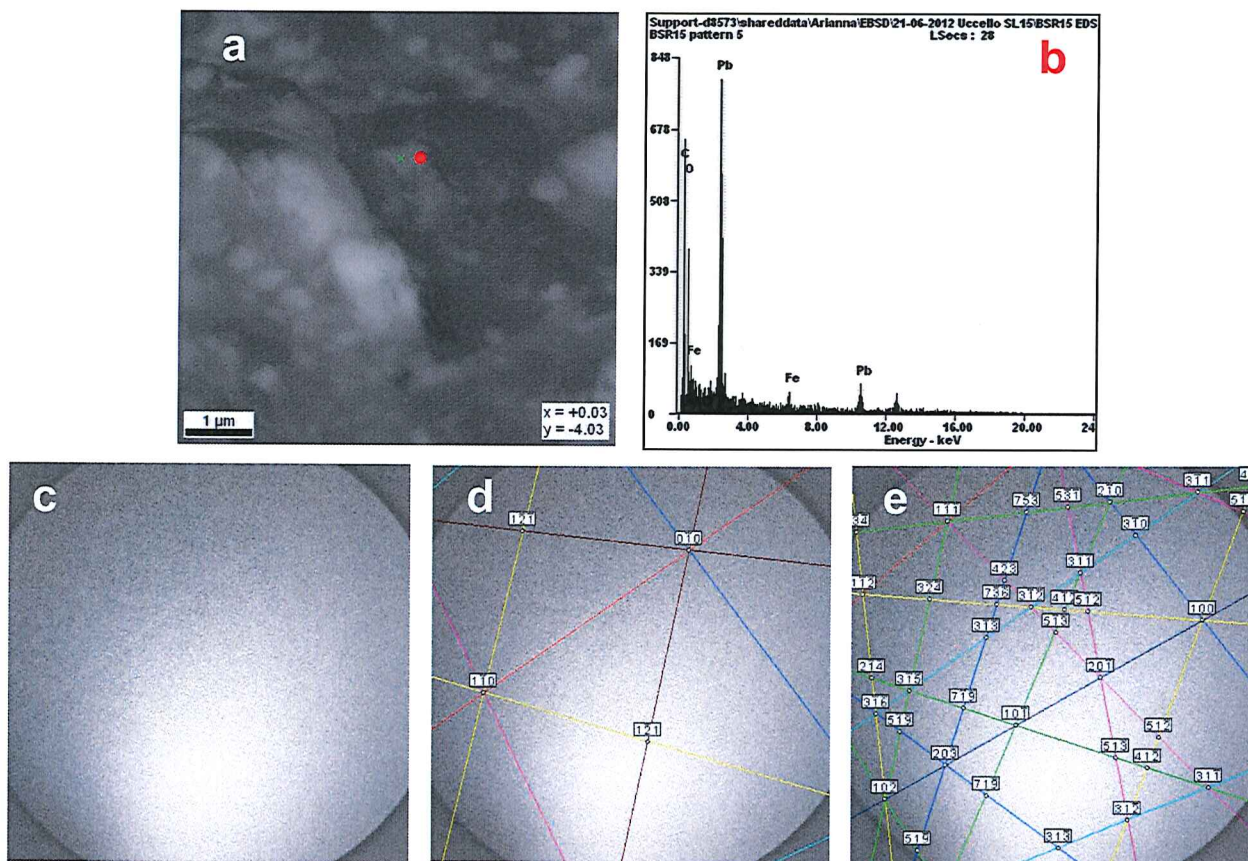


Fig. 1.38. Immagine FEG-ESEM del campione BSR15 allestito in sezione lucida stratigrafica in cui è indicato il grano dello strato *c* sul quale è stato raccolto lo spettro EDS (*b*) e il pattern EBSD (*c*). Indicizzazione del pattern utilizzando i pattern di riferimento calcolati per le fasi, litargirio (*d*) e minio (*e*).

Sempre sullo strato (c) si è altresì acquisito il pattern EBSD di un grano a base di Hg e S che è risultato indicizzato correttamente utilizzando il pattern di riferimento della fase cinabro (Fig. 1.39).

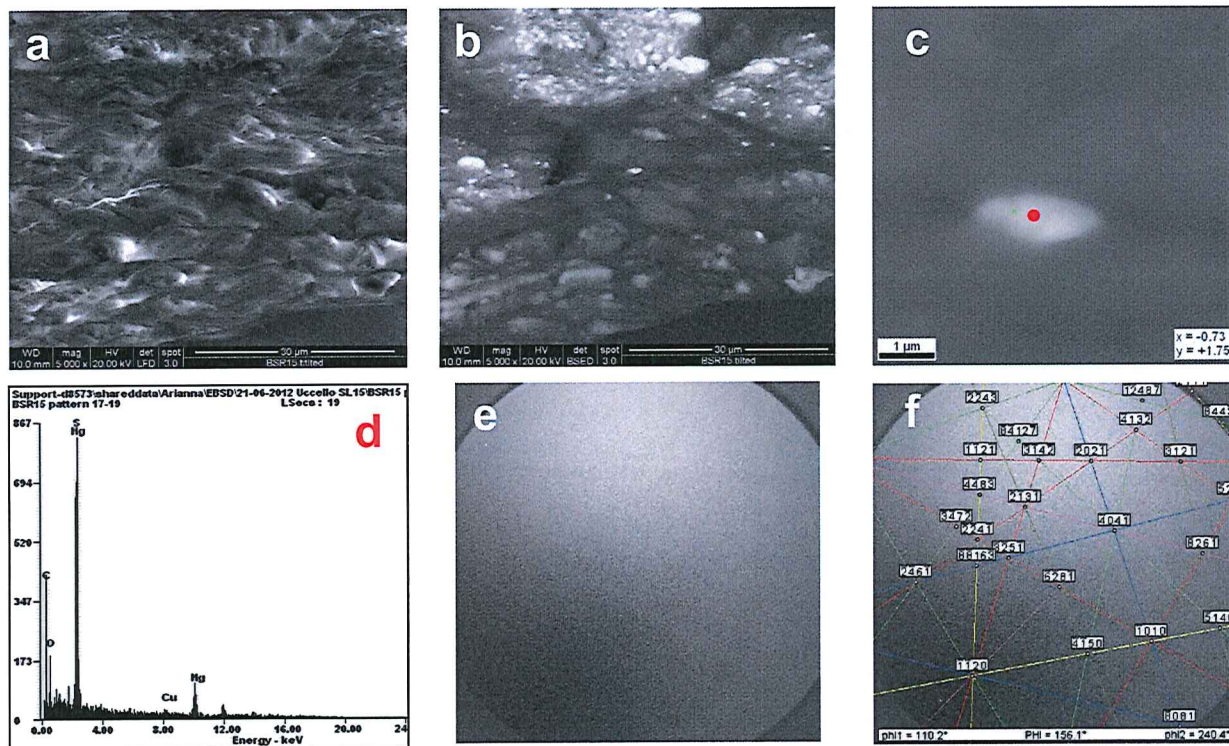


Fig. 1.39. Immagini FEG-ESEM acquisite con rivelatore di elettroni secondari (studio della morfologia della superficie del campione) (a) e retrodiffusi (differenze composizionali) (b) di un'area del campione BSR15. Immagine FEG-ESEM (c) del grano dello strato c sul quale è stato acquisito lo spettro EDS (d) e il pattern EBSD (e) che è stato indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase cinabro (f).

Il pattern EBSD di un grano verde-azzurro dello strato (e) risulta correttamente indicizzato con quello di riferimento della fase brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), in accordo con la composizione elementare determinata mediante analisi EDS (Fig. 1.40).

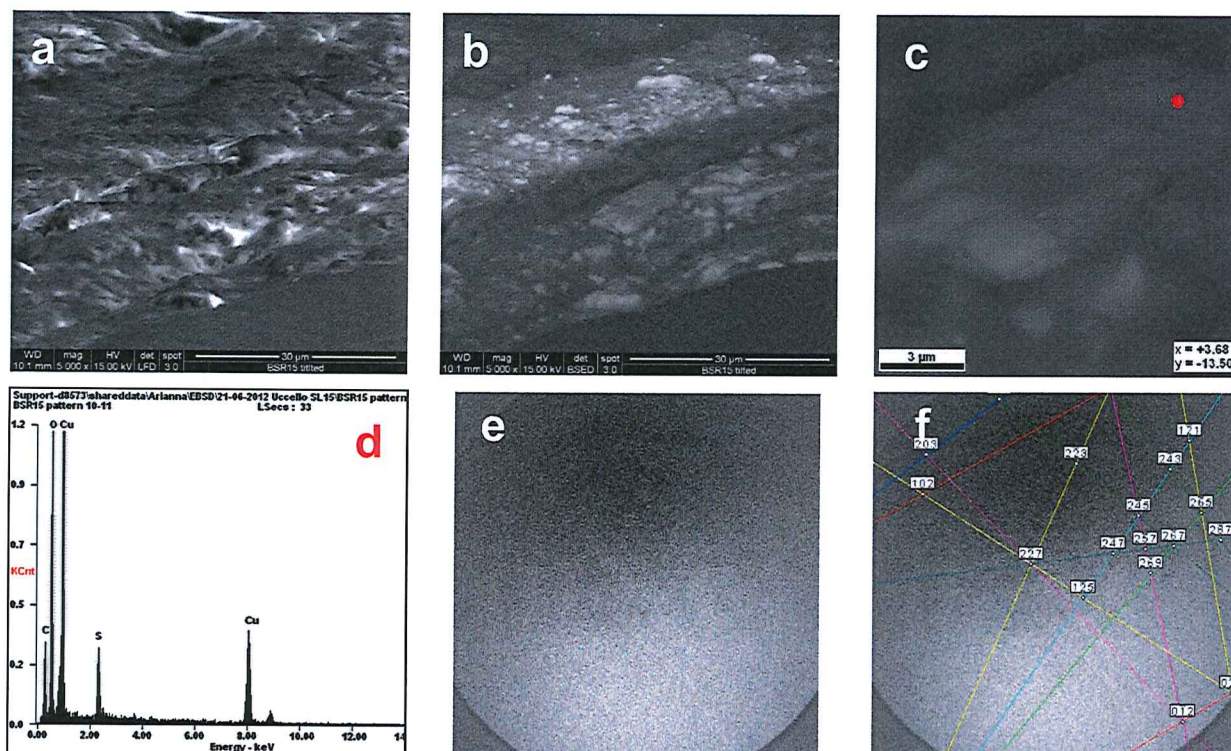


Fig. 1.40: Immagini FEG-ESEM acquisite con rivelatore di elettroni secondari (studio della morfologia della superficie del campione) (a) e retrodiffusi (differenze composizionali) (b) di un'area del campione BSR15. Immagine FEG-ESEM del grano dello strato e sul quale è stato acquisito lo spettro EDS (d) e il pattern EBSD (e) che è stato indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase brochantite (f).

I micro-frammenti BSR6 e BSR7, prelevati rispettivamente dall'armatura del soldato sul cavallo che scalcia e dall'elmo del cavaliere a sinistra (Figg. 1.41a,b e 1.42a,b) contengono, nella loro stratigrafia una lamina d'argento parzialmente ossidata (Figg. 1.41c, 1.42c).



Fig. 1.41. Dettagli dei punti di campionamento del campione BSR6 (a), (b) e immagine al microscopio ottico del campione allestito in sezione lucida stratigrafica (c).



Fig. 1.42. Dettagli dei punti di campionamento del campione BSR7 (a), (b) e immagine al microscopio ottico del campione allestito in sezione lucida stratigrafica (c).

L'osservazione dei campioni al microscopio elettronico ha permesso di valutare gli spessori e lo stato di conservazione delle lamine. Nel campione BSR6, la lamina si presenta molto sottile (circa $0.5 \mu\text{m}$) e discontinua. In alcuni punti il metallo risulta completamente trasformato nei suoi prodotti di degrado (solfuri e cloruri) (Fig. 1.43).

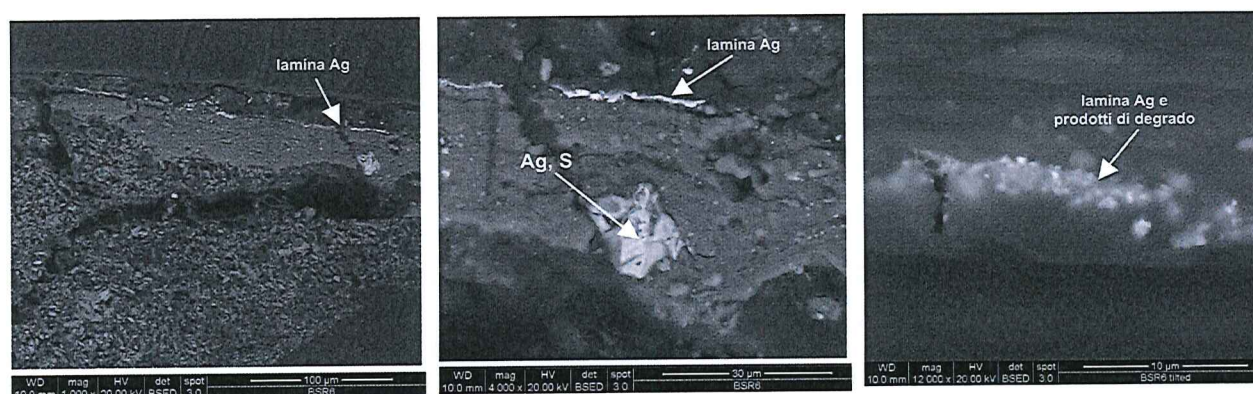


Fig. 1.43. Immagini FEG-ESEM del campione BSR6 in cui si osservano la lamina d'Ag e alcuni prodotti di degrado.

La lamina del campione BSR7 si presenta più spessa e integra (circa 1 μm di spessore), ma anch'essa ricoperta da prodotti di degrado dell'Ag (Fig. 1.44).

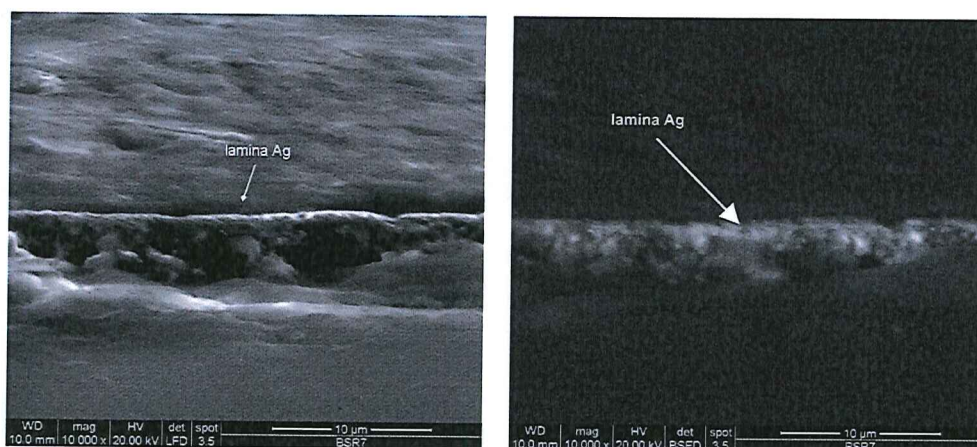


Fig. 1.44. Immagini FEG-ESEM del campione BSR7 inclinato di 70° rispetto all'orizzontale in cui si osserva la lamina d'Ag.

Sul campione BSR6 si sono acquisiti pattern di diffrazione di discreta qualità dai frammenti di lamina d'argento, anche se in alcuni casi, come quello riportato in Fig. 1.45, presentano degli effetti-ombra determinati dalle irregolarità superficiali. Tutti i pattern sono stati indicizzati correttamente utilizzando il pattern di riferimento dell'argento. La qualità insoddisfacente di alcuni pattern EBSD, acquisiti su grani che presentano una composizione elementare, rilevata mediante analisi EDS, associabile a prodotti di degrado dell'argento (Fig. 1.46), non ha permesso una loro corretta indicizzazione e quindi l'identificazione della fase corrispondente, presumibilmente a causa dello scarso livello di lucidatura delle superfici.

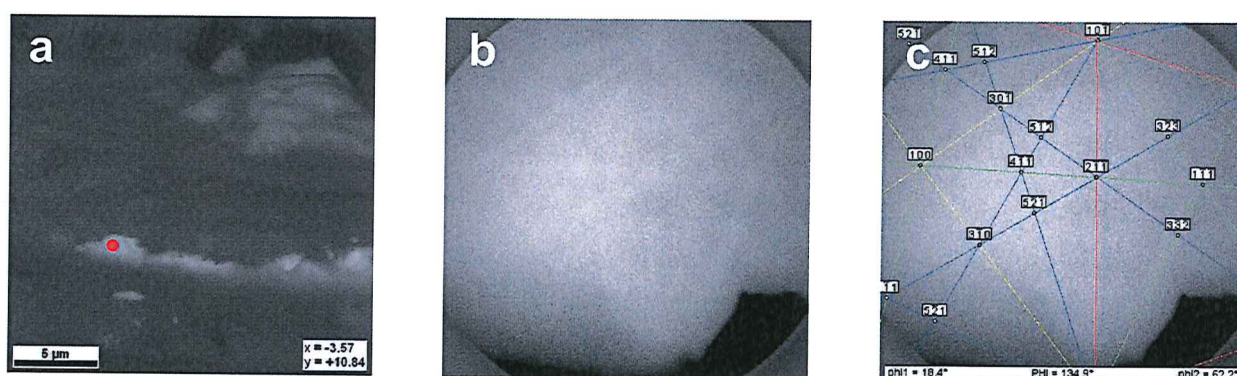


Fig. 1.45. Immagine FEG-ESEM del campione BSR6 (a) in cui è indicato il punto della lamina d'Ag sul quale è stato acquisito il pattern (b) che è stato indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase Ag (c).

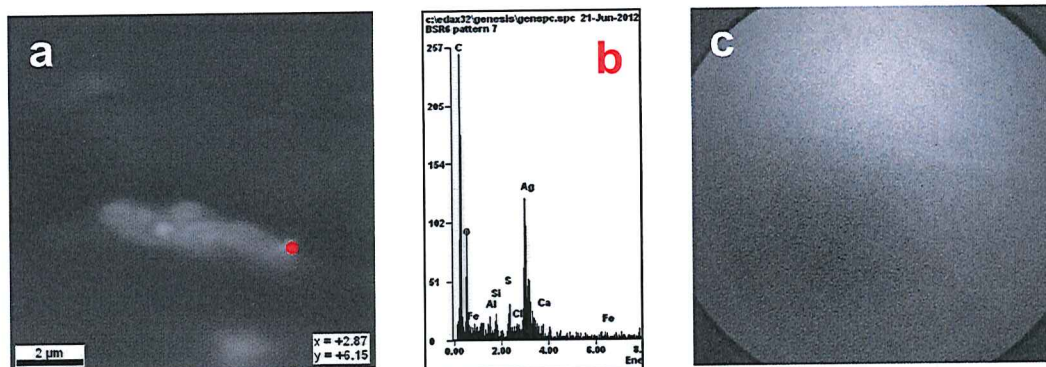


Fig. 1.46. Immagine FEG-ESEM del campione BSR6 (a) in cui è indicato il punto del frammento di lamina d'Ag sul quale è stato acquisito lo spettro EDS (b) e il pattern (c).

Analoghi risultati sono stati ottenuti per il campione BSR7. In Fig 1.47 è riportato, a titolo d'esempio, un pattern, ottenuto sulla lamina, correttamente indicizzato utilizzando il pattern di riferimento dell'Ag.

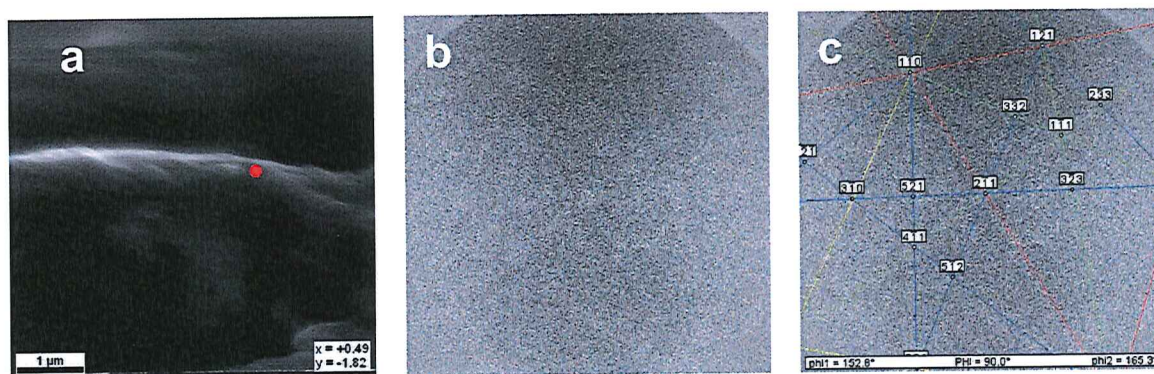


Fig. 1.47. Immagine FEG-ESEM del campione BSR7 (a) in cui è indicato il punto della lamina d'Ag sul quale è stato acquisito il pattern (b) che è stato indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase Ag (c).

La spiegazione del perché sia possibile acquisire pattern di discreta qualità da superfici d'argento scarsamente lucidate va ricercata nelle caratteristiche del metallo che, nonostante presenti un basso valore di durezza Mohs (2.5 - 2.7), ha un numero atomico (47) e una densità (10.5 g cm^{-3}) che gli garantiscono un fattore di scattering atomico tale da determinare una buona resa di elettroni retrodiffusi.

Le analisi EBSD condotte su questa serie di campioni hanno permesso l'identificazione di alcune fasi che consentono di caratterizzare in maniera più precisa i materiali impiegati per la realizzazione di alcuni strati pittorici. In particolare per quanto riguarda il campione BSR15, nello strato aranciato (c) le indagini EBSD oltre a confermare la presenza di fasi (cerussite/idrocerussite e cinabro) ascrivibili all'impiego dei pigmenti Bianco di Piombo e Cinabro, già identificati nella precedente campagna di indagini sulla base dei dati EDS, hanno identificato anche la fase minio (Pb_3O_4). Sulla base dei soli dati EDS che rilevano la presenza di Pb in molti grani dello strato (c) non era infatti stato possibile discriminare tra i grani di Bianco di Piombo e di Minio (Fig. 1.48).



Fig. 1.48. Immagine FEG-ESEM del campione BSR15. Particolare dello strato aranciato c in cui si rilevano addensamenti brillanti di particelle contenenti Pb.

Nello strato verde azzurro (e) del medesimo campione le indagini EDS supportate dalle osservazioni FEG-ESEM hanno permesso di identificare la presenza di particelle sferulitiche di malachite sintetica [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$], detta anche Green Verditer o Verde Bice [63], sulle quali tuttavia non è stato possibile registrare alcun pattern di diffrazione EBSD, e di alcuni frammenti spigolosi di colore verde/azzurro costituiti da rame in associazione a zolfo (Fig. 1.49). Durante le indagini EBSD condotte su uno dei frammenti spigolosi è stato possibile identificare la fase brochantite corrispondente al solfato basico di rame $Cu_4SO_4(OH)_6$. In letteratura tale fase è perlopiù riferita come prodotto di alterazione di composti del rame [64, 65], ma nel caso del campione BSR15 la morfologia dei frammenti analizzati, che si presentano con bordi ben definiti e in cui non si osservano alterazioni in atto, suggerisce di escludere che si tratti di un prodotto

formatosi a seguito dell'alterazione della malachite sintetica. Un'ipotesi più verosimile è che la brochantite sia stata impiegata per la sintesi della malachite sintetica e rappresenti perciò un residuo dei reagenti impiegati per la produzione del pigmento. Tale attribuzione si discosta da quanto riportato sino ad oggi in letteratura secondo cui la malachite sintetica veniva prodotta a partire da $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e Na_2CO_3 [63]. Alla luce di tale risultato saranno perciò da rivedere molti degli studi in cui è stata identificata la brochantite in associazione a malachite e azzurrite sintetiche, per poter stabilire se effettivamente corrisponda ad un prodotto di alterazione o se invece sia da ritenersi un "marker" identificativo della tecnica di produzione dei pigmenti.

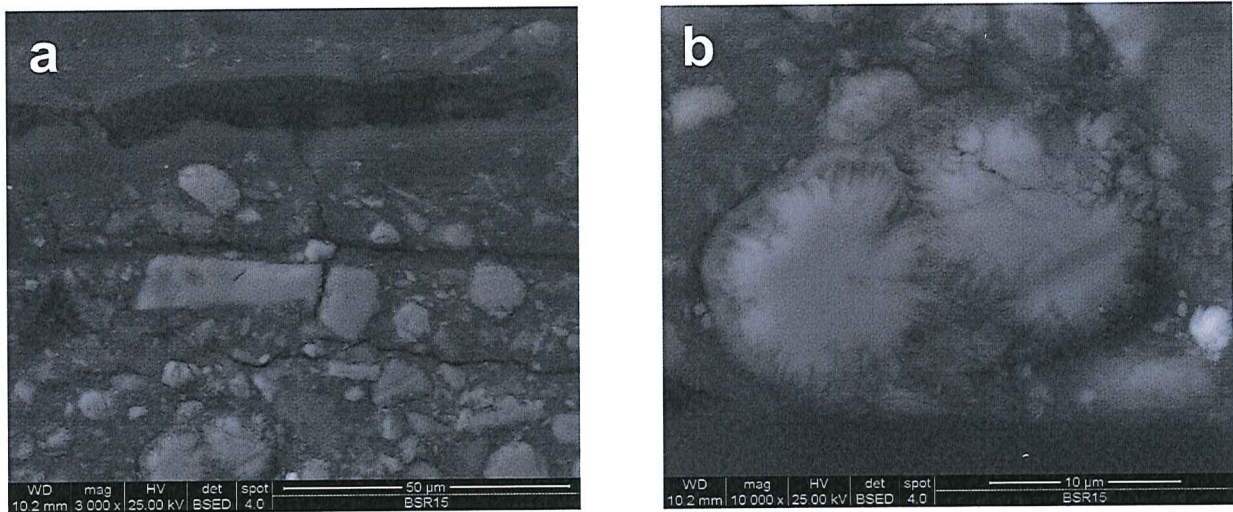


Fig. 1.49. Immagini FEG-ESEM del campione BSR15: (a) particolare dello strato verde-azzurro e della sezione stratigrafica contenente particelle sferulitiche assieme ad altre con struttura angolosa; (b) particolare della struttura raggiata di alcune particelle verdi-azzurre di malachite artificiale, corrispondenti al pigmento Green Verditer (o Verde Bice) identificato nello strato e. Attorno alle particelle si osserva un bordo di alterazione verosimilmente dovuto a interazioni pigmento-legante.

1.5.4.4 Sperimentazione per la caratterizzazione di lamine metalliche e relativi prodotti di corrosione

Visti gli incoraggianti risultati ottenuti da queste prime applicazioni della tecnica EBSD per la caratterizzazione di lamine metalliche nelle stesure pittoriche, si è deciso di intraprenderne uno studio sistematico mediante indagini EBSD. Si ritiene infatti che la tecnica EBSD, da sempre impiegata per lo studio dei metalli, se opportunamente applicata allo studio delle lamine metalliche nelle stesure pittoriche consenta di approfondire lo studio di questi materiali la cui caratterizzazione si limita generalmente all'identificazione della composizione elementare mediante analisi EDS.

Gli obiettivi di questo studio, in cui verranno impiegate delle lamine metalliche modello invecchiate artificialmente, consistono nell'identificazione delle fasi sia dei metalli, che dei prodotti di degrado, e nell'applicazione dell'analisi OIM (Orientation Imaging Microscopy) per identificarne la tessitura e ricavare informazioni riguardo le tecniche di produzione/lavorazione. Alcune prove preliminari condotte su lamine modello d'argento e rame hanno evidenziato che per le lamine d'argento, nonostante la superficie del metallo risulti notevolmente strisciata, è possibile acquisire pattern EBSD che sono stati correttamente indicizzati con il pattern di riferimento della fase argento (Fig.1.50).

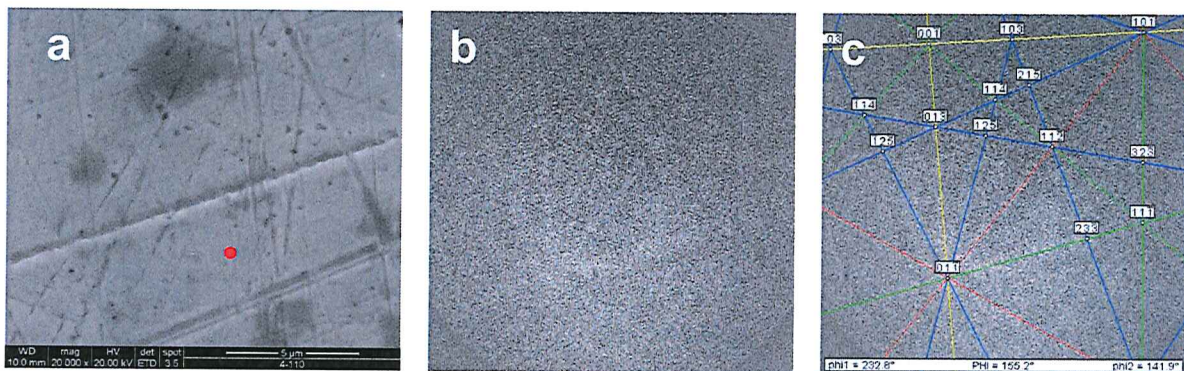


Fig. 1.50. Immagine SEM della superficie di una lamina d'Ag modello (a) in cui è indicato il punto sul quale è stato acquisito il pattern (b) che è stato indicizzato utilizzando il pattern di riferimento costruito per la fase Ag (c).

In Fig. 1.51 è riportata l'immagine di una mappatura ottenuta mediante analisi OIM su un'area del medesimo campione, impiegando una griglia di punti esagonale con passo di 50 nm. I punti colorati corrispondono ai punti in cui si sono acquisiti e indicizzati i pattern: ciascun colore corrisponde ad una particolare orientazione cristallina. Le aree bianche si riferiscono a punti in cui

o non è stato acquisito il pattern, oppure non è stato possibile indicizzare il pattern acquisito. Vista la scarsa finitura della lamina modello le aree bianche risultano piuttosto estese.

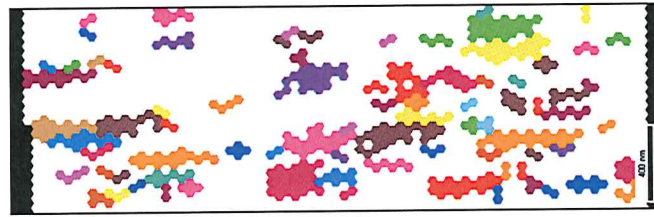


Fig. 1.51. Mappa di orientazioni ottenuta da un'area della lamina d'Ag modello.

Alcune lamine d'argento e rame sono state invecchiate artificialmente mediante immersione in una soluzione 0.1 mol/l di $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Sui cristalli cresciuti sulla lamina d'argento e su quelli formatisi sul Cu a seguito del trattamento di solforazione, è stato possibile acquisire pattern di diffrazione EBSD (Fig. 1.52). I pattern acquisiti sui cristalli formatisi sulla lamina d'argento non sono di buona qualità, inoltre l'azione del fascio elettronico sulla superficie del campione provoca la crescita di cristalli di neoformazione che complica l'acquisizione dei pattern (Fig. 1.53).



Fig. 1.52. Immagini FEG-ESEM della superficie della lamina d'Ag modello dopo il trattamento di solforazione, in cui si osservano cristalli di neoformazione.

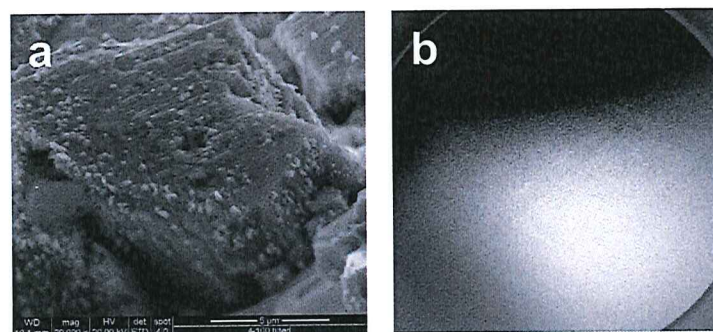


Fig. 1.53. Immagine FEG-ESEM di un cristallo di neoformazione sulla lamina d'Ag modello (a) in cui si osservano dei nanocristalli formatisi per azione del fascio elettronico nel corso delle misure EBSD durante le quali è stato acquisito il pattern (b).

I pattern raccolti dai cristalli formatisi sulla lamina di rame dopo la solforazione sono migliori e risultano indicizzati come chalcocite (Cu_2S), covellite (CuS) e probabilmente tenorite (CuO) (Fig. 1.54).

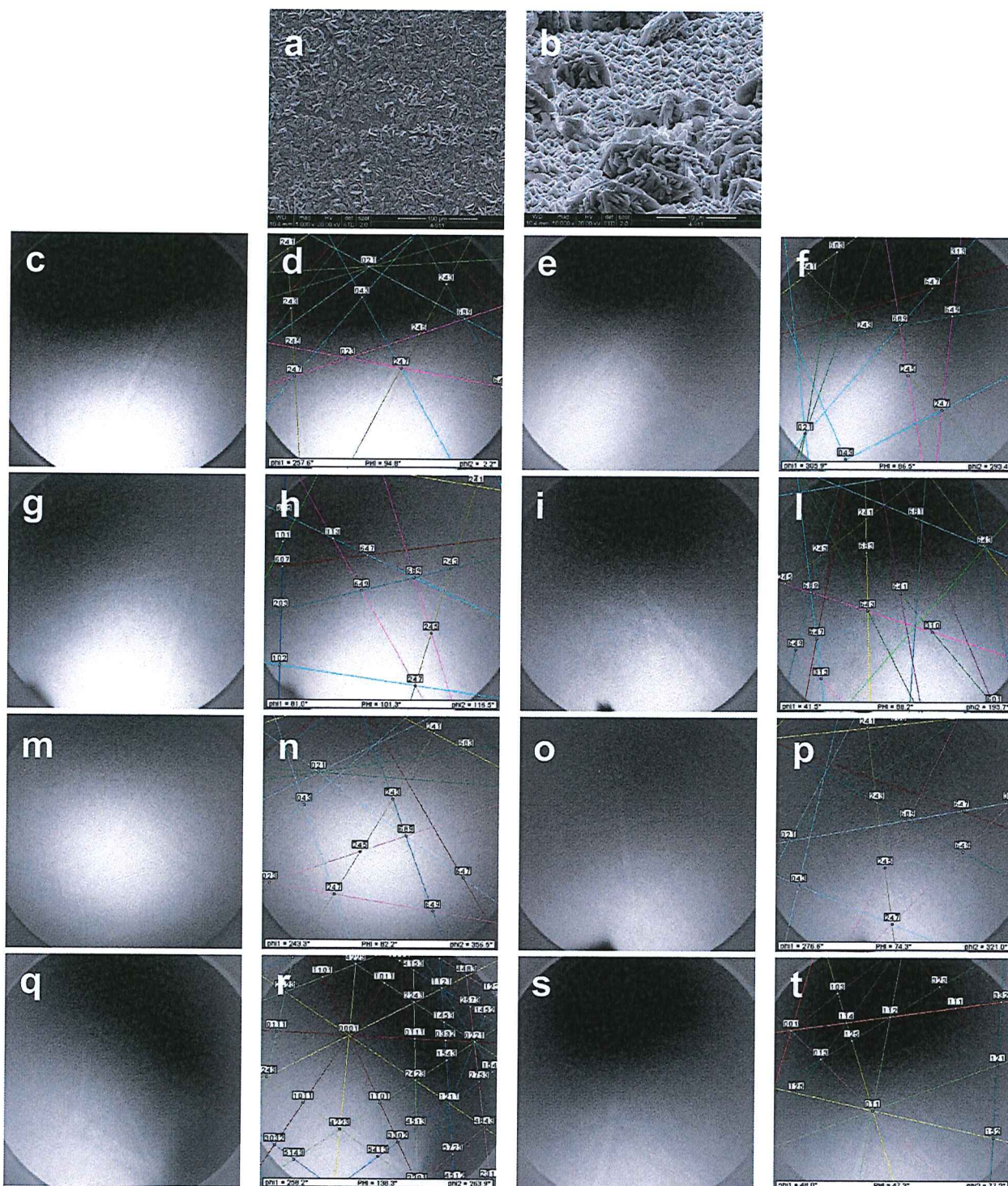


Fig. 1.54. Immagini FEG-ESEM della lamina di Cu modello dopo la solforazione, in cui si osservano cristalli di neoformazione (a,b) sui quali sono stati acquisiti i pattern (c,e,g,i,m,o) indicizzati con la fase chalcocite (d,f,h,l,n,p); (q) indicizzato con la fase covellite (r); (s) indicizzato con la fase tenorite (t).

1.5.4.5 Caratterizzazione di cristalli di neoformazione in ceramiche invetriate

Nell'ambito di uno studio delle metodologie di fabbricazione e dei processi di degrado delle ceramiche invetriate (Fig. 1.55) che ricoprono l'edificio Liberty del Grande Albergo Ausonia & Hungaria del Lido di Venezia (Fig. 1.56) sono state eseguite alcune misure EBSD per la caratterizzazione dei cristalli di neoformazione presenti tra il corpo ceramico e la vetrina, individuati mediante osservazioni al SEM di un frammento di piastrella montato in sezione petrografica Fig. 1.57.

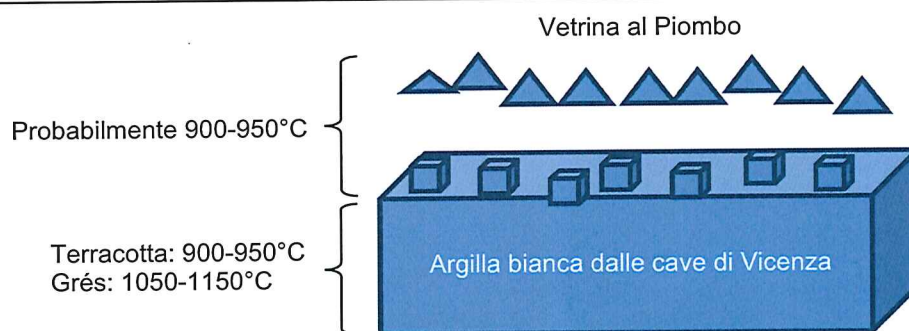


Fig. 1.55. Rappresentazione schematica di una ceramica invetriata.

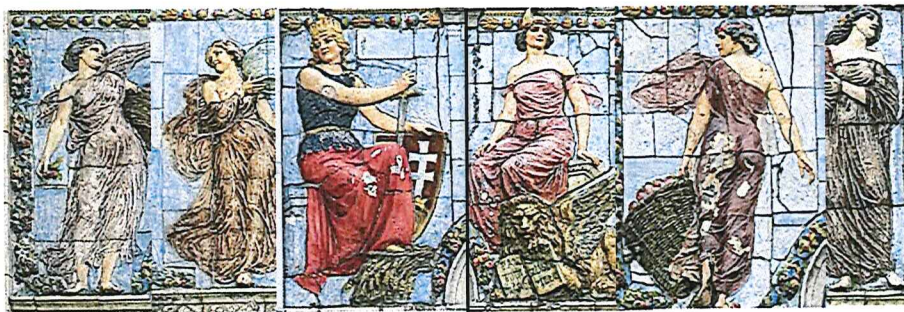


Fig. 1.56. Particolari della decorazione della facciata, dove nella parte centrale si trovano Ungheria e Venezia, mentre ai lati sono raffigurate le Quattro Stagioni.

L'indicizzazione dei pattern acquisiti sui cristalli indicati in Fig 1.58 ha permesso di identificarli in alcuni casi come appartenenti al gruppo mineralogico dei feldspati e in altri con la fase feldspatica alcalina sanidino. Tali risultati sono in accordo con la formula chimica di questi composti ricavata mediante analisi alla microsonda WDS che corrisponde ad un feldspato alcalino contenente piombo $(\text{Na}_{0.29}\text{K}_{0.63}\text{Pb}_{0.15})\text{Al}_{0.92}\text{Si}_{2.92}\text{O}_8$, in cui la presenza del piombo è dovuta alla sostituzione dello ione K^+ con Pb^{2+} .

La crescita di questi cristalli è associata ai metodi di cottura impiegati per la realizzazione delle ceramiche; pertanto la loro caratterizzazione è estremamente utile per individuare le metodologie di fabbricazione di questi materiali [66].



Fig. 1.57. Immagine FEG-ESEM in cui si osserva la presenza di uno strato discontinuo di cristalli di neoformazione che si sviluppano dal corpo ceramico verso la vetrina superficiale con dimensioni comprese tra $0.5 \mu\text{m}$ e $2.5 \mu\text{m}$.

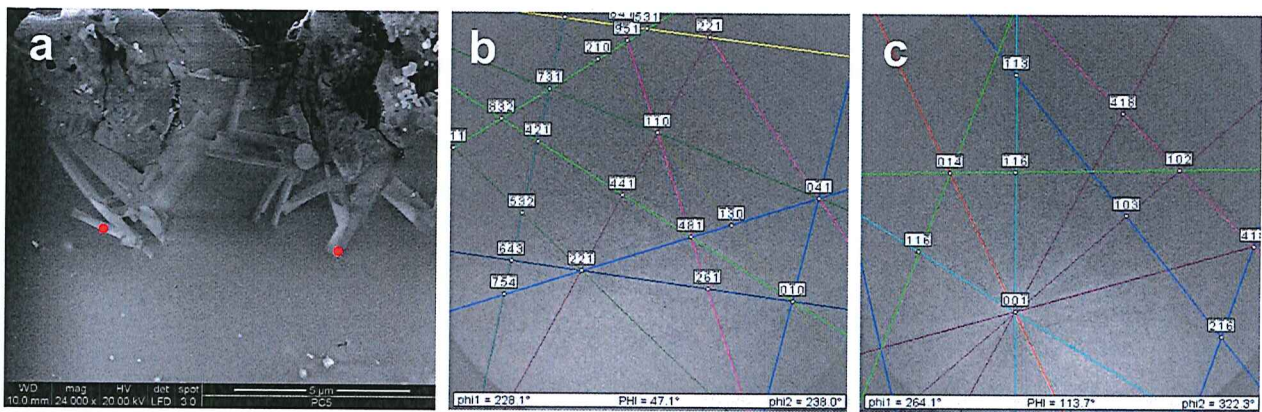


Fig. 1.58. Immagine FEG-ESEM di alcuni cristalli di neoformazione (a) sui quali sono stati acquisiti i pattern (b) e (c) indicizzati rispettivamente come feldspato e sanidino.

1.6 Preparazione dei campioni mediante sistemi Ion Milling

Come già ampiamente sottolineato, i materiali antichi e gli strati pittorici in particolare sono costituiti da matrici complesse contenenti prodotti con durezze estremamente diverse (es. leganti e pigmenti); è perciò difficile ottenere con questi campioni le superfici perfettamente piane richieste dalla tecnica EBSD. Anche se la preparazione dei campioni per queste analisi è più semplice di quella necessaria per l'analisi TEM, è più impegnativa rispetto a quella richiesta per analisi al SEM [67]. Parte della sperimentazione è stata quindi dedicata all'individuazione di metodologie per la preparazione delle superfici dei campioni adatte a questo tipo di analisi.

I pattern EBSD si formano all'interno del volume di interazione, nelle prime decine di nanometri superficiali (10-50 nm), a seconda del tipo di materiale e delle condizioni operative adottate nel SEM [68, 69]. La tecnica EBSD può perciò essere considerata una tecnica di superficie [70], e al fine di poter raccogliere pattern di diffrazione il reticolo cristallino del materiale da indagare non dovrà presentare deformazioni all'interno di questo volume. Di conseguenza la qualità dei pattern EBSD dipende molto dal metodo e dalla qualità delle tecniche impiegate per la preparazione del campione [71], e ogni deformazione superficiale, introdotta durante la preparazione, deve essere minimizzata.

I metodi di preparazione dei campioni per l'analisi sono sempre causa di deformazioni sulla superficie dei materiali stessi. La profondità delle strisciature, dopo ciascuno step di spianatura e lucidatura, è paragonabile alle dimensioni dei grani dell'abrasivo utilizzato, mentre lo strato di deformazione che si determina al di sotto della superficie risulta più spesso [72]. Nel corso delle fasi di preparazione del campione il reticolo dei materiali cristallini è soggetto a deformazioni che possono precludere l'acquisizione dei pattern EBSD, laddove lo strato di deformazione superi lo spessore di campionamento della tecnica. Gli step di lucidatura devono pertanto essere ottimizzati in modo da ridurre al minimo lo spessore dello strato superficiale di deformazione. L'obiettivo della preparazione dei campioni per EBSD consiste nell'ottenere una superficie piatta e priva di difetti, in grado di massimizzare la qualità del pattern sull'intera superficie. La preparazione di una adeguata superficie è particolarmente problematica per i campioni multi-fase, poiché la maggior parte dei metodi di lucidatura provoca una rimozione preferenziale delle fasi.

Generalmente per lo studio delle stesure pittoriche in sezione stratigrafica i campioni sono inglobati in resina e le superfici vengono lucidate meccanicamente a secco, per evitare di modificare la composizione dei campioni [13, 73]. Come abrasivi vengono utilizzate carte al SiC e tessuti Micro-Mesh™ con dimensione degli abrasivi via via decrescente. Questa tecnica consente di ottenere superfici sufficientemente piatte e lucide, adatte alla caratterizzazione con tecniche di indagine convenzionali. Tuttavia, come già riportato nei paragrafi precedenti, questa metodologia spesso non produce superfici adatte alla caratterizzazione mediante analisi EBSD. Infatti la dimensione minima degli abrasivi, che per i tessuti Micro-Mesh™ corrisponde a circa 2 μm , forma sulla superficie del campione uno spesso strato di deformazione che in molti casi non consente l'acquisizione di pattern di buona qualità. L'impiego di step di lucidatura con abrasivi in sospensione a grana più fine (sospensioni di allumina 1 μm e 0.3 μm , e silice colloidale 0.02 μm) se da un lato riduce lo strato di deformazione superficiale del campione, consentendo di acquisire pattern di miglior qualità, induce nel contempo la rimozione preferenziale dei materiali a minor durezza. Lucidature con gli abrasivi in sospensione non portano a superfici planari, perché i grani di materiale più duro vengono rimossi più lentamente e rimangono più sporgenti (Fig. 1.59). Queste irregolarità superficiali provocano gli effetti-ombra già descritti nei paragrafi precedenti e non permettono di condurre l'analisi EBSD su tutta la superficie del campione.

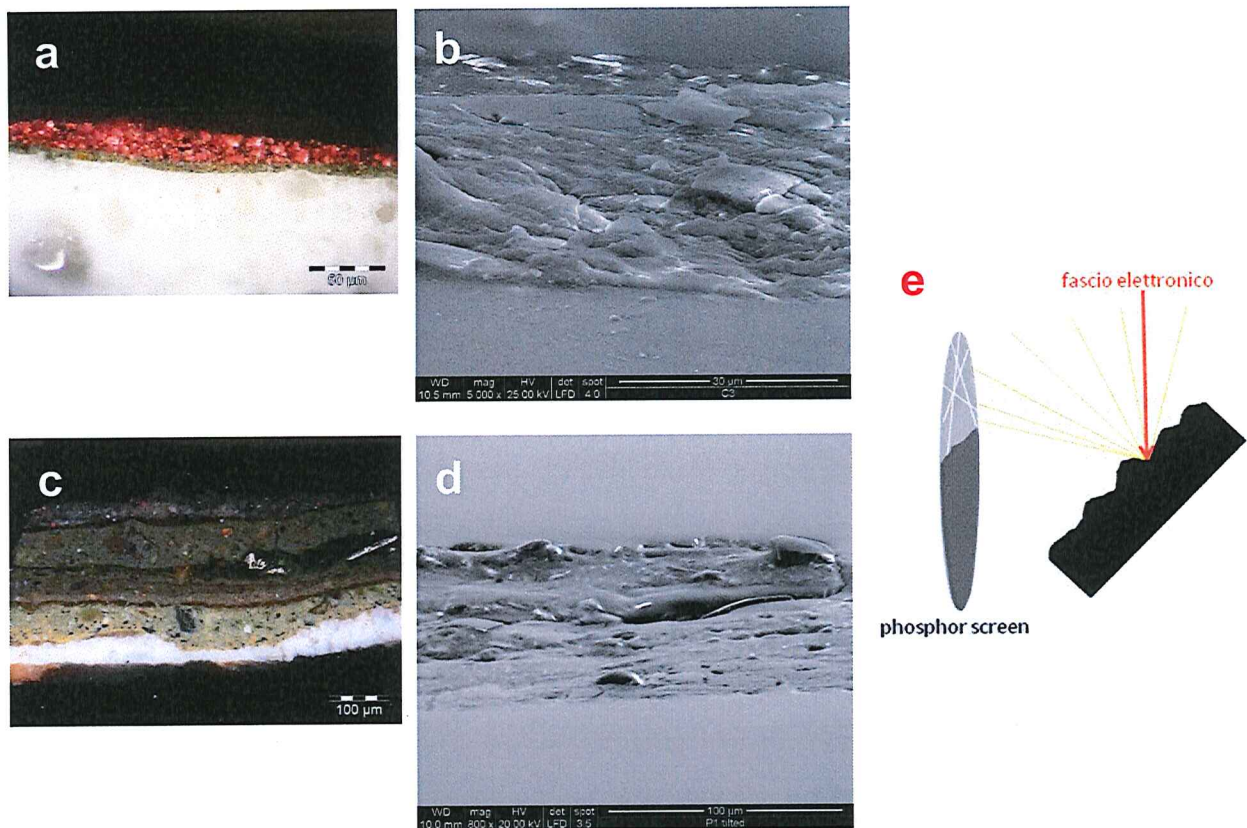


Fig. 1.59. Immagini al microscopio ottico e FEG-ESEM del campione T-CS (a, b) e di un frammento di terracotta policroma (c, d) allestiti in sezione stratigrafica. Le superfici dopo la lucidatura meccanica non sono planari e durante le acquisizioni EBSD possono dar luogo a effetti-ombra sullo schermo al fosforo (e).

Per ovviare a questo inconveniente, in particolare su strati pittorici in sezione stratigrafica, sono state eseguite prove di lucidatura delle superfici utilizzando tecniche Ion Milling su campioni modello. Queste tecniche si basano sulla rimozione del materiale superficiale del campione mediante un fascio di ioni opportunamente direzionato sulla superficie del campione (Fig.1.60).

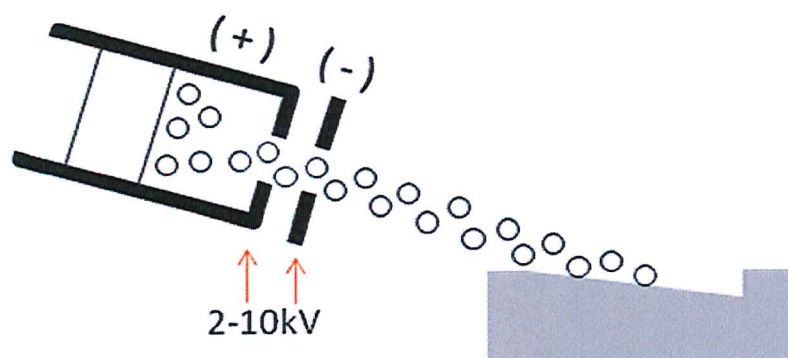


Fig. 1.60. Schema semplificato di un sistema Ion Milling.

In letteratura sono riportati alcuni esempi relativi all'impiego di sistemi argon ion milling per la lucidatura della superficie di stesure pittoriche in sezione stratigrafica, i quali hanno permesso di ottenere un notevole miglioramento nella risoluzione spaziale delle immagini SEM [73, 74]. Nel nostro caso le prove di lucidatura hanno avuto lo scopo di verificare se mediante l'impiego di questi sistemi di lucidatura sofisticati, sia possibile ottenere una preparazione superficiale ottimale per l'analisi EBSD, riducendo gli spessori degli strati di deformazione indotti dalle preparazioni meccaniche e garantendo la planarità delle superfici.

Abbiamo condotto le prime prove utilizzando il sistema Gatan mod.691 Precision Ion Polishing System (PIPS) in dotazione presso i laboratori del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi (DSMN) dell'Università Ca' Foscari, di Venezia, generalmente dedicato alla preparazione di campioni per l'analisi al TEM (Fig. 1.61).

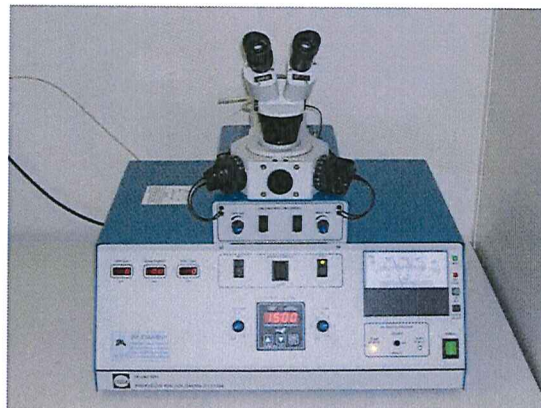


Fig. 1.61. Gatan mod.691 Precision Ion Polishing System (PIPS).

Il sistema è stato utilizzato su un campione ottenuto inglobando in resina dei grani di Azzurrite, la cui superficie è stata lucidata manualmente a secco su tessuti Micro-Mesh™ fino a 12000 grit. Le condizioni operative sono state scelte al fine di effettuare la lucidatura in tempi brevi senza danneggiare la superficie del campione, tenendo conto che la velocità di rimozione del materiale risulta all'incirca proporzionale alla tensione del fascio e all'angolo di incidenza (tempo di lucidatura 20 min, tensione del fascio 5 kV, angolo di incidenza 5°).

Dopo la lucidatura, la superficie del campione appare leggermente più opaca e alcune striature superficiali risultano rimosse, come osservato al microscopio ottico (Fig. 1.62). Inoltre, attorno alla

zona spazzata dal fascio ionico è presente un alone bruno, provocato verosimilmente dal surriscaldamento del campione per azione del fascio stesso, che ha bruciato la resina poliestere.

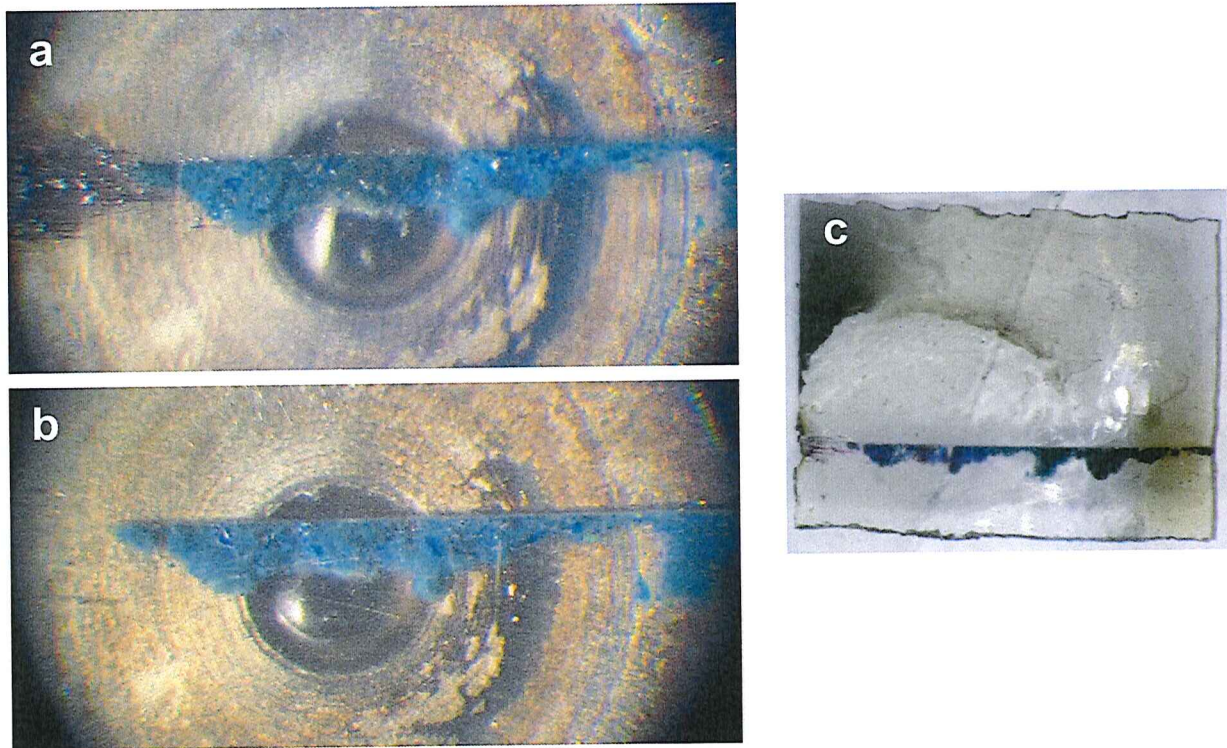


Fig. 1.62. Immagini al microscopio ottico del campione di Azzurrite prima (a) e dopo (b) la lucidatura Ion Milling con il sistema PIPS; immagine allo stereomicroscopio del medesimo campione dopo lucidatura Ion Milling in cui attorno all'area trattata si osserva un alone bruno (c).

L'osservazione al SEM della morfologia dei grani di pigmento, dopo il trattamento Ion Milling (Fig. 1.63), mostra come l'azione del fascio ionico sia stata troppo intensa e abbia danneggiato la superficie dei grani, rendendo di conseguenza impossibile l'acquisizione di pattern di diffrazione.

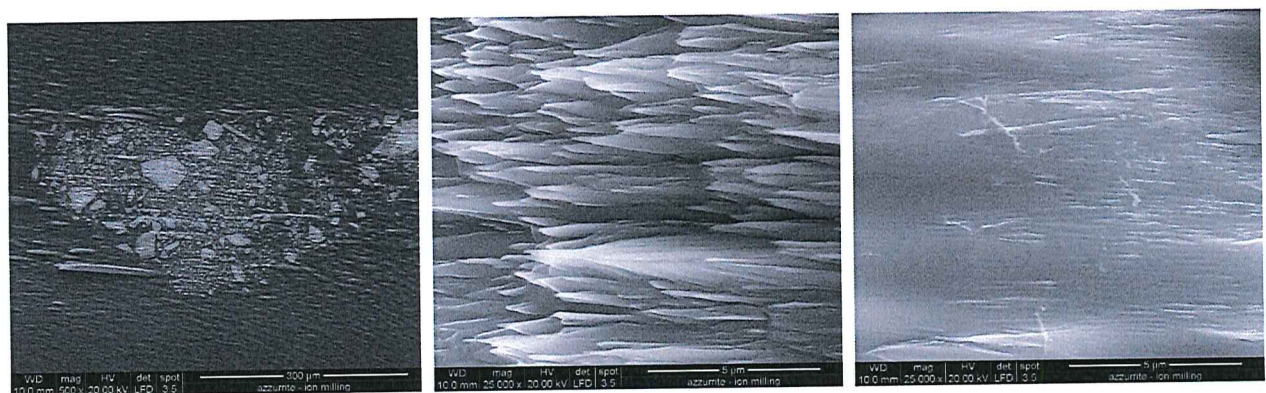


Fig. 1.63. Immagini FEG-ESEM del campione di Azzurrite dopo trattamento Ion Milling con sistema PIPS in cui si osservano gli effetti dell'azione del fascio ionico sui grani di pigmento.

Sono stati fatti altri tentativi, cambiando i valori dei parametri di processo, senza tuttavia ottenere sensibili miglioramenti.

Poiché l'applicazione del sistema PIPS per la lucidatura superficiale dei campioni non ha fornito risultati soddisfacenti, nell'ambito di una collaborazione con la ditta Technoorg si sono effettuati dei test di lucidatura impiegando il sistema Ion Milling SC-1000 SEM progettato *ad hoc* per la lucidatura finale dei campioni (Fig. 1.64).



Fig. 1.64. Sistema Ion Milling SC-1000 SEM della ditta Technoorg.

Questo sistema è dotato di due sorgenti di ioni ad alta e a bassa energia; la sorgente a energia minore permette di lavorare con un'energia del fascio ionico estremamente bassa rispetto ai sistemi Ion Milling tradizionali, ovvero compresa fra 0.1 e 2 keV, consentendo così di minimizzare i danni superficiali e l'amorizzazione dei campioni cristallini indotta dal fascio ionico.

Per poter individuare le condizioni sperimentali da adottare per la lucidatura di stesure pittoriche reali sono state condotte delle prove preliminari su tre campioni modello (A1, A2 e A3). Un campione è stato preparato inglobando in resina dei grani di pigmento Azzurrite (A1), mentre gli altri due sono stati preparati allestendo in sezione stratigrafica due frammenti di riproduzione di dipinto murale con stesura pittorica a base di Azzurrite. Per montare in sezione i frammenti di dipinto murale per il campione A2 è stata utilizzata la sola resina poliesteri, mentre per il campione A3, per cercare di rendere il campione maggiormente conduttivo, la resina poliesteri è stata addizionata con polvere di carbone (Fig. 1.65).

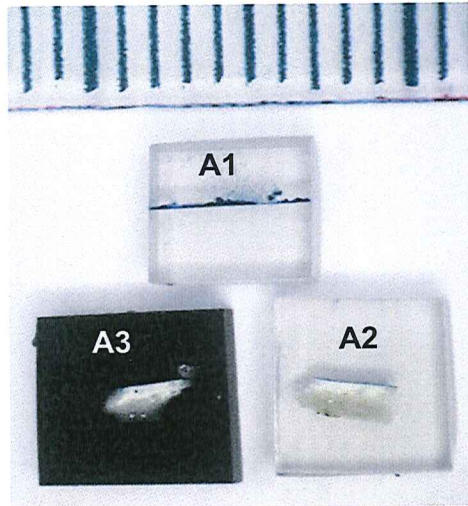
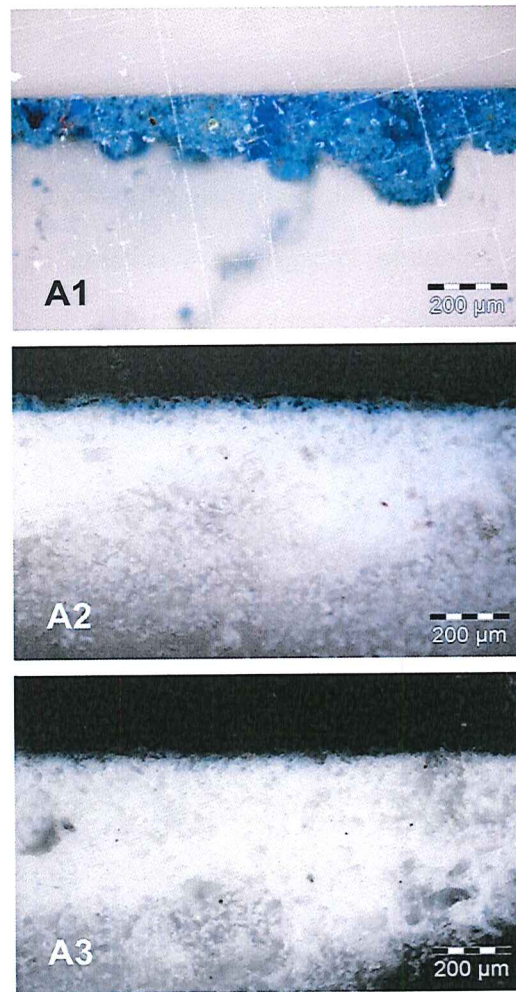
a**b**

Fig. 1.65. Visione d'insieme (a) e immagini al microscopio ottico (b) dei campioni A1, A2, A3 allestiti in sezione lucida stratigrafica.

Le superfici dei campioni dopo essere state lucidate manualmente a secco su tessuti Micro-Mesh™ da 1500 a 12000 grit sono state caratterizzate mediante osservazioni al microscopio ottico e al SEM (Fig. 1.66). Inoltre per verificare la planarità della superficie, condizione necessaria per eliminare gli effetti-ombra nel corso delle misure EBSD, alcune osservazioni SEM sono state condotte inclinando la superficie del campione di un angolo di 70° rispetto all'orizzontale (Fig. 1.66 c,f,i). Prima di procedere con i trattamenti Ion Milling sono state effettuate prove di acquisizioni EBSD sui grani di Azzurrite, con esiti negativi.

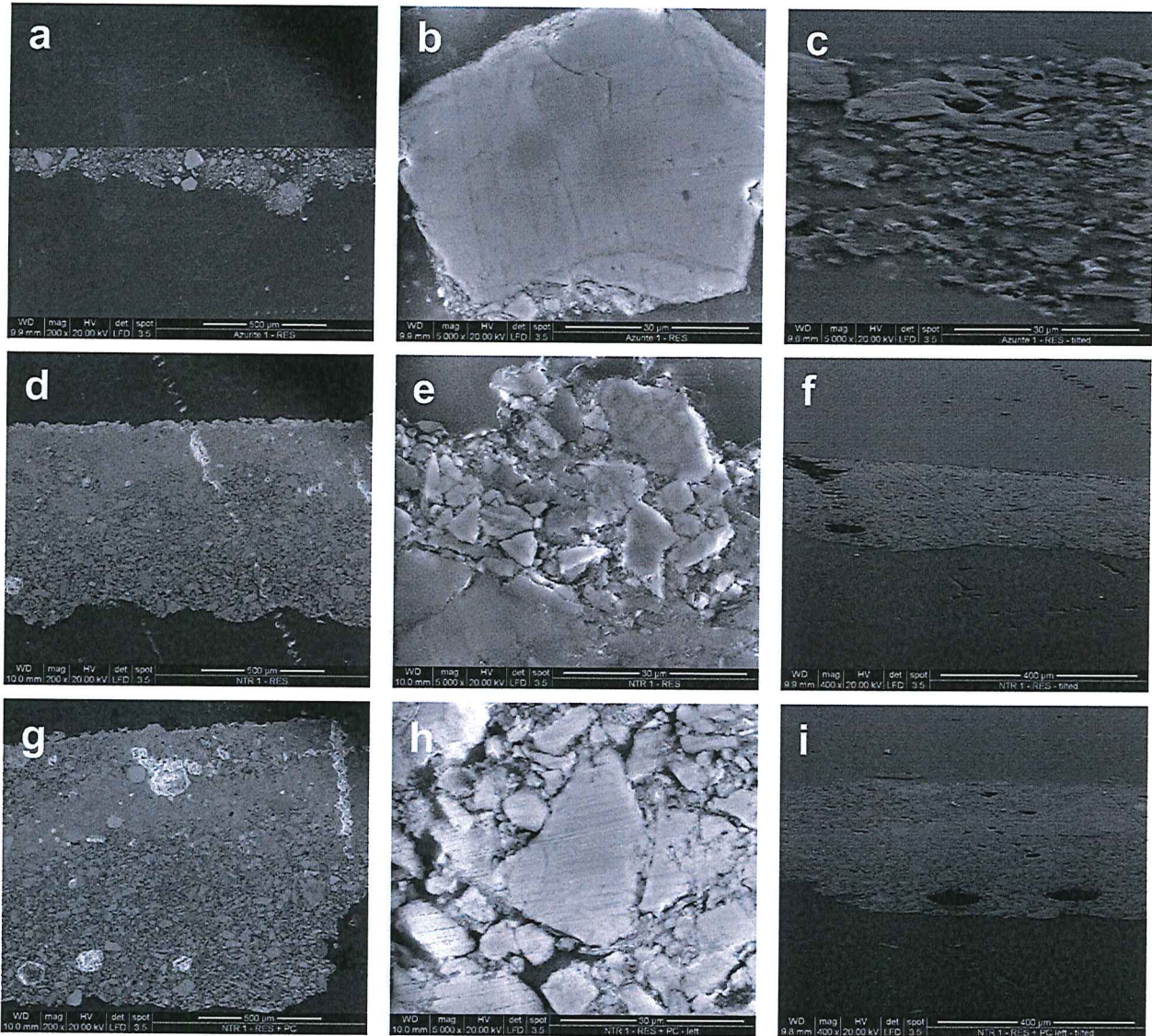


Fig. 1.66. Immagini FEG-ESEM a diversi ingrandimenti dei campioni A1 (a-c), A2 (d-f), A3 (g-i) in posizione orizzontale e inclinati di 70° rispetto all'orizzontale prima dei trattamenti Ion Milling.

Il primo test di lucidatura è stato condotto utilizzando solo la sorgente di ioni a bassa energia. Sui campioni A1 e A3 il trattamento è stato condotto in 2 step, utilizzando una tensione di accelerazione del fascio leggermente maggiore nel primo step. Sul campione A2 la lucidatura è stata eseguita in un unico step, impiegando una tensione di accelerazione del fascio minore per tempi più lunghi (le condizioni sperimentali sono riportate in dettaglio a pag. 86). Dopo il trattamento di lucidatura i campioni presentano ancora molte strisciature; è possibile tuttavia rilevare un lieve miglioramento della qualità delle superfici dalle immagini SEM (Figg. 1.67e, 1.68e, 1.69e). La possibilità di acquisire deboli pattern di diffrazione dai grani di Azzurrite dimostra la

riduzione dello spessore dello strato di deformazione superficiale del reticolo cristallino durante questo prima lucidatura Ion Milling (Figg. 1.67h, 1.68l, 1.69l).

Poiché i pattern acquisiti sui grani di azzurrite di A1, A2 e A3 dopo il primo trattamento Ion Milling sono di qualità peggiore rispetto a quelli ottenuti su campioni analoghi lucidati meccanicamente con silice colloidale 0.02 μm , si è condotta un'ulteriore lucidatura Ion Milling in tre step, adottando in sequenza tensioni di accelerazione del fascio decrescenti: il primo step è stato eseguito con tensione di accelerazione del fascio maggiore, utilizzando la sorgente ionica ad alta energia, allo scopo di ridurre il più possibile lo spessore dello strato superficiale già deformato, il secondo e il terzo step consistono essenzialmente in una rifinitura della lucidatura (le condizioni sperimentali sono riportate in dettaglio a pag. 87). Dopo questa procedura le superfici risultano notevolmente migliorate, come è possibile rilevare dalle osservazioni condotte al SEM (Figg. 1.67f, 1.68f, 1.69f), anche se al microscopio ottico sono ancora visibili tracce delle strisciature, lasciati dagli abrasivi impiegati nella preventiva lucidatura meccanica a secco.

La qualità dei pattern acquisiti sui grani di Azzurrite, notevolmente migliorata, dimostra come il primo step di questo trattamento, effettuato utilizzando una tensione di accelerazione maggiore, sia strategico per la riduzione dello spessore dello strato di deformazione. Anche se le superfici dei campioni A2 e A3 osservate al SEM in posizione inclinata di 70° non sono perfettamente piane (Figg. 1.68h, 1.69h), questo metodo di lucidatura limita notevolmente i fenomeni di rimozione differenziale dei materiali nei campioni eterogenei.

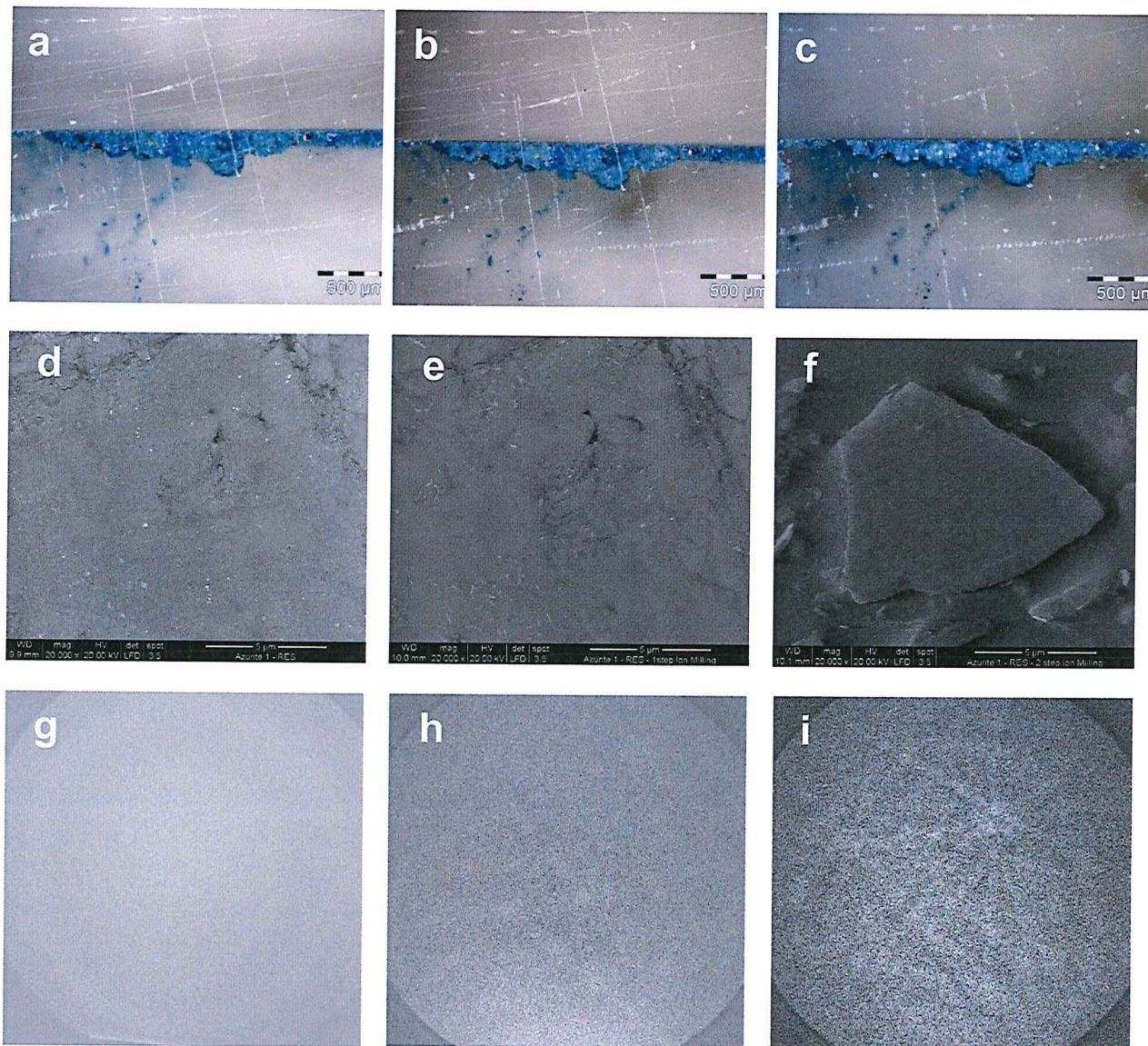


Fig. 1.67. Immagini al microscopio ottico (prima riga), FEG-ESEM (seconda riga) e pattern EBSD (terza riga) del campione A1 dopo lucidatura meccanica su tessuto Micro-Mesh™ 12000 grit (prima colonna), dopo il primo trattamento Ion Milling (seconda colonna), dopo il secondo trattamento Ion Milling (terza colonna).

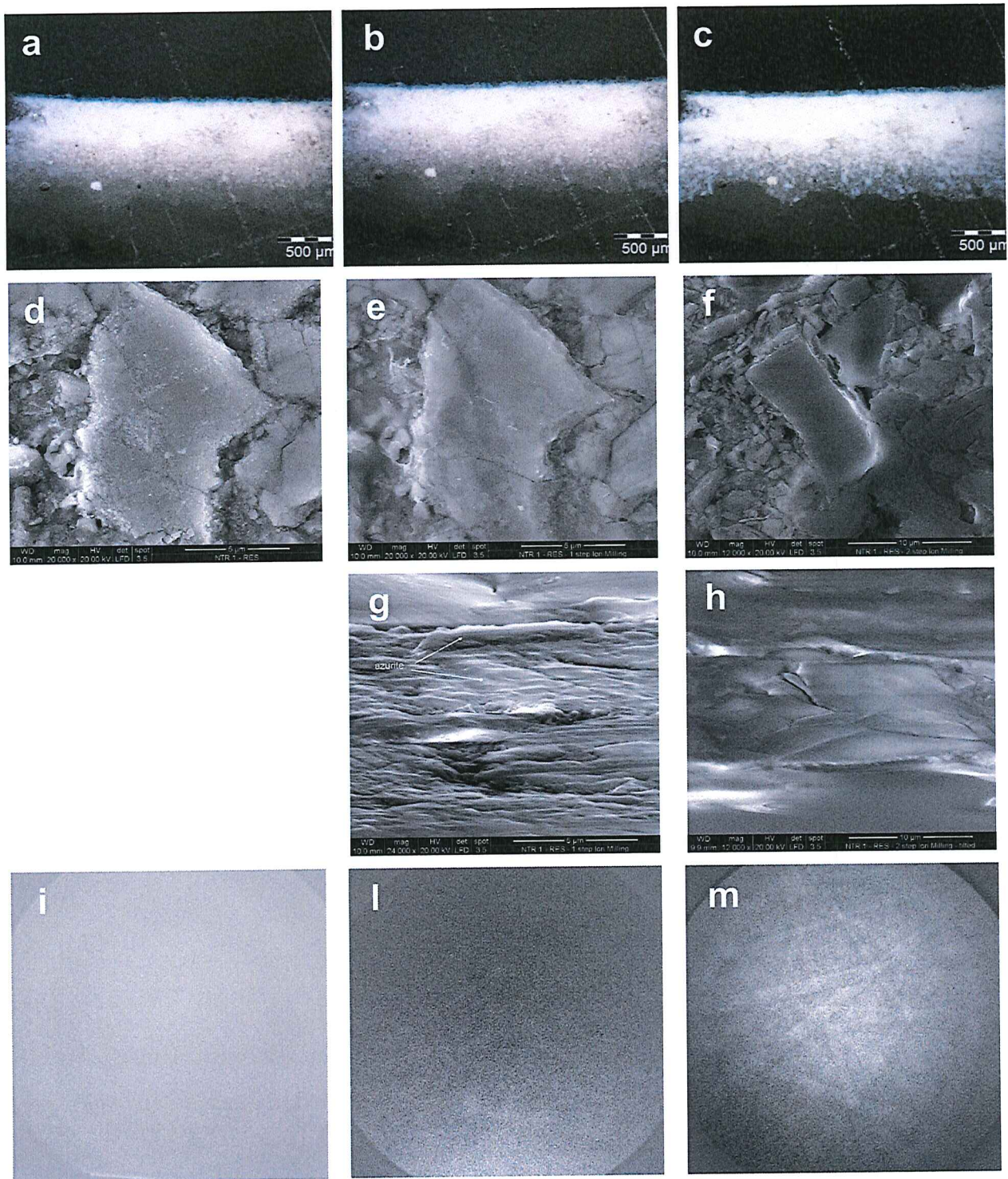


Fig. 1.68. Immagini al microscopio ottico (a-c), FEG-ESEM del campione orizzontale (d-f) e inclinato di 70° rispetto all'orizzontale (g,h) e pattern EBSD (i-m) del campione A2 dopo lucidatura meccanica su tessuto Micro-Mesh™ 12000 grit (a,d,i), dopo il primo trattamento Ion Milling (b,e,g,l), dopo il secondo trattamento Ion Milling (c,f,h,m).

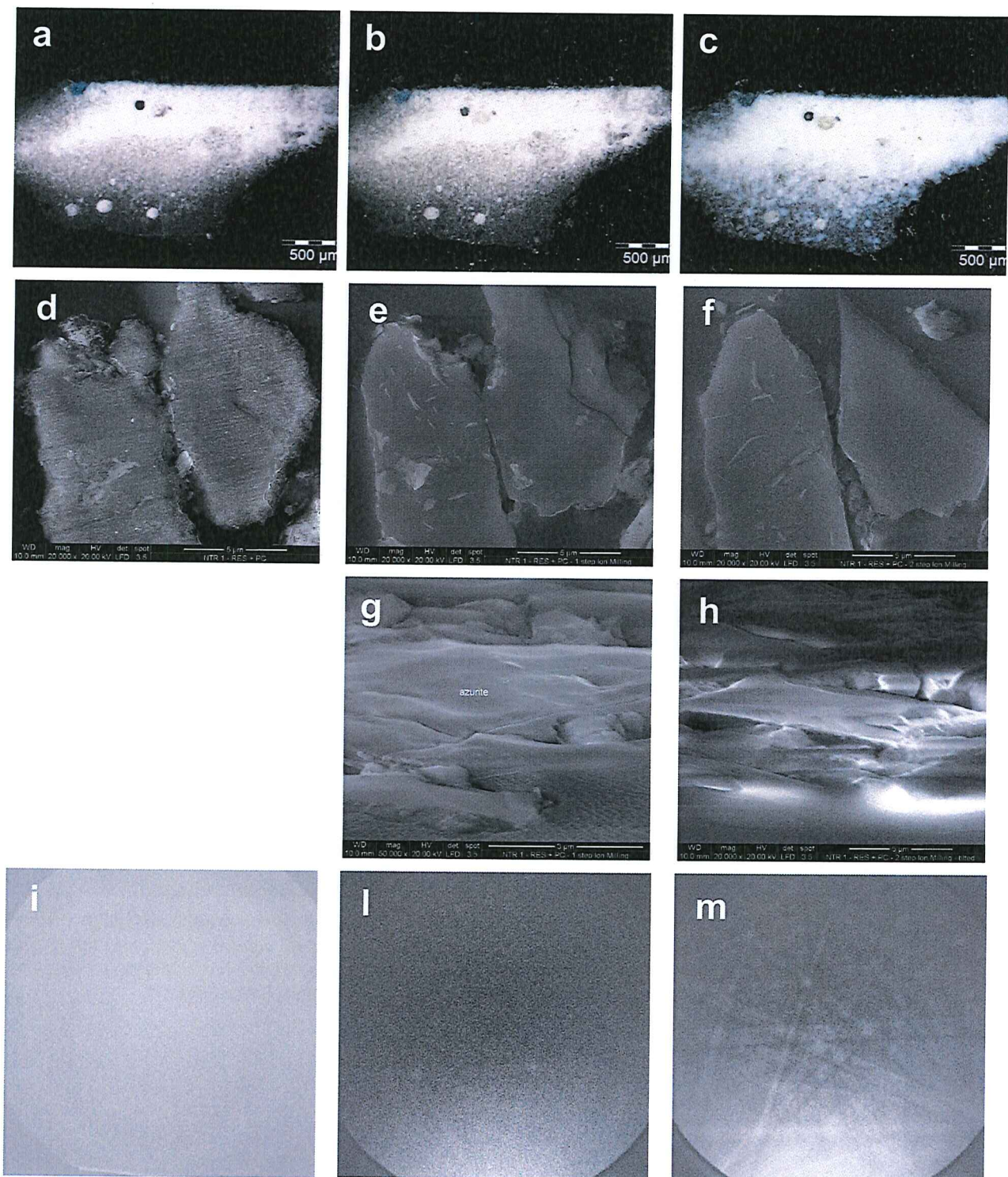


Fig. 1.69. Immagini al microscopio ottico (a-c), FEG-ESEM del campione orizzontale (d-f) e inclinato di 70° rispetto all'orizzontale (g,h) e pattern EBSD (i-m) del campione A3 dopo lucidatura meccanica su tessuto Micro-Mesh™ 12000 grit (a,d,i), dopo il primo trattamento Ion Milling (b,e,g,l), dopo il secondo trattamento Ion Milling (c,f,h,m).

Confrontando i pattern EBSD, acquisiti alle medesime condizioni operative, di due campioni di riproduzione di dipinto murale lucidati rispettivamente con silice colloidale $0.02\ \mu\text{m}$ e con il sistema Ion Milling Technoorg SEC-1000 SEM, la maggior efficacia di quest'ultimo sistema di lucidatura risulta evidente (Fig. 1.70).

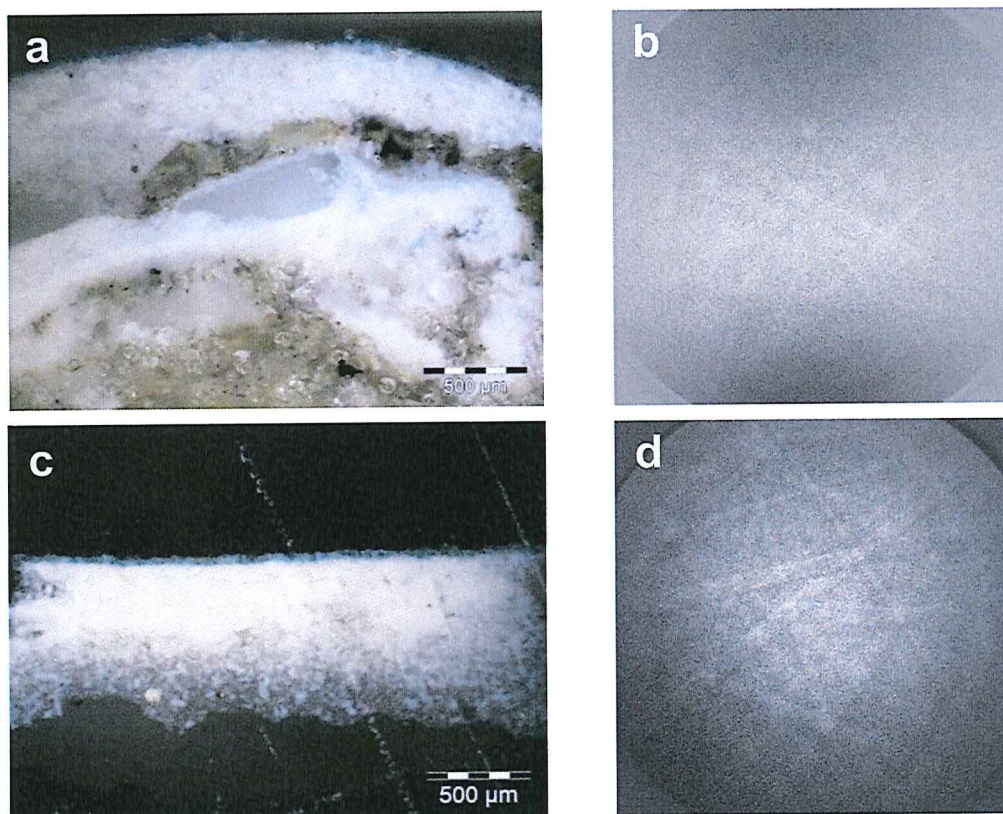


Fig. 1.70. Immagini al microscopio ottico di due frammenti di riproduzione di dipinto murale allestiti in sezione lucida stratigrafica lucidati meccanicamente con silice colloidale $0.02\ \mu\text{m}$ (a) e mediante Ion Milling con il sistema SEC-1000 SEM Technoorg (c), i pattern ottenuti dai grani di Azzurrite delle rispettive stesure pittoriche (b,d) mettono in evidenza l'efficacia della lucidatura Ion Milling.

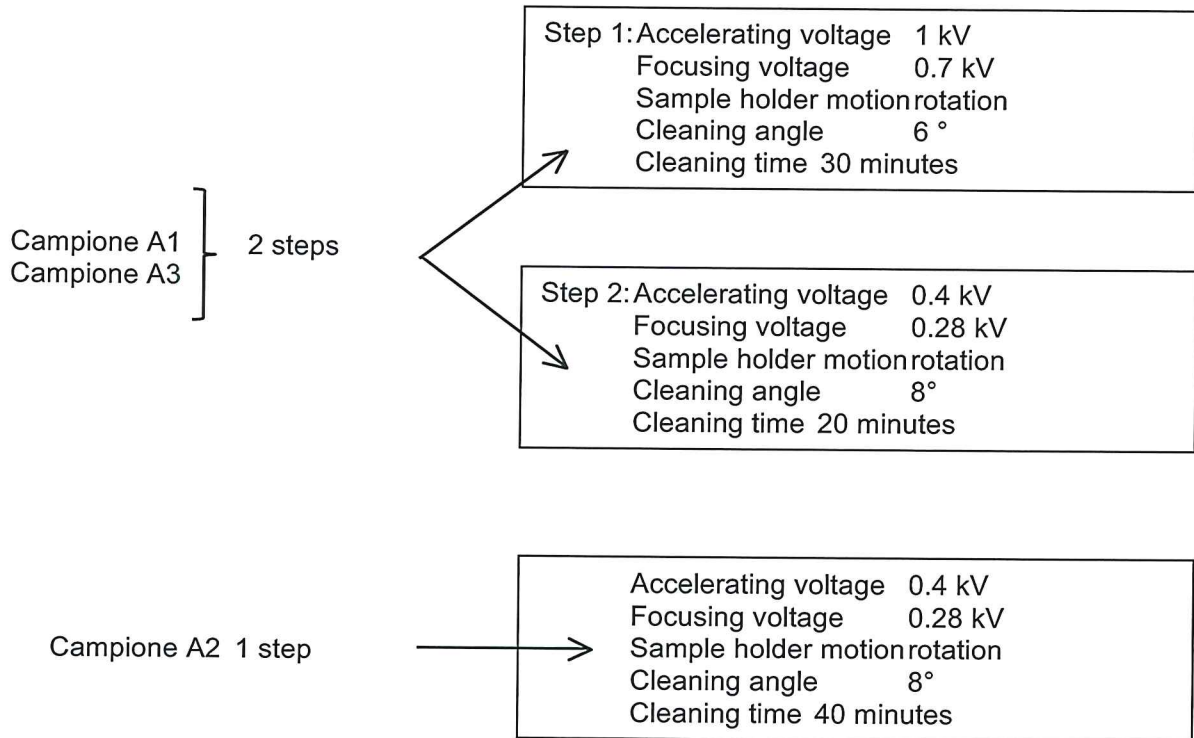
1° trattamento con SEC-1000 SEM utilizzando solo sorgente ionica a bassa energia

Condizioni operative:

Base pressure: 3×10^{-6} mbar

Working gas: 99.999% purity argon

Working pressure: 1.8×10^{-4} mbar



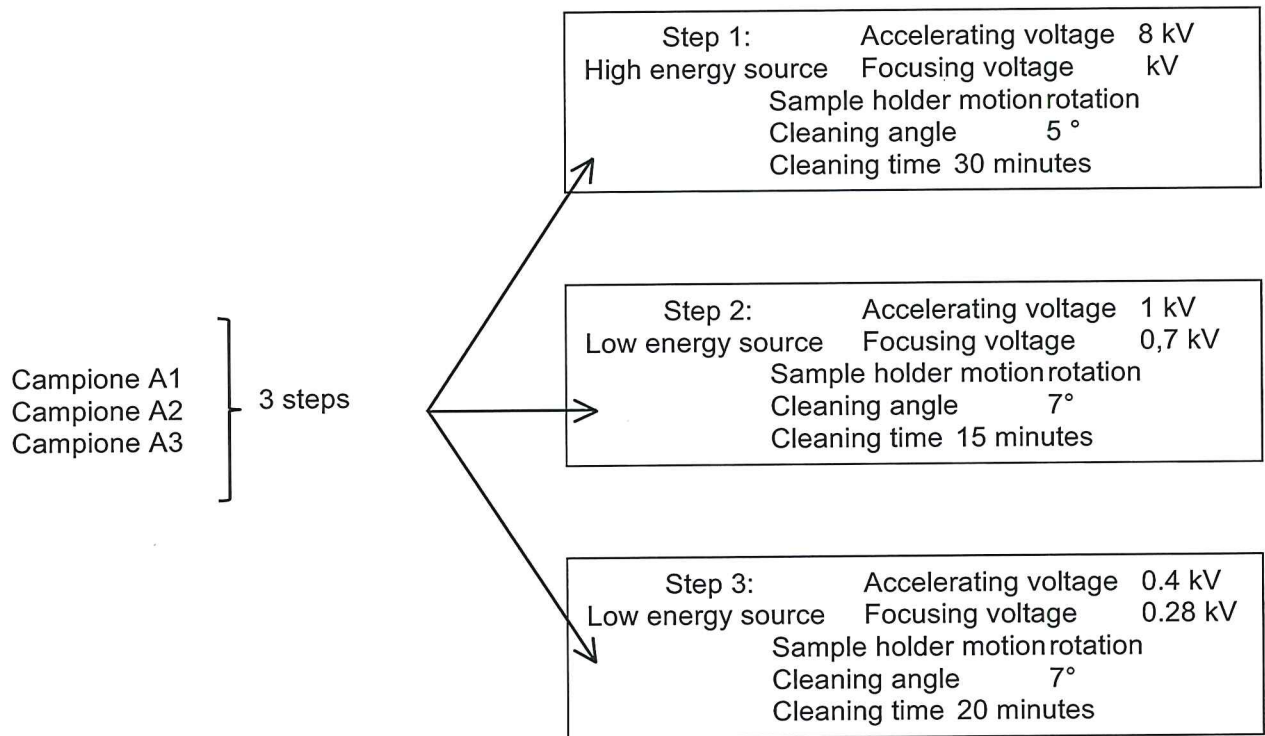
2° trattamento con SEC-1000 SEM utilizzando le sorgenti ad alta e bassa energia

Condizioni operative:

Base pressure: 3×10^{-6} mbar

Working gas: 99.999% purity argon

Working pressure: 1.8×10^{-4} mbar



CAP. 2. La tecnica EBSD per lo studio di materiali cristallini innovativi

In questo capitolo vengono presentati alcuni casi studio in cui la tecnica EBSD è stata impiegata per la caratterizzazione di prodotti e materiali innovativi.

I materiali studiati rientrano nel settore dei nanomateriali e sono stati preparati utilizzando metodologie di sintesi diverse:

- Coating superficiali a base di TiO_2 con funzione biocida applicati su substrati lapidei;
- Nanofibre metalliche (Cu e Ni) depositate su elettrodi mediante sintesi elettrochimica templata;
- Nanofibre di ZnO per applicazioni fotoelettrochimiche ottenute per via elettrochimica;
- Film sottili di TiO_2 per applicazioni fotocatalitiche depositati su vetri via MOCVD;
- Nanofibre di TiO_2 ottenute mediante sintesi *sol-gel* templata.

2.1 Caratterizzazione di coating superficiali a base di TiO₂ con funzione biocida applicati su substrati lapidei: relazione reattività struttura

Per valutare l'efficacia di un prodotto commerciale biocida a base di TiO₂ su materiali lapidei carbonatici, identificando i parametri che concorrono a definire le interrelazioni tra reattività e struttura, è stata condotta una sperimentazione in laboratorio e in ambiente esterno, confrontando le prestazioni con quelle di alcuni prodotti tradizionali a base di composti tiazolinonici [75].

Il prodotto AT09_05 della ditta Colorobbia è una sospensione acquosa contenente nanoparticelle di TiO₂ che grazie alla ben nota attività fotocatalitica svolta dal TiO₂, e in particolare dalla fase anatasio, dovrebbe inibire la colonizzazione di microorganismi e impartire proprietà autopulenti alle superfici trattate con questa sospensione. I prodotti sono stati applicati a pennello su lastre di Pietra di Vicenza, costituita principalmente da carbonato di calcio con impurità argillose. Questo tipo di materiale, ampiamente utilizzato in scultura e architettura, è estremamente poroso e posto in ambiente esterno è facilmente colonizzato da microorganismi.

La morfologia dei trattamenti è stata caratterizzata mediante osservazioni SEM, mentre la loro composizione è stata determinata mediante analisi EDS. Al di sopra del substrato lapideo si osserva un film composto da larghe isole in cui è stata rilevata la presenza di titanio, circondate da una matrice contenente sodio e azoto che verosimilmente corrisponde al composto NaNO₃ usato come stabilizzante per le particelle di TiO₂ in sospensione acquosa (Fig. 2.1). Le superfici delle lastre, esposte all'aperto, sono state monitorate ad intervalli di tempo regolari. Dopo i trattamenti e dopo 2 anni di esposizione in ambiente esterno, la superficie che evidenzia la maggior variazione di colore, anche rispetto all'area non trattata, corrisponde sorprendentemente all'area trattata con AT09_05 (Fig. 2.2).

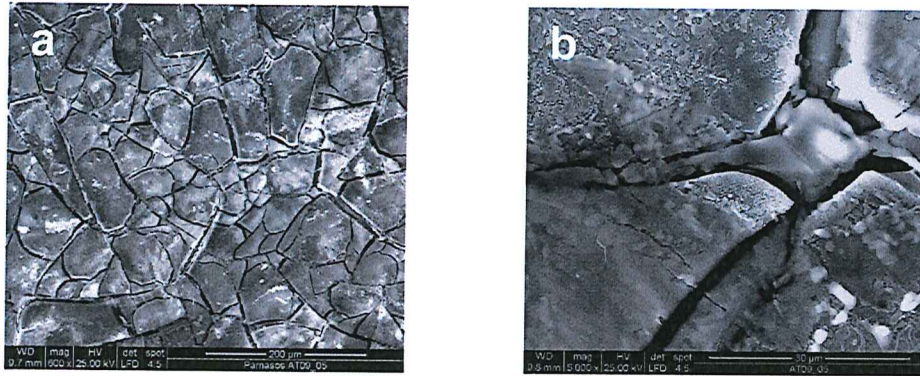


Fig. 2.1. Immagini FEG-ESEM del substrato lapideo di Pietra di Vicenza dopo il trattamento con AT09_05 in cui si osserva la struttura cretata del film (a) composto da isole in cui l'analisi EDS ha rilevato la presenza di Ti circondata da una matrice (b) contenente Na e N.



Fig. 2.2. Immagini delle lastre in Pietra di Vicenza subito dopo l'applicazione dei prodotti biocidi (a) e dopo 18 mesi di esposizione all'aperto (b).

Per comprendere i motivi dell'inefficacia del trattamento AT09_05 è stato prelevato un frammento di Pietra di Vicenza dall'area corrispondente e su di esso sono state condotte delle indagini EBSD per caratterizzare i materiali cristallini del film biocida. Nonostante la superficie sia stata campionata in molti punti è stato possibile acquisire solamente due deboli pattern EBSD (Fig. 2.3), verosimilmente a causa della scarsa cristallinità del film. I pattern registrati, confrontati con i pattern di riferimento delle possibili fasi del TiO_2 (anatasio, rutilo e brookite), sono correttamente indicizzati come rutilo, che è una fase con attività fotocatalitica inferiore rispetto alla fase anatasio.

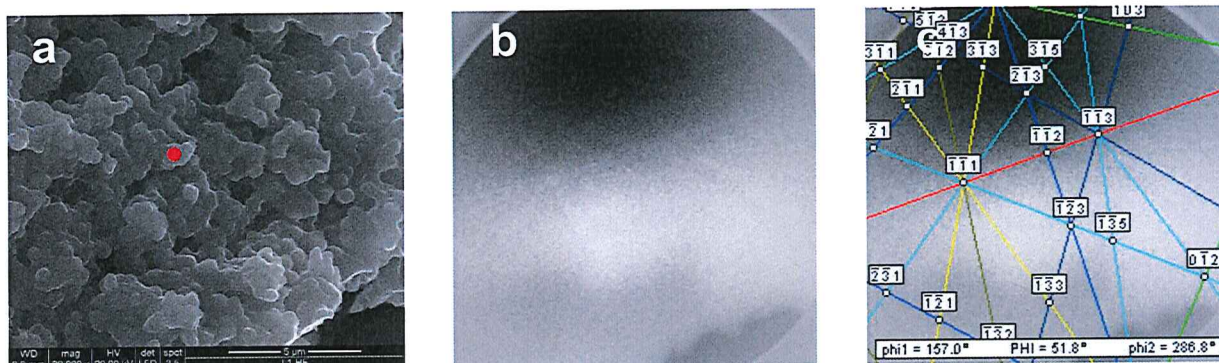


Fig. 2.3. Immagine FEG-ESEM del film superficiale di AT09_05 (a) in cui è indicato il punto dal quale è stato acquisito il pattern (b) che risulta correttamente indicizzato con il pattern di riferimento calcolato per la fase rutilo (c).

L'assenza di cristallinità diffusa e la presenza della fase rutilo con minor attività fotocatalitica giustificano la riscontrata inefficacia del trattamento biocida AT09_05.

La tecnica EBSD ha pertanto permesso di rilevare come l'inefficacia del prodotto sia da imputare alla struttura del prodotto applicato (rutilo anziché anatasio) che ne determina l'attività. La relazione struttura–reattività chimica è un concetto generale particolarmente importante nel campo della chimica dello stato solido in cui la reattività oltre ad essere determinata dalla struttura dei reagenti dipende anche dalla particolare orientazione dei piani cristallini. Sarà pertanto importante investigare i metodi di produzione delle sospensioni commerciali a base di TiO_2 per poter individuare delle metodologie di sintesi che garantiscano la formazione di prodotti con struttura appropriata in grado di svolgere l'attività fotocatalitica in presenza di radiazione UV. Nella sintesi delle nanoparticelle di TiO_2 dovranno essere scelti o progettati i precursori più adatti per questa finalità: è noto infatti che se le sospensioni nanoparticellari sono state sintetizzate con metodo *sol-gel* impiegando titanio isopropossido come precursore, il prodotto che si ottiene è in genere amorfo e si trasforma nella fase cristallina solamente mediante un trattamento termico. La scelta del precursore è altresì importante al fine di definire la tecnica di crescita di forme cristalline su appropriate superfici. Si apre così un interessante vasto campo di studi di base ed applicati che potranno trovare nelle applicazioni EBSD uno strumento fondamentale per il loro sviluppo.

2.2 Deposizione elettrochimica di nanofibre metalliche su superfici elettrodiche. Caratterizzazione morfologica e strutturale

La preparazione di micro- e nano-strutture con caratteristiche definite o proprietà funzionali è un settore in rapida crescita nella scienza dei materiali, e le procedure di preparazione richiedono a volte una serie di complessi passaggi fisici o chimici [76, 77]. Una tecnica relativamente poco costosa come la deposizione per via elettrochimica mantiene un ruolo rilevante nella preparazione di nanofibre o nanotubi conduttori anche perché, se eseguita su supporti templanti che forniscono il confinamento laterale, è in grado di produrre depositi con elevata area superficiale, potenzialmente quasi unidimensionali [78-80], con il vantaggio di poter controllare velocità di deposizione e quantità di materiale depositato attraverso la corrente e la quantità totale di carica.

L'elettrodeposizione di molti metalli e semiconduttori viene effettuata usando membrane templanti di allumina [80-83] e membrane polimeriche track-etched [84-88]. L'elettrodeposizione è normalmente preceduta dal rivestimento di un lato della membrana con un metallo nobile o lega – mediante electron beam evaporation, sputtering o altri metodi - per realizzare un substrato conduttivo necessario ad eseguire l'elettrodeposizione all'interno dei pori della membrana. Questa procedura può risultare conveniente per taluni obiettivi, ma non permette di depositare direttamente sulla superficie di un elettrodo metallico nanostrutture dello stesso materiale, ottenendo una decorazione superficiale resistente e di composizione omogenea al substrato.

Nel nostro caso nanofibre di Cu e Ni con diametro compreso tra 0.2 μm e 1.0 μm sono state depositate direttamente sulla superficie di elettrodi a disco di Cu e Ni, usando una membrana templante di policarbonato mantenuta in contatto con il substrato metallico attraverso la pressione omogenea di una spugna impregnata con l'elettrolita. I depositi sono stati caratterizzati utilizzando varie tecniche analitiche, in particolare misure di voltammetria ciclica e impedenza hanno permesso di valutare il fattore di rugosità delle superfici, mentre la microscopia SEM e l'EBSD sono state impiegate per la caratterizzazione delle proprietà morfologiche e strutturali dei depositi.

Le tecniche di indagine tradizionali, quali l'XRD e il TEM non sono adatte per lo studio di depositi di questo tipo. Infatti l'analisi XRD dovrebbe essere condotta con il fascio di raggi X radente alla superficie da indagare, ed essendo il deposito solidale con la testa dell'elettrodo ciò comporterebbe di dover risolvere problemi di natura geometrica per garantire il corretto

posizionamento del campione nel diffrattometro. Inoltre, i dati eventualmente ottenuti mediante questa tecnica forniscono informazioni cristallografiche medie (fase cristallina, dimensione dei cristalliti), e non puntuali. Anche le analisi TEM non risultano applicabili direttamente a questo tipo di campioni, poiché nonostante siano in grado di fornire informazioni strutturali puntuali ed estremamente approfondite, richiedono lunghe e difficili procedure di preparazione dei campioni. Le tecniche TEM consentono di raggiungere risoluzioni spaziali molto spinte ma permettono di analizzare solo piccole aree. Nel nostro caso le informazioni desunte non sarebbero rappresentative dell'intera superficie del deposito. La metodologia dell'EBSD accoppiata alle osservazioni SEM si rivela essere una soluzione analitica estremamente versatile e vantaggiosa, permettendo di studiare morfologia e struttura dei depositi direttamente sulla superficie elettrodica senza richiedere alcuna preparazione dei campioni. Si evitano così le modificazioni del materiale indotte dalle necessarie manipolazioni richieste nella preparazione dei campioni. La possibilità di sfruttare l'imaging del SEM è di grande aiuto nel chiarire le caratteristiche strutturali dei materiali, consentendo di guidare con precisione le acquisizioni EBSD [88]. L'impiego dell'EBSD per la caratterizzazione di queste superfici rappresenta un'applicazione innovativa della tecnica, in quanto generalmente gli studi EBSD vengono condotti su campioni con superficie planare.

In generale le deposizioni sono state condotte utilizzando membrane di policarbonato con le seguenti caratteristiche nominali: (a) diametro pori $1.0\ \mu\text{m}$, densità superficiale pori 2×10^7 pori cm^{-2} ; (b) diametro pori $0.4\ \mu\text{m}$, densità 1×10^8 pori cm^{-2} ; (c) diametro pori $0.2\ \mu\text{m}$, densità superficiale pori 3×10^8 pori cm^{-2} . Lo spessore di tutte le membrane è pari a $10\ \mu\text{m}$. Le deposizioni di Cu sono state eseguite a temperatura ambiente in un bagno di acido contenente $0.55\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$, $0.88\ \text{M}\ \text{CuSO}_4$, mentre per le deposizioni di Ni è stato utilizzato un bagno di Watt [90, 91] a pH 4 e temperatura di $55\ ^\circ\text{C}$ contenente $1.126\ \text{M}\ \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.185\ \text{M}\ \text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $0.485\ \text{M}\ \text{H}_3\text{BO}_3$. In Fig. 2.4 è riportato schematicamente il sistema adottato per eseguire le elettrodeposizioni. È stata adottata una geometria di cella a 2 elettrodi del tipo catodo sopra anodo usando un grande contro elettrodo con bassa polarizzabilità come pseudo-riferimento. Sollevando il piatto elevatore,

la membrana templante, posta sopra una spugna imbevuta di soluzione elettrolitica, viene premuta contro la superficie dell'elettrodo a disco.

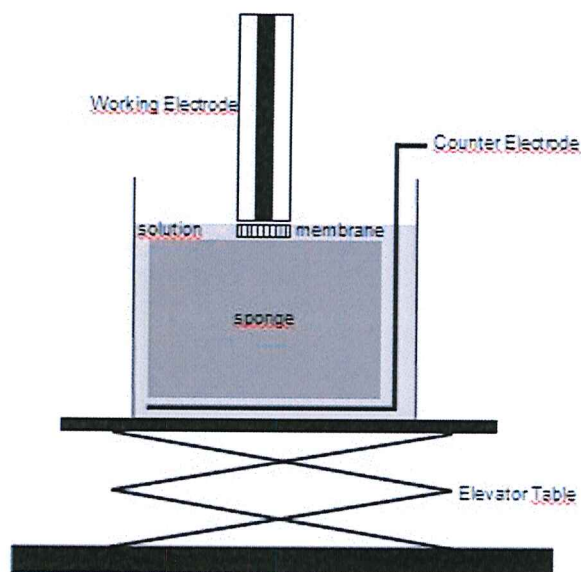


Fig. 2.4. Rappresentazione schematica del sistema impiegato per l'elettrodeposizione.

I potenziali (ΔE) applicati sono stati compresi tra $\Delta E = -0.4$ V e -0.25 V per le deposizioni di Cu, e pari a $\Delta E = -0.7$ per le deposizioni di Ni.

ombreggiature possono verificarsi anche quando le fibre adiacenti schermano parte degli elettroni diffratti, come nel caso riportato in Fig. 2.9. Tuttavia è stato verificato sperimentalmente che una copertura parziale dello schermo al fosforo non compromette la corretta indicizzazione del pattern.

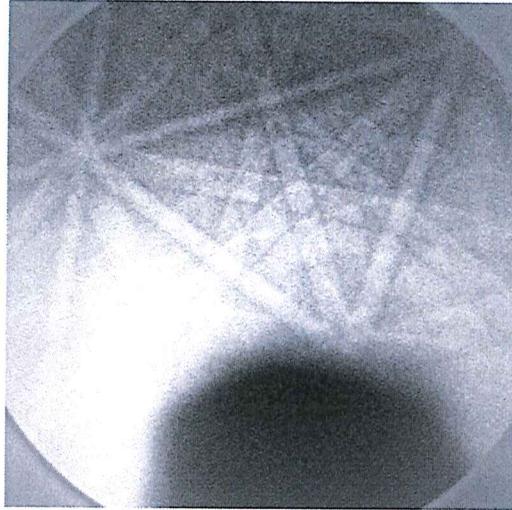


Fig. 2.9. Pattern di diffrazione EBSD acquisito su una nanofibra di Cu depositata in una membrana con diametro dei pori di 0.4 μm in cui si osserva un'ombreggiatura causata da una nanofibra adiacente.

Le analisi EBSD sono state eseguite: a) campionando diversi punti sulla superficie superiore di una medesima nanofibra e confrontando le orientazioni ricavate dai pattern, che nel caso del Cu e del Ni sono definite da tre punti quando vengono rappresentate nei diagrammi di figure polari, oppure b) effettuando analisi OIM (Orientation Imaging Microscopy) sull'area superficiale delle nanofibre, impostando una griglia esagonale di punti con step di 20 nm, sui quali sono state eseguite in maniera automatica le acquisizioni EBSD; si ottiene così una mappa in cui i diversi colori corrispondono a diverse orientazioni cristallografiche.

In Fig. 2.10 sono riportate le immagini di nanofibre di Cu con diametro 0.4 μm che risultano ben allineate e perpendicolari al substrato. La mappa, che deriva da una elaborazione dei pattern EBSD ottenuti sulla superficie superiore di una nanofibra attraverso analisi OIM impiegando una griglia di punti esagonale con step di 20 nm, si presenta di vari colori, indicando una struttura policristallina. I pochi punti bianchi rappresentano punti in cui non si è individuato alcun pattern e pertanto non è stato possibile registrare alcuna orientazione corrispondente. Questo risultato è caratteristico delle nanofibre di queste dimensioni: in alcuni casi sono stati rilevati dei grani dominanti, ma le strutture monocristalline sono state rilevate solo in rarissimi casi.

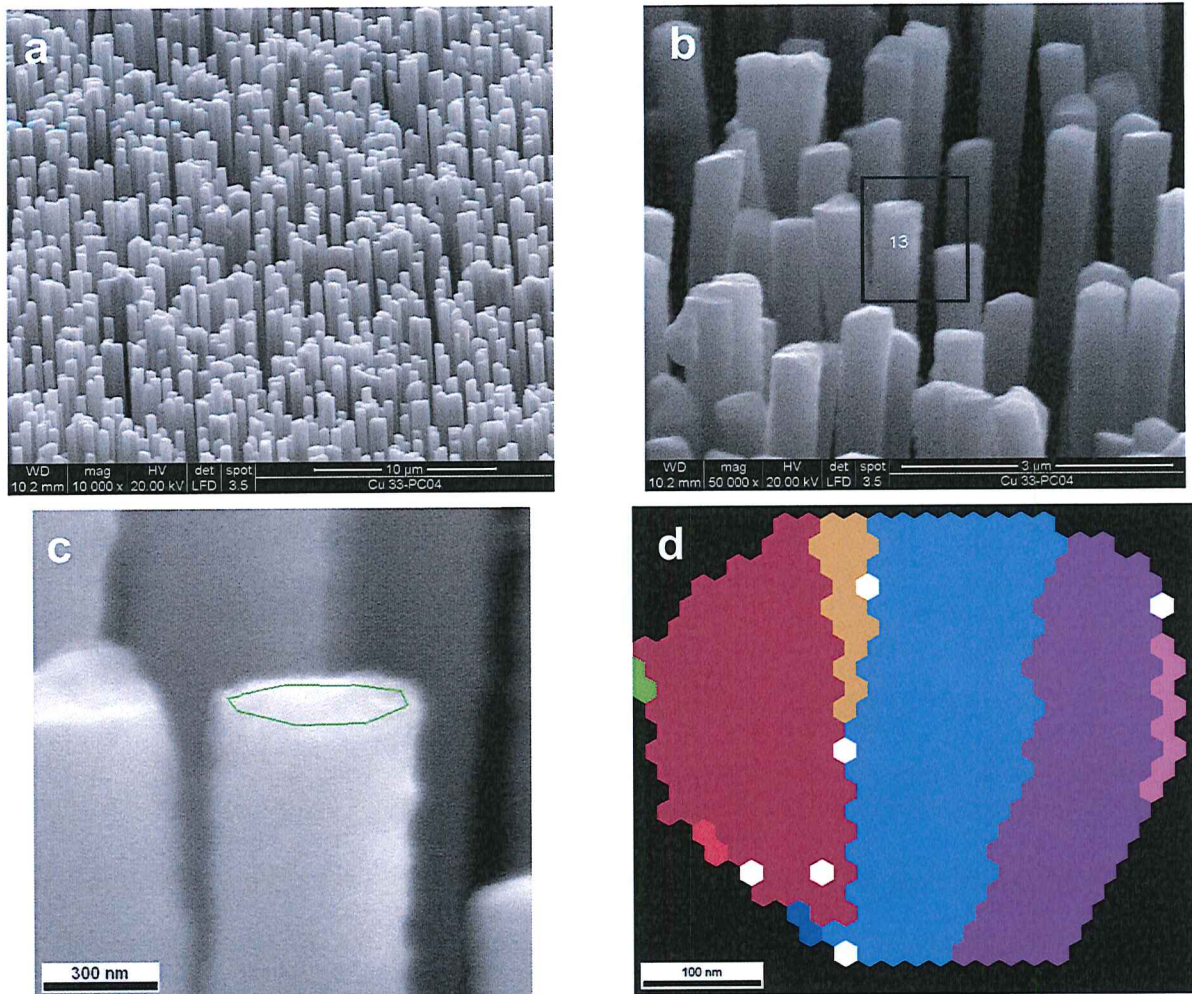


Fig. 2.10: Immagini FEG-ESEM di nanofibre di Cu depositate in una membrana con diametro dei pori di $0.4 \mu\text{m}$, (a) visione d'insieme (b) dettaglio in cui è indicata la nanofibra sulla quale è stata condotta l'analisi OIM. Immagine della nanofibra in cui l'area indagata è racchiusa dalla linea verde (c). La mappa OIM (d) indica aree di colore diverso ciascuna delle quali corrisponde ad un dominio monocristallino della superficie superiore della nanofibra.

In Fig 2.11 sono riportate le indagini morfologiche e strutturali di nanofibre di Cu depositate in membrane con pori di diametro $0.2 \mu\text{m}$: le indagini sulle teste delle nanofibre rilevano nella maggior parte dei casi delle strutture a cristallo singolo. Tutti i 18 punti campionati forniscono pattern corrispondenti alla struttura cubica a facce centrate (*fcc*) caratteristica del Cu; inoltre riportando in un diagramma polare le orientazioni cristalline dei 18 pattern acquisiti, ciascuna delle quali è definita da una terna di punti, tutte le terne risultano sovrapposte (Fig. 2.11c), indicando che l'orientazione cristallina è la stessa in tutti i punti della superficie del materiale investigati. Allo stesso modo, la mappa che si ottiene mediante l'analisi automatica mostra un unico colore per l'intera superficie investigata, indicando anche in questo caso la presenza di un'unica orientazione

cristallina (Fig. 2.11e). Raramente, sono state rilevate due orientazioni cristalline che indicano la presenza di due grani. Questi risultati sono in accordo con i dati di letteratura, che riportano la crescita di fibre a cristallo singolo in membrane di policarbonato nel caso di Cu, Ag e altri metalli basso fondenti come Pb e Bi [85]. Si ritiene che l'uso di bassi potenziali di deposizione favorisca per questi metalli la crescita di nanofibre a cristallo singolo, anche se il meccanismo di crescita non è ancora stato chiarito completamente. Come riportato in letteratura [85, 93] le nanofibre policristalline di metalli nobili presentano dimensioni dei grani cristallini maggiori rispetto alle fibre di Ni e Co. E' noto che nel corso dell'elettrodeposizione si formano nuovi grani quando la dimensione del cluster iniziale supera la dimensione critica N_c , [93], perciò maggiore è N_c e più favorita risulta la crescita di un cristallo singolo a partire da un seme di grano precedentemente nucleato. Questa condizione sembra essere effettivamente soddisfatta nelle elettrodeposizioni dei metalli nobili (Au, Ag e Cu) quando si utilizzano bassi valori di sovratensione, poiché si può dimostrare che $N_c = bsE^2 / (Ze\eta)^2$, dove s è l'area occupata da un atomo sulla superficie del nucleo, E l'energia di bordo, Z il numero atomico, e la carica elementare, η la sovratensione, b una costante di proporzionalità: diminuendo i potenziali di deposizione aumenta il valore di N_c [93].

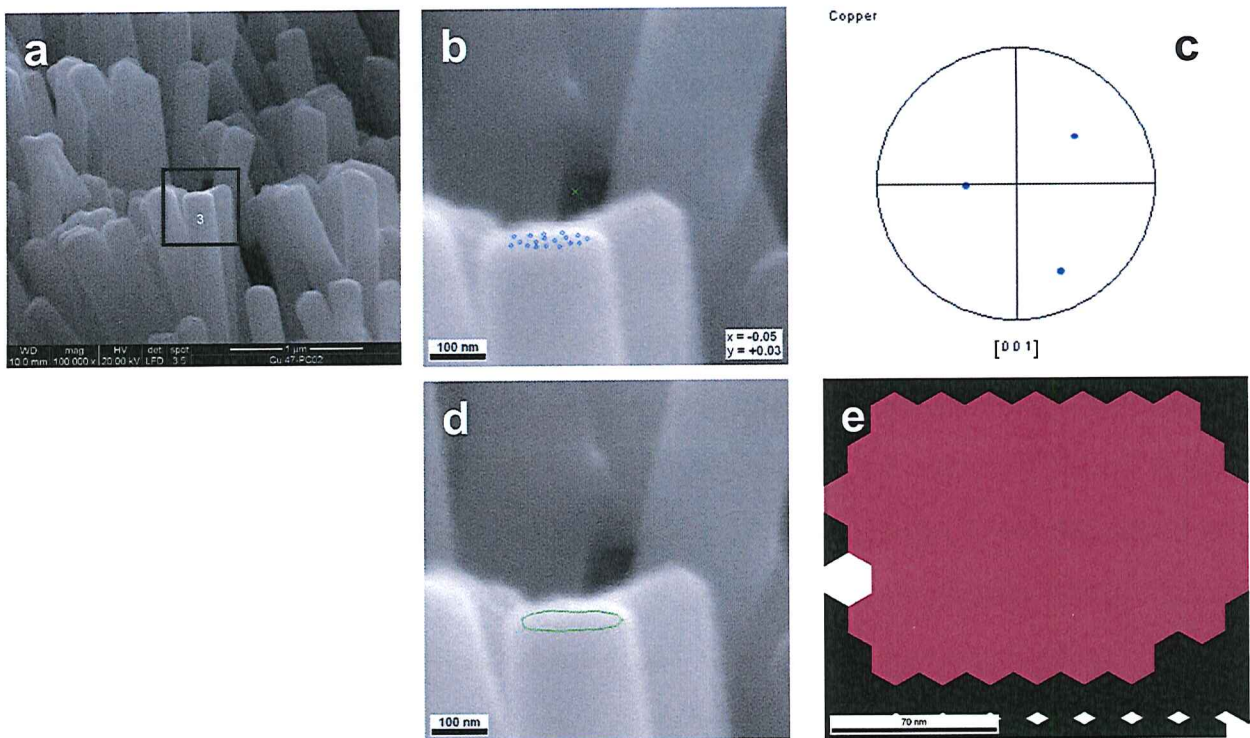


Fig. 2.11. Immagine FEG-ESEM di nanofibre di Cu depositate in una membrana con diametro dei pori di $0.2 \mu\text{m}$. Le indagini EBSD sono state condotte punto per punto sulla testa della nanofibra indicata in (a), sui punti blu indicati in (b). La figura polare in (c) mostra le terne di punti perfettamente sovrapposte che indicano un'orientazione cristallina costante, confermata mediante analisi OIM condotta sull'area della nanofibra racchiusa dalla linea verde (d) e che ha fornito la mappa (e) in cui si osserva un unico colore per l'intera superficie analizzata.

Nel caso delle nanofibre di Ni le osservazioni al SEM mostrano una morfologia analoga alle deposizioni di Cu. Le indagini EBSD condotte sulle teste di nanofibre con diametro $0.4 \mu\text{m}$ mostrano generalmente una struttura policristallina, simile a quella osservata per il Cu in Fig. 2.10. Questo risultato è in accordo con i dati di letteratura, secondo i quali la crescita di cristalli singoli nel caso di metalli altofondenti come Ni e Co è piuttosto improbabile [85]; se si adotta l'usuale procedura che prevede lo sputtering di Pt sul retro della membrana di allumina, le nanofibre di Ni monocristalline si possono ottenere solamente in particolari condizioni che prevedono l'impiego di membrane templanti con dimensioni dei pori molto piccole (50 nm di diametro), elevati potenziali di deposizione e temperatura ambiente [83].

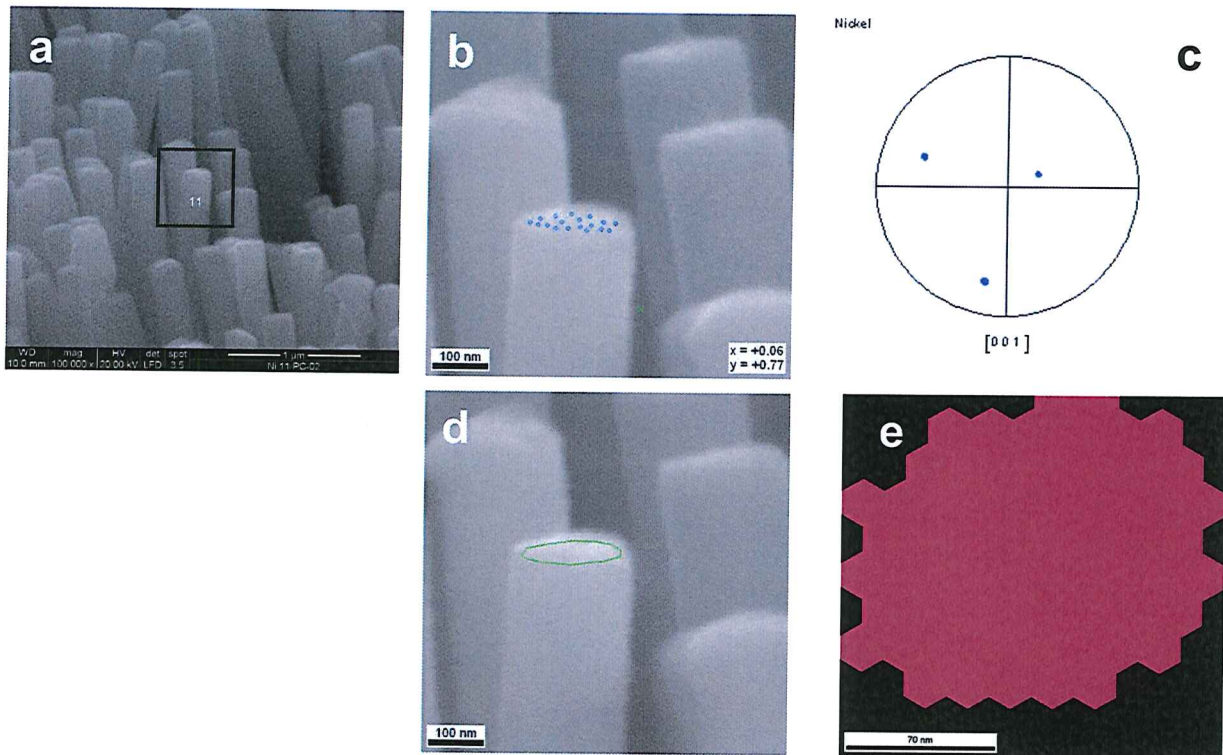


Fig. 2.12. Immagine FEG-ESEM di nanofibre di Ni depositate in una membrana con diametro dei pori di $0.2 \mu\text{m}$. Le indagini EBSD sono state condotte punto per punto sulla testa della nanofibra indicata in (a), sui punti blu indicati in (b). La figura polare in (c) mostra le terne di punti perfettamente sovrapposte che indicano un'orientazione cristallina costante, confermata mediante analisi OIM condotta sull'area della nanofibra racchiusa dalla linea verde (d) e che ha fornito la mappa (e) in cui si osserva un unico colore per l'intera superficie analizzata.

Al contrario, nel nostro caso sono state osservate singole orientazioni cristalline dei depositi ottenuti nelle usuali condizioni di deposizione di Watt, per nanofibre con diametro di $0.2 \mu\text{m}$ come quelle osservate in Fig. 2.12, e per diametri inferiori. Infatti tutti i 18 punti sui quali sono stati acquisiti i pattern EBSD forniscono terne perfettamente coincidenti nel corrispondente diagramma polare (Fig. 2.12c). Questo risultato è stato confermato anche da una analisi automatica che ha fornito una mappa monocroma per l'intera superficie analizzata, indicando un'orientazione cristallina costante (Fig. 2.12e). La capacità della metodologia proposta di fornire strutture di Ni a cristallo singolo in condizioni che normalmente non portano a questo risultato [83] può dipendere dall'uso di un substrato di Ni in grado di imporre, sin dall'inizio, la crescita secondo poche orientazioni del Ni e la prevalenza di grani con bassa energia di superficie [93, 94].

L'impiego della tecnica EBSD ha consentito di studiare con un'ottima risoluzione spaziale ($\sim 20 \text{ nm}$), superfici nanostrutturate di metalli, ottenute per deposizione elettrochimica diretta su superfici elettrodiche. Le acquisizioni EBSD hanno permesso di caratterizzare la struttura dei depositi senza

richiedere alcuna preparazione preliminare dei campioni e, soprattutto, di evidenziare caratteristiche peculiari dei depositi non rilevabili con tecniche di indagine convenzionali (XRD e TEM).

2.3 Identificazione della fase di nanofibre di ZnO per applicazioni fotoelettrochimiche

Un'ulteriore applicazione della tecnica di diffrazione degli elettroni retrodiffusi EBSD nel campo della scienza dei materiali ha permesso l'identificazione della fase cristallina di depositi nanostrutturati di ZnO. ZnO è un semiconduttore con diverse applicazioni nel settore fotovoltaico, in sensoristica, in fotocatalisi, in energetica, in ottica e nelle celle fotoelettrochimiche. Viene inoltre considerato un sostituto adatto per il TiO₂ per la sua maggiore mobilità elettronica, la facilità di cristallizzazione e la possibilità di crescita anisotropa.

E' noto che ZnO può essere preparato secondo diverse morfologie; ad esempio, i depositi nanostrutturati ed in particolare le nanofibre 1D sono ritenute interessanti per applicazioni fotoelettrochimiche. Poiché il limite nelle prestazioni fotoelettrochimiche delle nanostrutture lineari può derivare dalla piccola area specifica delle strutture 1D rispetto ad altre morfologie, è stata sviluppata una strategia di sintesi innovativa per la crescita di nanofibre di ZnO su ensemble di nanofibre d'oro che ha consentito di ottenere nanostrutture gerarchicamente ramificate ZnO-Au con un'elevata area superficiale [95].

Vengono di seguito presentate le analisi morfologiche e strutturali condotte impiegando le tecniche di microscopia SEM e la tecnica EBSD per la caratterizzazione di alcuni depositi ottenuti mediante sintesi elettrochimica di nanofibre di ZnO su substrati di ITO (Indium-Tin-Oxide) planari e su ensemble di nanofibre d'oro. Un problema incontrato nella caratterizzazione di questi materiali così piccoli e complessi consiste nella determinazione della struttura cristallina delle singole nanostrutture dei depositi. In questo caso infatti le tecniche convenzionali di diffrattometria di raggi X non sono applicabili poiché il materiale a disposizione non è sufficiente per poter effettuare l'analisi.

Prima di procedere con le acquisizioni EBSD i depositi sono stati osservati al microscopio elettronico per identificarne la morfologia (Figg. 2.13, 2.14). Queste osservazioni hanno permesso di correlare la morfologia dei depositi ottenuti (diametro, lunghezza fibre, densità, disposizione reciproca) con le condizioni di deposizione adottate (tipo di substrato, potenziali impiegati) ecc.

Queste informazioni sono essenziali nell'individuazione delle condizioni di sintesi ottimali per la realizzazione di materiali con le caratteristiche desiderate.

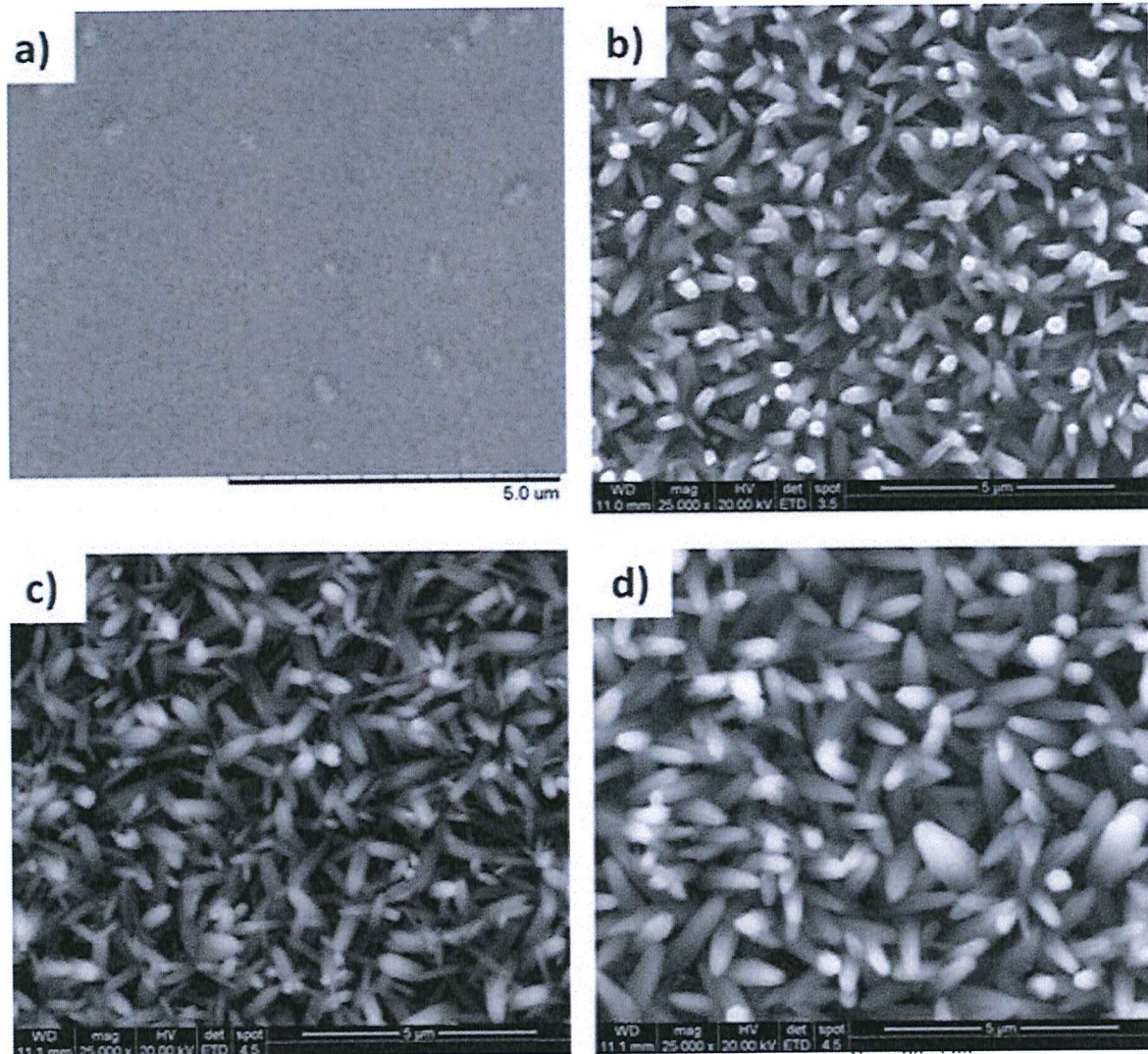


Fig. 2.13. Immagini FEG-ESEM degli elettrodi di ITO dopo elettrodeposizione di ZnO della durata di 30 min: usando: un potenziale di deposizione di -0.550 V in assenza (a) e in presenza di ossigeno disciolto (b); un potenziale di deposizione di -0.700 V in assenza (c) e in presenza di ossigeno disciolto (d).

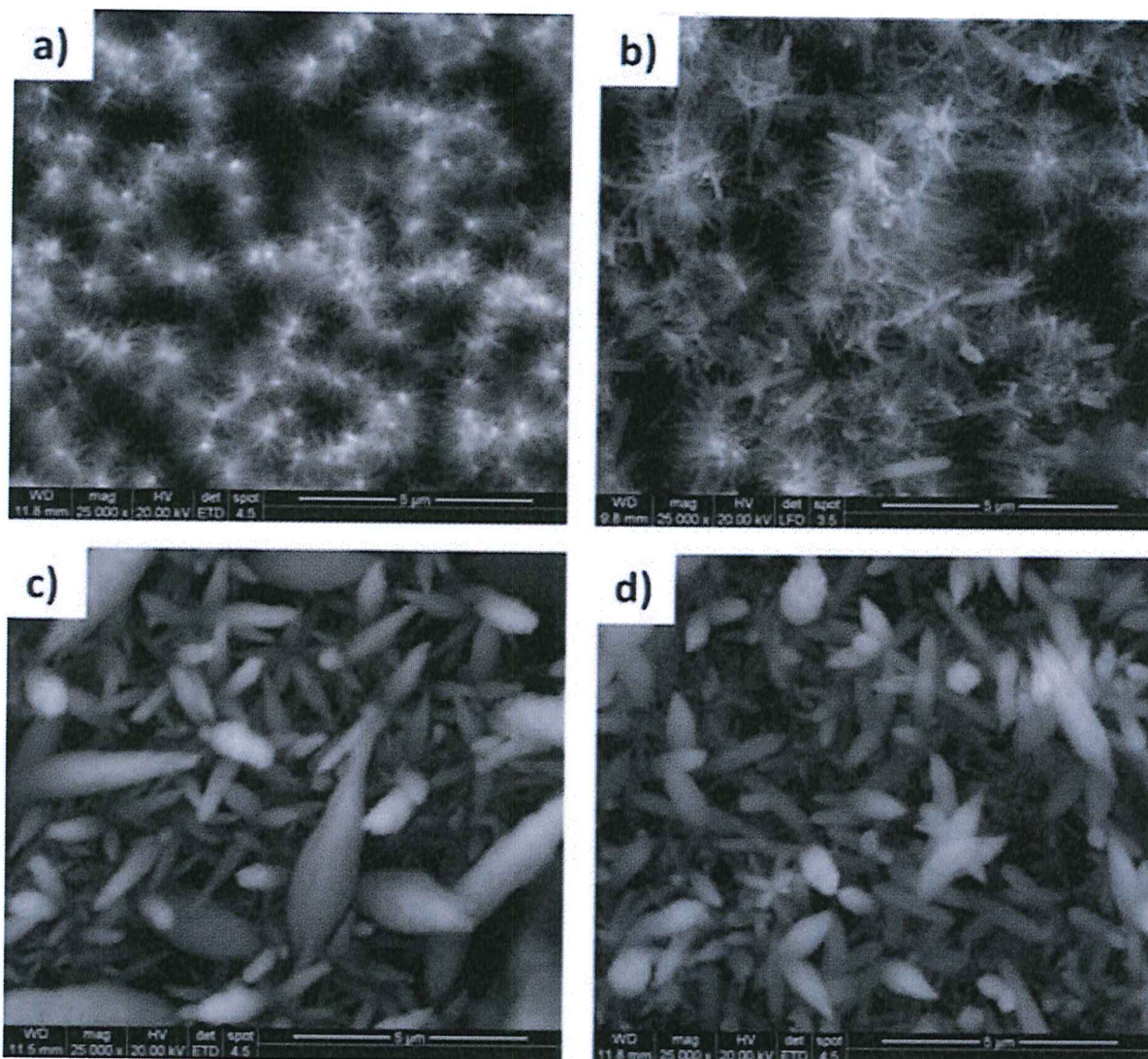


Fig. 2.14. Immagini FEG-ESEM degli elettrodi di 3D-NEE (3D-Nano Electrode Ensemble) dopo elettrodeposizione di ZnO della durata di 30 min: usando un potenziale di deposizione di -0.550 V in assenza (a) e in presenza di ossigeno disciolto (b); un potenziale di deposizione di -0.700 V in assenza (c) e in presenza di ossigeno disciolto (d).

Le acquisizioni EBSD per l'identificazione della fase cristallina delle nanofibre di ZnO sono state condotte su due campioni: un deposito di fibre di ZnO cresciute su substrato planare di ITO, e un deposito di fibre di Zn cresciute su nanofibre d'Au. L'applicazione di questa tecnica alla caratterizzazione di nanostrutture non è ancora molto diffusa, anche se è già stata dimostrata la sua capacità di identificare la fase di particelle cristalline submicrometriche [50, 51, 89, 96, 97].

Le nostre indagini hanno permesso di acquisire pattern di diffrazione EBSD sia sulle nanofibre di ossido di ZnO cresciute su substrato di ITO, con diametro delle fibre compreso tra 200 e 300 nm,

sia sulle nanofibre di ZnO cresciute su nanofibre d'oro con diametro di circa 60-70 nm (Figg. 2.15, 2.16).

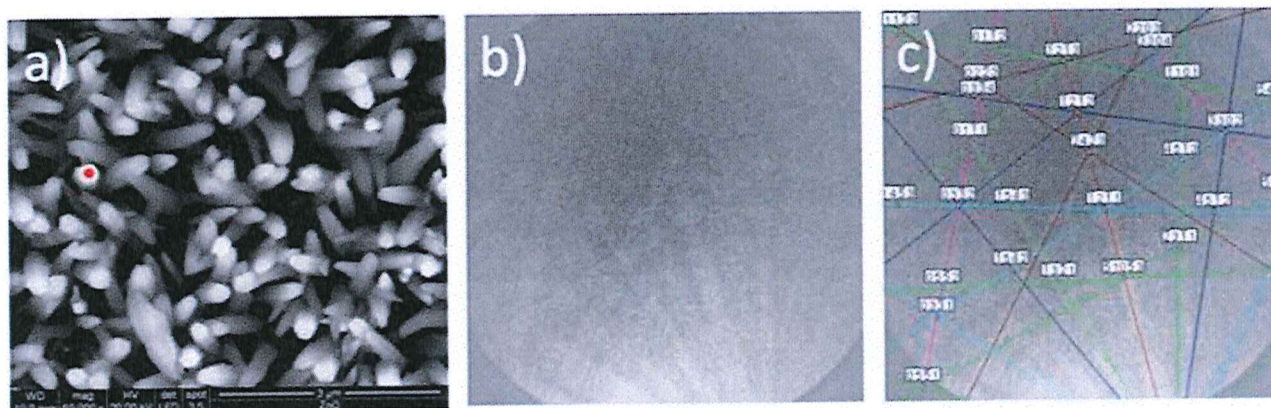


Fig. 2.15. Immagine FEG-ESEM dell'elettrodo di ITO dopo elettrodeposizione di ZnO della durata di 30 min: usando un potenziale di deposizione di -0.550 V in presenza di ossigeno disciolto (a), in cui è indicata la nanofibra sulla quale è stato acquisito il pattern (b) che è stato correttamente indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la struttura esagonale tipo wurtzite.

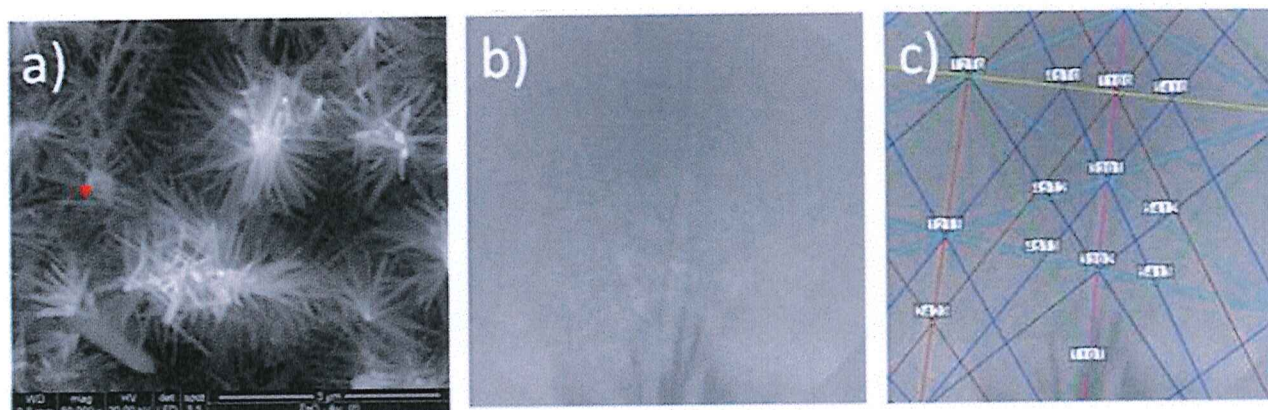


Fig. 2.16. Immagine FEG-ESEM di un elettrodo 3D-NEE dopo elettrodeposizione di ZnO della durata di 30 min: usando un potenziale di deposizione di -0.550 V in presenza di ossigeno disciolto (a), in cui è indicata la nanofibra sulla quale è stato acquisito il pattern (b) che è stato correttamente indicizzato utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la struttura esagonale tipo wurtzite.

Poiché i materiali da analizzare non erano planari, per evitare che estese ombreggiature provocate da fibre adiacenti potessero precludere l'acquisizione di pattern indicizzabili, le misure EBSD sono state eseguite campionando le parti più sporgenti delle fibre. Un confronto dei pattern acquisiti sui due depositi con quelli di riferimento ha portato alla identificazione della struttura esagonale tipo wurtzite per entrambi i depositi esaminati.

La tecnica EBSD, grazie alla sua capacità di fornire informazioni cristallografiche con elevate risoluzioni spaziali anche su superfici complesse, si è rivelata un valido strumento che ha permesso di superare le difficoltà legate alla particolare struttura di questo materiale.

2.4 Caratterizzazione morfologica e strutturale di film sottili di TiO₂ sintetizzati via MOCVD

Le nanotecnologie appaiono promettenti per applicazioni innovative in molti settori avanzati, quali quello dell'ottica, della sensoristica, dell'energetica e della catalisi. In quest'ambito, come conseguenza dell'ampia varietà di proprietà fisiche e chimiche degli ossidi metallici [98-101], i film di ossidi nanostrutturati occupano un ruolo di primaria importanza. Essi infatti oltre ad essere molto stabili e relativamente semplici da preparare, sono estesamente utilizzati in numerose ed importanti applicazioni tecnologiche: dielettrici, sensori, fibre ottiche, coating per materiali da impiegare in condizioni aggressive (protettivi decorativi, lubrificanti e/o resistenti alla corrosione e all'usura), catalizzatori, etc.

Le metodologie di sintesi degli ossidi metallici ad uno o più componenti sono molteplici: dall'ossidazione diretta del metallo all'impregnazione, dalla precipitazione e coprecipitazione alle tecniche *sol-gel*, PVD (Physical Vapor Deposition) e CVD (Chemical Vapor Deposition). La tecnica MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [102, 103] è un'applicazione del processo CVD e consiste nella deposizione di strati sottili di vario tipo (metallici, ossidi, nitrucci, carburi, etc.) in forma di cristallo singolo, strato policristallino o film amorfo [104], su substrati di varia natura (quali silice, leghe metalliche, materiali ceramici e refrattari, fibre di carbonio, vetri, etc.) sfruttando la decomposizione termica da fase vapore di precursori metallorganici volatili [105, 106]. Essa può, quindi, essere considerata un caso particolare del più generale processo CVD nel quale il precursore non è un composto organometallico, ma solitamente un alogenuro metallico. Si tratta di una tecnica particolarmente versatile grazie all'elevato numero di parametri sia chimici (natura dei precursori, ambiente di reazione) sia di processo, che possono essere variati e che consentono di modificare in modo mirato la composizione, la morfologia, nonché la struttura dei materiali in funzione delle applicazioni a cui essi sono destinati. I processi di rivestimento di un materiale portano alla formazione di un nuovo strato superficiale con caratteristiche meccaniche, elettriche, termiche, ottiche e di resistenza alla corrosione differenti da quelle dei substrati su cui viene effettuato il rivestimento.

E' stata sperimentata con successo la possibilità di acquisire ed indicizzare pattern EBSD su depositi di TiO₂ di diverso spessore, realizzati tramite MOCVD. I campioni utilizzati per questa

verifica sono stati ottenuti come depositi preliminari, prima di essere impiegati nel rivestimento di una rete di acciaio con maglia di 30 μm da impiegare come materiale fotocatalitico filtrante in un impianto di depurazione di acque reflue (Fig. 2.17). Tale rete ha l'enorme vantaggio di fungere da supporto per il catalizzatore, evitando quindi tutti i problemi connessi con il recupero delle polveri di catalizzatore in sospensione.

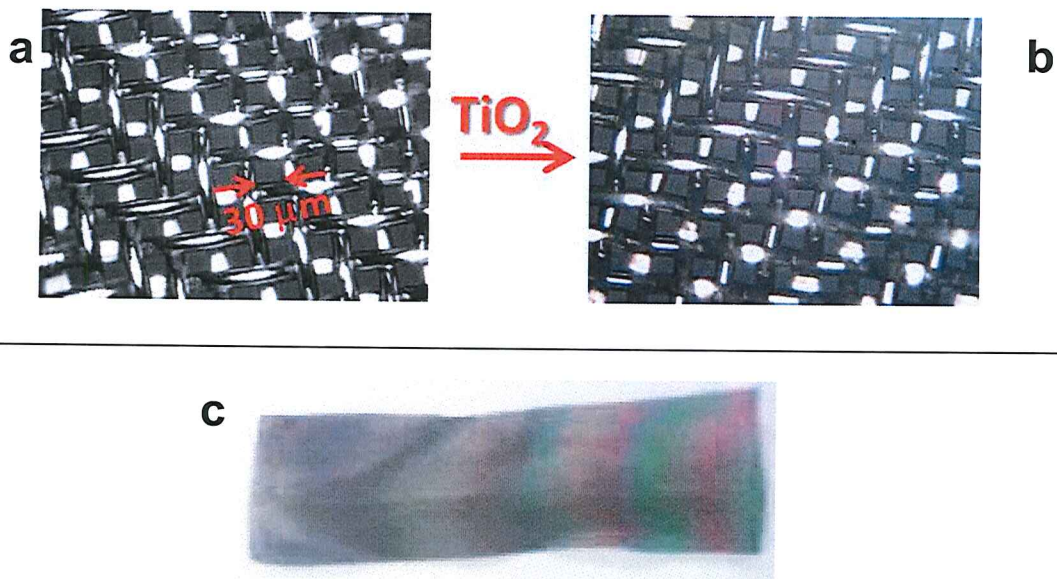


Fig. 2.17. Immagine al microscopio ottico 200x della rete prima (a) e dopo (b) la deposizione del semiconduttore. La deposizione di TiO_2 non altera la morfologia della fibra e il deposito appare omogeneo e ben adeso. Immagine della rete con deposito di TiO_2 in cui si osservano le frange di interferenza determinate da spessori diversi del deposito (c).

A tale scopo sono stati analizzati due campioni, denominati TiO_2 -180 e TiO_2 -700, preparati utilizzando un reattore automatizzato, costruito come prototipo industriale, e adottando le condizioni di deposizione riportate in Tabella 2.1. Le due deposizioni hanno avuto durata diversa.

Tabella 2.1. Condizioni di deposizione MOCVD

Precursore	Ti(ⁱ OPr) ₄
Temperatura	400°C
Pressione	50 Pa
Gas carrier	N ₂
Flusso carrier	50 sccm
Substrato	Vetro Soda-Lime

I due depositi sono stati realizzati su vetro e risultano costituiti da TiO₂ policristallino in fase anatasio, identificata mediante diffrazione di raggi X. La dimensione media dei cristalliti, calcolata mediante la formula di Scherrer sul picco dei diffrattogrammi relativo al piano (101), risulta essere di 47 nm per entrambi i campioni. I due film presentano spessore diverso, come conseguenza dei diversi tempi di deposizione utilizzati. Le misure degli spessori ottenute al profilometro hanno fornito valori di 170 ± 10 nm e 620 ± 30 nm, rispettivamente (Fig. 2.18).

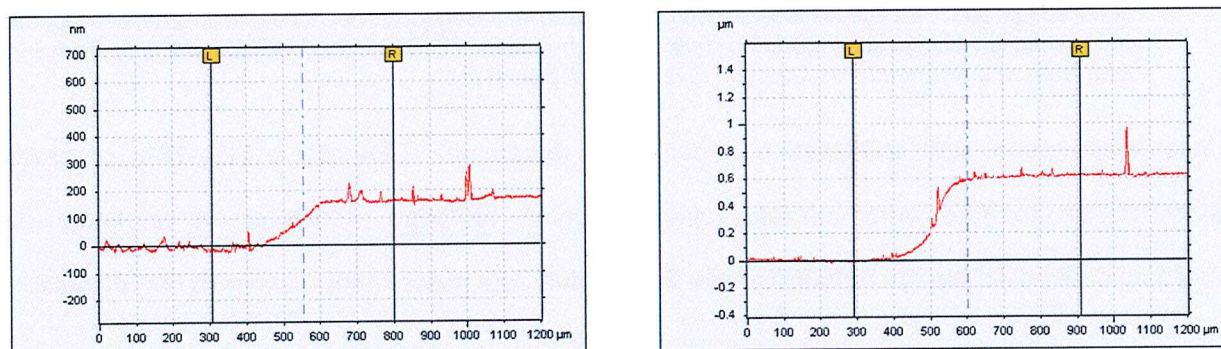


Fig. 2.18. Misure dello spessore dei depositi effettuate con il profilometro KLA Tencor Alpha-Step IQ: (a) deposito con spessore 170 ± 10 nm, (b) deposito con spessore di 620 ± 30 nm.

Prima di procedere con le acquisizioni EBSD entrambi i campioni sono stati osservati al microscopio elettronico per caratterizzare la morfologia delle superfici. Per entrambi i campioni la superficie del substrato risulta ricoperta in maniera omogenea da un deposito di TiO₂

nanocristallino che presenta grani maggiormente sviluppati nel campione con spessore del film maggiore (Figg. 2.19a,b 2.20a,b).

Sulla superficie di entrambi i depositi è stato possibile acquisire pattern di diffrazione EBSD che da un confronto con i pattern calcolati per la fase anatasio del database AMCS [107], risultano tutti correttamente indicizzati (Figg. 2.19c,d 2.20c,d). L'EBSA può essere pertanto impiegato per la caratterizzazione di materiali cristallini su film sottili, e l'identificazione della fase cristallina mediante questa tecnica presenta il vantaggio di essere molto più veloce rispetto alle misure di diffrazione di raggi X, generalmente utilizzate per la caratterizzazione di questo tipo di campioni. La qualità dei pattern acquisiti, impiegando le medesime condizioni strumentali, è migliore per il film di spessore maggiore. In tale film l'indagine SEM ha mostrato la presenza in superficie di grani di dimensione maggiore rispetto all'altro campione. Presumibilmente la dimensione maggiore dei cristalliti campionati nel campione con spessore maggiore genera segnali di diffrazione più intensi, determinando bande di Kikuchi con un maggior rapporto segnale/rumore sullo schermo al fosforo (bande maggiormente contrastate). Parimenti, la minor qualità dei pattern di diffrazione acquisiti sul film di minor spessore può essere messa in relazione con le minori dimensioni dei cristalliti campionati. Verosimilmente, il fascio primario investe un volume di campione maggiore delle dimensioni del cristallita su cui si effettua l'acquisizione: per tale motivo, oltre agli elettroni retrodiffusi generati per interazione con i piani di detto cristallita, sono prodotti anche elettroni dovuti all'interazione del fascio primario con alcuni cristalliti circostanti, con conseguente diminuzione del rapporto segnale-rumore nel pattern di diffrazione risultante.

Nei due campioni le dimensioni medie dei cristalliti stimate dai dati XRD risultano le stesse: tenendo però conto che questo dato corrisponde al valore medio dei cristalliti calcolato sull'intero spessore del film, ovvero mediando le dimensioni di tutti i cristalliti che lo compongono, tale misura non permette di fare alcuna ipotesi riguardo alla distribuzione delle dimensioni dei cristalliti all'interno del deposito. Tuttavia, grazie alle osservazioni morfologiche delle superfici mediante FEG-SEM e alla valutazione della qualità dei pattern EBSD, è verosimile ipotizzare la presenza di cristalliti di dimensioni maggiori sulla superficie del deposito a spessore maggiore, confermando quanto riportato in letteratura per depositi di TiO_2 ottenuti mediante MOCVD, secondo cui le

dimensioni dei cristalliti aumentano parallelamente alla rugosità superficiale dei depositi per spessori superiori a 600 nm [108].

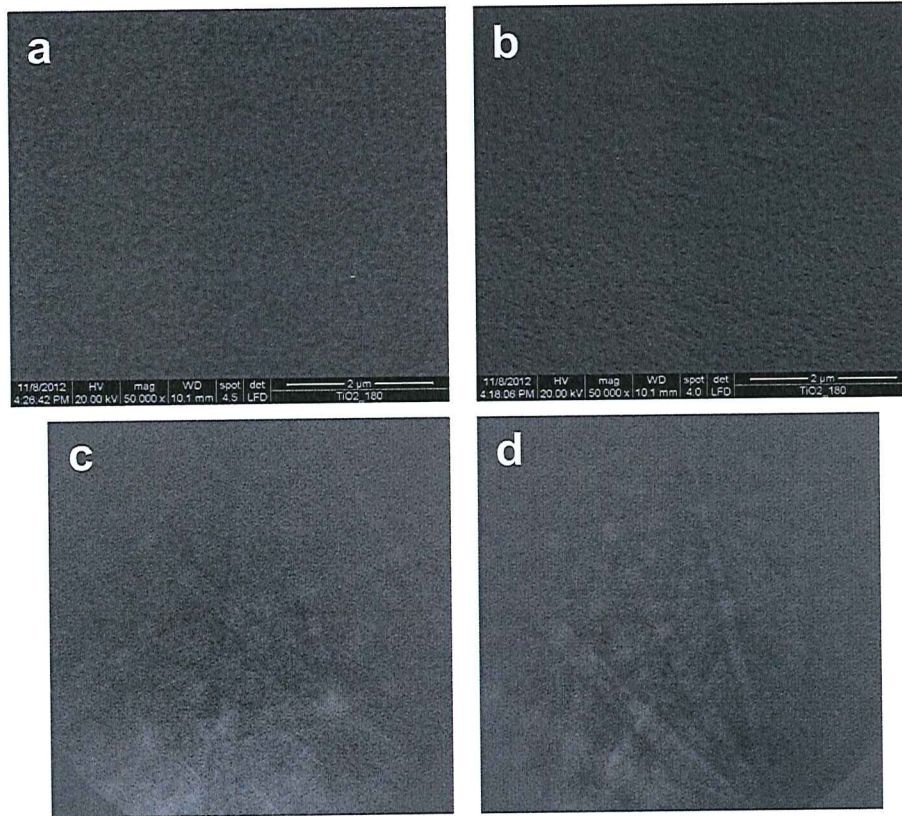


Fig. 2.19. Immagini FEG-ESEM della superficie del deposito di TiO_2 di spessore 170 nm riprese sul campione in posizione orizzontale (a) e inclinato di 70° rispetto all'orizzontale (b). I pattern EBSD (c,d) sono stati acquisiti su due punti della superficie e risultano indicizzati correttamente utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase anatasio.

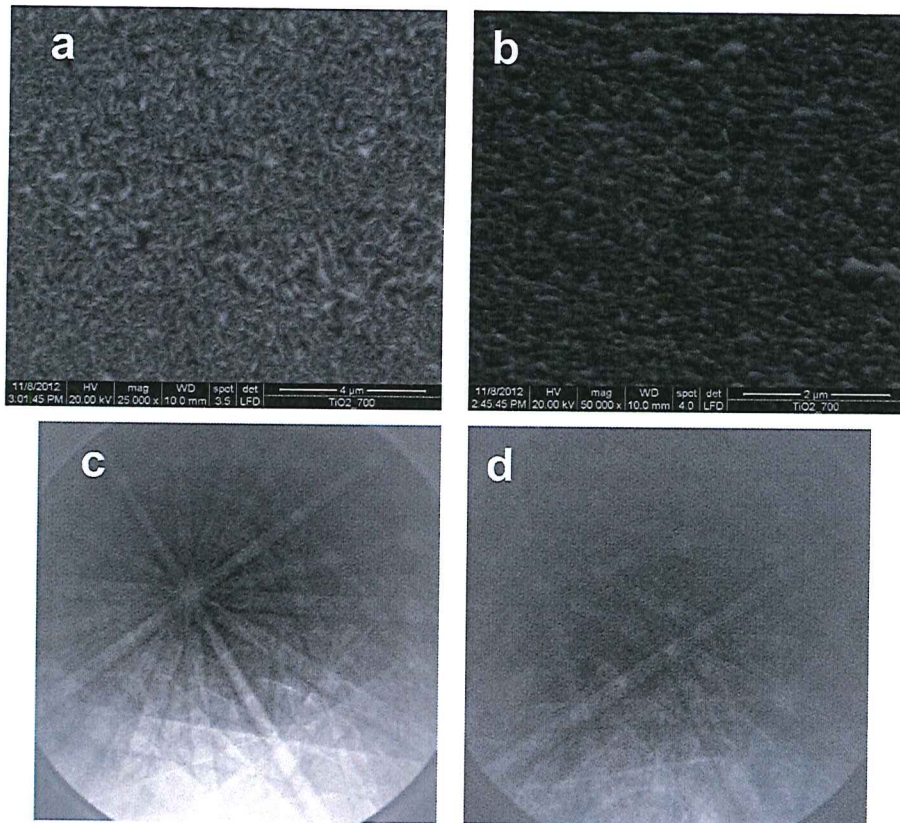


Fig. 2.20. Immagini FEG-ESEM della superficie del deposito di TiO_2 di spessore 620 nm riprese sul campione in posizione orizzontale (a) e inclinato di 70° rispetto all'orizzontale (b). I pattern EBSD (c,d) sono stati acquisiti su due punti della superficie e risultano indicizzati correttamente utilizzando il pattern di riferimento calcolato per la fase anatasio.

In questo caso l'analisi EBSD accoppiata allo studio morfologico al SEM si è rivelata un ottimo supporto alle tecniche convenzionali impiegate per lo studio di questo tipo di campioni, consentendo di effettuare alcune considerazioni sulla possibile distribuzione delle dimensioni dei cristalliti nei depositi, altrimenti difficilmente ipotizzabile.

2.5 Caratterizzazione di nanofibre di TiO₂ per applicazioni foto elettrochimiche ottenute mediante sintesi *sol-gel* templata

Il processo *sol-gel* consente la preparazione di prodotti sia amorfi che policristallini [109], in condizioni operative relativamente blande. Le sue applicazioni sono numerose e riguardano principalmente la sintesi di strati sottili di ossidi per la catalisi, sensoristica, ottica ed optoelettronica. I precursori utilizzati in questa tecnica sono sostanze liquide con una certa reattività e vengono convertiti al prodotto finale con mezzi chimici e termici. Il processo passa attraverso vari stadi: in un primo momento si ottiene una sospensione o soluzione colloidale del precursore (*sol*), che poi passa ad una fase gelatinosa (*gel*), alla quale segue l'essiccazione che conduce allo stato finale di solido. Le temperature di lavoro sono moderate rispetto alle temperature di processo dei vetri o dei materiali ceramici, per cui si può avere un controllo molto preciso sulla struttura e sulla composizione a livello molecolare del deposito. Tuttavia vi sono problemi nel controllo degli stadi finali del processo, soprattutto per quanto riguarda il ritiro, il cracking e l'omogeneità del film finale. Inoltre il costo dei materiali precursori è ancora alto, sebbene se ne possa prevedere una diminuzione con il miglioramento e lo sviluppo delle applicazioni [110].

In questo contesto la tecnica EBSD è stata impiegata, assieme ad altre tecniche analitiche quali la microscopia elettronica a scansione, la diffrazione di raggi X, e la spettroscopia Raman, per la caratterizzazione morfologica e strutturale di nanofibre di TiO₂ ottenute mediante deposizione *sol-gel* in membrane templanti di policarbonato. Per la sintesi delle nanofibre è stata impiegata una sospensione con la seguente composizione molare: titanio tetraisoprosossido 1 / H₂O 3 / acetilacetone 1 / alcol etilico 20. La sospensione ottenuta è stata pompata attraverso i pori di una membrana di policarbonato, utilizzando una siringa. Successivamente la membrana è stata immersa per 20 minuti nella sospensione, ed essiccata in stufa a 100 °C per tre ore. Per liberare le fibre di TiO₂ la membrana di policarbonato è stata rimossa mediante etching chimico immergendola per un'ora in CH₂Cl₂. Le nanofibre di TiO₂ sono state infine calcinate a 500 °C con un flusso d'aria per ulteriori tre ore.

L'osservazione del campione al SEM ha permesso di caratterizzare le fibre di TiO_2 : il loro diametro è pari a circa 200 nm, e risultano disposte in maniera disordinata su frammenti di TiO_2 massivo di dimensioni medie pari a $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ (Fig. 2.21).

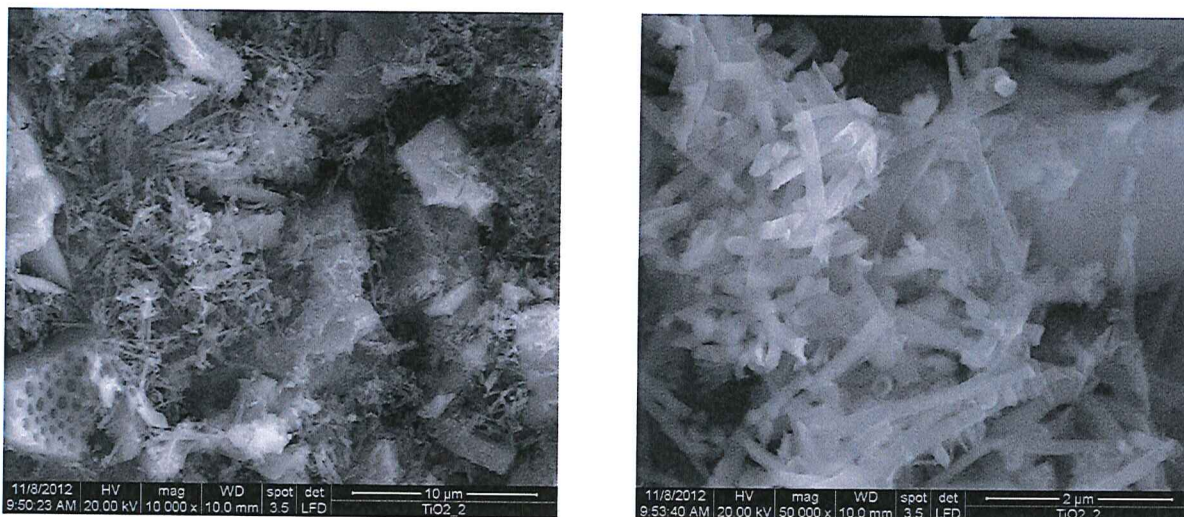


Fig. 2.21. Immagini FEG-ESEM a diversi ingrandimenti delle fibre di TiO_2 ottenute per deposizione sol-gel in membrane con diametro dei pori di 200 nm. Oltre alle nanofibre si osservano dei frammenti di TiO_2 massivo.

La distribuzione estremamente disordinata delle fibre del campione non ha consentito, se non in pochi casi, la loro campionatura mediante analisi EBSD. In genere si ottengono ombre sullo schermo al fosforo, dovute a fibre o materiale massivo adiacenti al punto di acquisizione. Le acquisizioni EBSD non hanno portato alla registrazione di alcun pattern di diffrazione utile per l'identificazione della fase cristallina, mentre sia le misure di diffrazione dei raggi X, e di μRaman identificano la fase anatasio.

I dati XRD inoltre quantificano la dimensione media dei cristalliti di anatasio pari a 17 nm. Questo risultato permette di chiarire i motivi per cui mediante analisi EBSD non è stato possibile acquisire alcun pattern di diffrazione. I cristalliti di anatasio che compongono il campione investigato hanno dimensione media minore della risoluzione spaziale che la tecnica riesce a raggiungere, stimata di 20 nm nelle condizioni ottimali. Infatti, per poter ottenere un pattern di diffrazione il fascio primario di elettroni deve, idealmente, interagire con un singolo cristallita. Nel caso di cristalliti così piccoli, il volume di interazione del fascio elettronico investe più cristalliti, ciascuno con una propria orientazione. Gli elettroni retrodiffusi subiscono perciò fenomeni di diffrazione da più cristalliti e

sullo schermo al fosforo si sommano tutti i loro effetti di diffrazione precludendo l'acquisizione di un pattern ben definito.

La tecnica XRD è stata eseguita sulle polveri e nonostante presenti lo svantaggio di richiedere un tempo piuttosto lungo per eseguire la scansione, ha comunque consentito di identificare la fase e di ricavare la dimensione media dei cristalliti. Il dato calcolato, come già sottolineato in precedenza, si riferisce però al valore medio dei cristalliti. In questa particolare applicazione la dimensione calcolata è la media tra i cristalliti delle fibre e del campione massivo, che potrebbero dunque presentare dimensioni tra loro piuttosto diverse.

CAPITOLO 3. La diffrazione degli elettroni retrodiffusi (EBSD)

La diffrazione degli elettroni retrodiffusi (EBSD) è una tecnica praticabile con un SEM che consente di ottenere informazioni microstrutturali e cristallografiche da materiali cristallini quali metalli, minerali, semiconduttori e ceramiche, cioè la maggior parte dei materiali inorganici. Essa consente di determinare le dimensioni e l'orientazione dei grani, le caratteristiche dei bordi di grano, la tessitura del materiale e di identificare e discriminare le fasi cristalline.

Si tratta di una tecnica estremamente versatile poiché è in grado di analizzare sia campioni delle dimensioni dell'ordine del centimetro con grani dell'ordine del millimetro, sia campioni micrometrici contenenti nanograni [5].

La caratteristica più interessante di questa tecnica è la capacità di eseguire rapidamente analisi diffrattometriche - che forniscono dati cristallografici con una risoluzione spaziale inferiore al micron - combinate con le capacità di imaging del SEM e con la possibilità di eseguire in contemporanea un'analisi chimica mediante spettroscopia in dispersione di energia o di lunghezza d'onda (EDS o WDS) [68]. La nuova generazione di SEM con sorgente ad emissione di campo (FEG-SEM) raggiunge risoluzioni spaziali di 20 nm che sono di molto superiori rispetto ai sistemi tradizionali con sorgente termoionica che ormai si avvicinano a quelle raggiungibili al microscopio elettronico in trasmissione TEM.

La tecnica EBSD si pone quindi come valida alternativa alle tradizionali tecniche attualmente impiegate per l'analisi cristallografica, consentendo l'identificazione e la misura assoluta dell'orientazione cristallografica misurata punto per punto, la mappatura dell'orientazione cristallografica area per area, la discriminazione e l'identificazione di fasi mineralogiche. I vantaggi offerti sono notevoli: la preparazione del campione è relativamente semplice, la risoluzione spaziale è ottima, è possibile rappresentare la tessitura del materiale e le caratteristiche dei bordi dei grani visivamente e quantitativamente attraverso mappe di orientazioni, l'acquisizione dei dati è veloce ed i costi sono inferiori rispetto ad altri tipi di strumentazione come ad esempio le tecniche TEM.

Grazie a tali caratteristiche l'EBSD risulta di estrema utilità nella risoluzione delle problematiche che si riscontrano nel settore della scienza dei materiali. In Metallurgia la tecnica è già ampiamente impiegata principalmente per la caratterizzazione della microtessitura e microstruttura di metalli e leghe, mentre in Geologia è utilizzata per lo studio di rocce e minerali, per l'identificazione e discriminazione di fasi cristalline e per la mappatura di campioni polifasici [111].

3.1 EBSD: aspetti teorici

Per eseguire le analisi EBSD un fascio di elettroni viene diretto su un punto di interesse sulla superficie di un campione cristallino, inclinato in modo che la superficie del fascio incidente formi un angolo di circa 20° con la superficie del campione. Quando il fascio elettronico colpisce il campione alcuni elettroni vengono diffratti e possono essere visualizzati su uno schermo al fosforo, che converte gli elettroni in luce, come una serie di bande luminose dette bande di Kikuchi (dal nome del fisico che per primo osservò la formazione di queste bande nel 1928) [112]. La disposizione delle bande di Kikuchi è caratteristica della struttura e dell'orientazione cristallina del volume di campione in cui gli elettroni hanno subito la diffrazione (Fig 3.1).

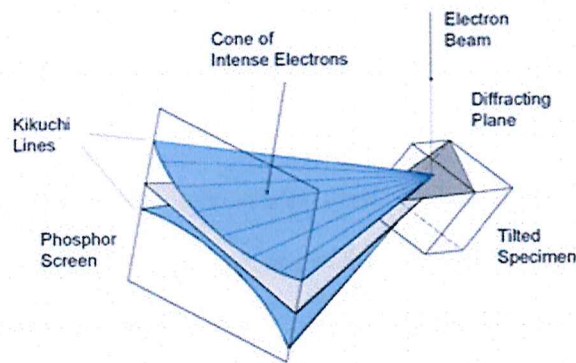


Fig. 3.1. Rappresentazione schematica dei coni di diffrazione, che si generano a seguito della diffrazione degli elettroni del fascio primario da parte di un piano del reticolo di un campione cristallino [68].

Il setup strumentale necessario per condurre analisi EBSD consiste in un SEM in cui sia installato il rivelatore per analisi EBSD che si compone essenzialmente di uno schermo al fosforo e di una camera digitale per la registrazione dei pattern di diffrazione (Fig. 3.2).

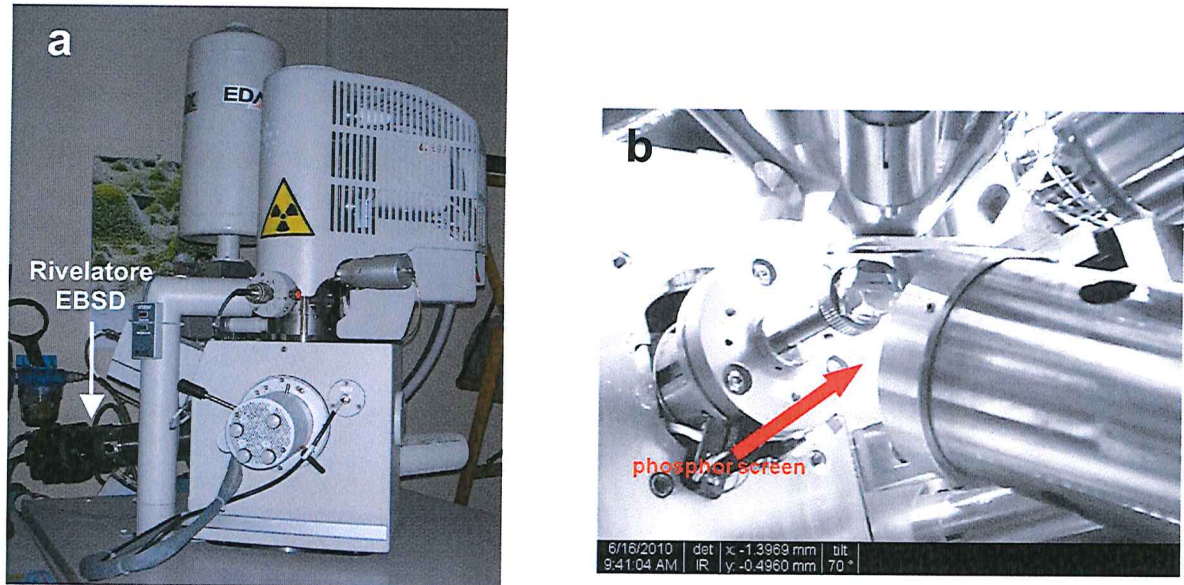


Fig. 3.2. *Setup strumentale: (a) FEG-ESEM in cui è installato il sistema EBSD costituito da una camera digitale con schermo al fosforo; (b) interno della camera SEM con il campione inclinato di 70° rispetto all'orizzontale e il rivelatore EBSD inserito in camera per le acquisizioni EBSD.*

I sistemi EBSD sono in grado di lavorare secondo due modalità: manuale o automatica. Nel funzionamento manuale la scelta delle posizioni sul campione su cui effettuare le acquisizioni viene eseguita punto per punto dall'operatore, mentre la modalità automatica consente di programmare griglie di punti da campionare e il sistema esegue le acquisizioni in maniera automatica su tutti i punti della griglia in successione. Riportando graficamente tutte le orientazioni identificate per ciascun punto campionato in modalità automatica si possono costruire mappe di orientazioni cristalline e studiare la tessitura del materiale. Questa metodologia è nota come mappatura dell'orientazione cristallina o Orientation Imaging Microscopy (OIM) e consente di accoppiare gli aspetti morfologici della microstruttura con le orientazioni del reticolo [113]. Se si elaborano i dati acquisiti durante le scansioni OIM utilizzando diverse rappresentazioni grafiche si possono ricavare informazioni utili riguardo i bordi dei grani, le "misorientation", calcolare le dimensioni dei grani e mettere in evidenza particolari strutture come ad esempio i geminati. In questo modo la tecnica EBSD ha permesso di esplorare più a fondo non solo il significato di grano ma anche le relazioni tra i grani nei materiali policristallini.

3.1.1 Formazione dei pattern di Kikuchi

I pattern di Kikuchi (o pattern EBSD) si formano sullo schermo al fosforo per diffrazione retrodiffusa di un fascio stazionario di elettroni con elevata energia, provenienti da un volume di materiale cristallino che si estende per uno spessore di poche decine di nanometri all'interno del campione. L'aspetto caratteristico di un pattern di Kikuchi consiste in un insieme di bande luminose distribuite su uno sfondo uniforme.

Quando il fascio primario di elettroni entra in un solido cristallino, esso viene diffuso in tutte le direzioni e alcuni elettroni diffusi urteranno i piani atomici del reticolo cristallino con un angolo θ_B che soddisfa la legge di Bragg (3.1),

$$2d\sin\theta_B = n\lambda \quad (3.1)$$

in cui d è la distanza interplanare, θ_B è l'angolo di Bragg, n è l'ordine del riflesso e λ è la lunghezza d'onda degli elettroni (che può essere variata cambiando la tensione di accelerazione del fascio primario). L'interferenza costruttiva tra i fasci di elettroni riflessi dai vari piani del cristallo origina il pattern osservato (Fig. 3.3).

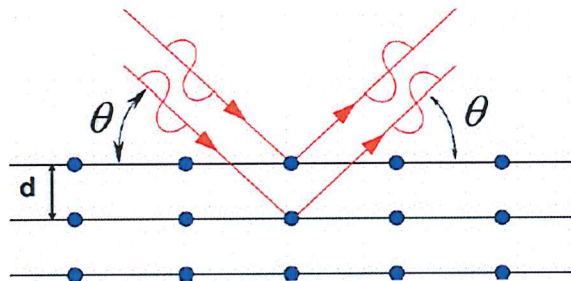


Fig.3.3. Rappresentazione schematica di un fascio di elettroni che urta i piani atomici del reticolo cristallino con un angolo θ_B che soddisfa la legge di Bragg, e genera l'interferenza costruttiva tra i fasci di elettroni riflessi dai vari piani del cristallo.

Gli elettroni diffratti formano una coppia di coni di diffrazione per ciascun piano del reticolo, che si sviluppa attorno alla normale ai piani che li hanno generati (Fig. 3.4).

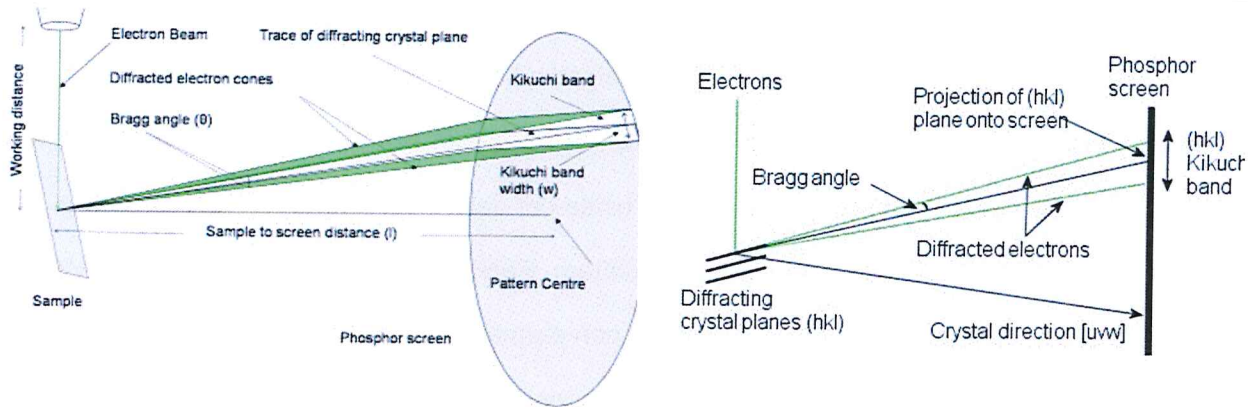


Fig. 3.4. Rappresentazione schematica della formazione delle bande di Kikuchi sullo schermo al fosforo a seguito della diffrazione del fascio elettronico primario da parte dei piani del reticolo cristallino [114].

L'ampiezza del semi-angolo al vertice dei coni è pari a $90^\circ - \theta_B$. Sostituendo i valori tipici di lunghezza d'onda degli elettroni e la distanza interplanare del reticolo nella equazione (3.1) si ottiene un angolo θ_B di circa 0.5° . L'angolo al vertice dei coni di diffrazione risulta quindi prossimo a 180° , e i coni sono molto allargati. Quando lo schermo al fosforo, che è il rivelatore EBSD, è posto in modo da intersecare i coni di diffrazione si ottiene una coppia di sezioni coniche, praticamente parallele, dette linee di Kikuchi. Ciascuna coppia di linee di Kikuchi forma una banda: le linee mediane di ciascuna banda corrispondono alle proiezioni dei piani di diffrazione del reticolo cristallino sullo schermo al fosforo, perciò ogni banda può essere indicizzata usando gli indici di Miller (h,k,l) del piano corrispondente. La distanza tra le linee di Kikuchi è pari alla distanza angolare $2\theta_B$ che a sua volta è inversamente proporzionale alla distanza interplanare, perciò piani con grande distanza interplanare formano bande più strette rispetto a piani con piccole distanze interplanari. I riflessi di ordini superiori possono essere visibili come un set di linee parallele ai lati delle bande di Kikuchi. La diminuzione della tensione di accelerazione del fascio elettronico riduce la quantità di moto degli elettroni stessi, provocando quindi un aumento della loro lunghezza d'onda intrinseca e di conseguenza anche l'allargamento delle bande.

Il pattern di Kikuchi completo (o pattern EBSD) è generato dall'interazione del fascio elettronico diffuso con tutti i piani del reticolo cristallino: le intersezioni delle bande di Kikuchi corrispondono agli assi di zona del cristallo e sono utili per ricavare l'orientazione cristallina. Il pattern rappresenta tutte le relazioni angolari di un cristallo, sia gli angoli interzonalari che interplanari, e perciò contiene

la simmetria del cristallo: esso è essenzialmente una mappa delle relazioni angolari del cristallo stesso, poiché le distanze nel pattern sono equivalenti ad angoli nel cristallo [115].

Cambiando l'orientazione del cristallo cambia anche il pattern di diffrazione, perciò la posizione delle bande di Kikuchi in un pattern può essere usata per determinare l'orientazione cristallina.

La spiegazione data per la formazione del pattern EBSD attraverso il modello geometrico e l'implicita approssimazione cinematica utilizzata non permettono di descrivere la distribuzione delle intensità osservata nei pattern sperimentali. Per modellizzare realisticamente i processi fisici che portano alla formazione delle linee e bande di Kikuchi si deve ricorrere alla teoria dinamica della diffrazione elettronica [116]. Questa complessa teoria tiene conto del fatto che gli elettroni interagiscono in maniera assai articolata con la materia (originando la diffusione elastica e anelastica multipla delle onde elettroniche nel cristallo) e viene usualmente applicata per ottenere modelli semplificati [117-120] atti alla descrizione del pattern.

3.1.2 Risoluzione della tecnica EBSD

La risoluzione intrinseca della tecnica EBSD non dipende dal diametro del fascio elettronico sul punto di contatto della superficie del campione ma dal volume di eccitazione, che corrisponde ad una parte del volume di interazione degli elettroni primari all'interno del campione, ed è quello da cui vengono retrodiffusi gli elettroni che formano il pattern e che lasciano il cristallo senza subire ulteriori diffusioni [68].

Poiché durante l'analisi il campione è obbligatoriamente molto inclinato, l'impronta del fascio sulla superficie del campione assume una forma allungata (Fig. 3.5), e la risoluzione spaziale dell'EBSD lungo questa direzione, che corrisponde alla direzione del fascio sulla superficie del campione δ_y , è circa tre volte peggiore rispetto a δ_x . La profondità dell'informazione δ_z è limitata dal libero cammino medio di penetrazione degli elettroni retrodiffusi, che dipende dal materiale campionato e dalla tensione di accelerazione del fascio elettronico primario. Il volume di eccitazione aumenta per i materiali più leggeri e cresce anche aumentando la tensione acceleratrice del fascio. La risoluzione spaziale può quindi essere migliorata riducendo la tensione di accelerazione del fascio

dai valori tipici di 20kV a pochi kV, ma in questo modo la luminosità e la sensibilità dello schermo al fosforo, e di conseguenza l'intensità del pattern, risultano anch'esse ridotte.

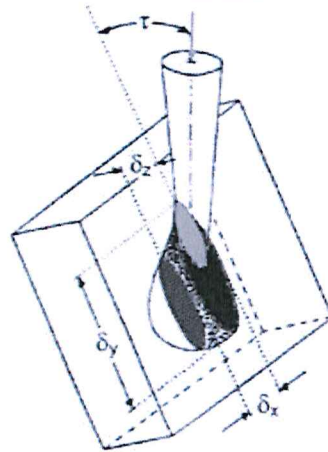


Fig. 3.5. Rappresentazione schematica del volume di interazione, volume di eccitazione e risoluzione spaziale, δ , nella formazione di un pattern di Kikuchi da un campione massivo nel SEM [68].

Per ottenere elevate risoluzioni spaziali sono necessari elevate correnti del fascio primario e piccoli volumi di interazione del fascio al di sotto della superficie del campione, condizioni che si riescono a soddisfare lavorando con SEM con sorgenti ad emissione di campo (FEG). Per un campione di rame metallico analizzato con un fascio di 20kV è stato calcolata una risoluzione spaziale inferiore ai 50 nm se si lavora con un SEM con sorgente termoionica, e inferiore ai 20 nm in un FEG-SEM, in virtù della capacità delle sorgenti FEG di garantire elevate correnti anche su piccoli spot. La risoluzione in profondità invece è di circa 100 nm per Al, 20 per il Ni e 10 per l'Au a 40 kV con un inclinazione di 70° [121].

Per poter raggiungere i limiti di risoluzione della tecnica EBSD si deve dunque disporre di un SEM in grado di fornire elevate correnti di fascio su spot di piccolo diametro, ad una distanza di lavoro che consenta di installare il sistema EBSD, e ad una tensione di accelerazione del fascio compresa tra 10 e 30 kV. Inoltre, per poter condurre analisi OIM che possono richiedere alcune ore è necessaria la stabilità della correnti del fascio. Le sorgenti ad emissione di campo (FEG) possiedono una brillantezza di 3 ordini di grandezza superiore rispetto alle sorgenti termoioniche, con una dimensione fisica della sezione del fascio alla sorgente minore di 10 nm, in confronto ai 10 μm di una sorgente LaB₆. I SEM con sorgenti ad emissione di campo sono in grado di raggiungere

elevate correnti per spot del fascio di pochi nanometri di diametro, rappresentando la miglior scelta possibile se si vogliono effettuare analisi EBSD ad elevata risoluzione e velocità (Fig. 3.6).

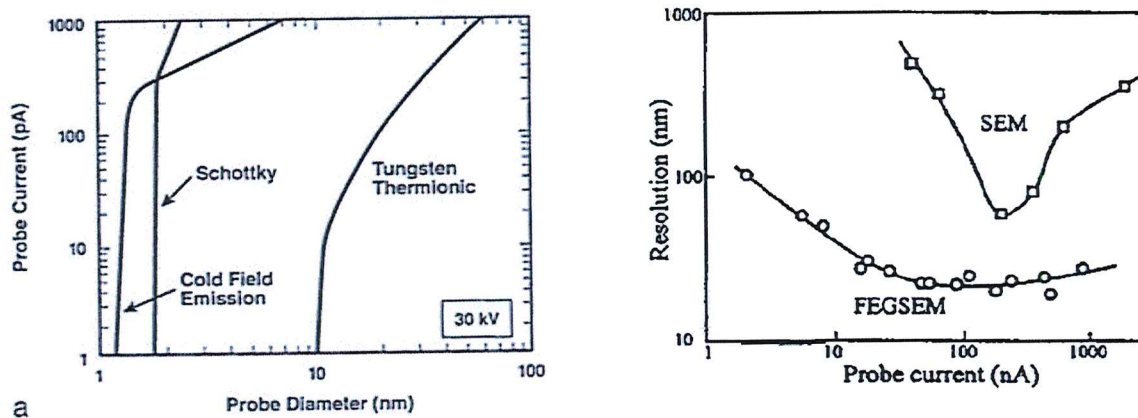


Fig. 3.6. Confronto tra le prestazioni SEM con diverse sorgenti di elettroni [2, 122].

Una situazione critica per l'analisi EBSD è rappresentata dai materiali poco conduttivi (minerali, ossidi, campioni geologici, film rigidi, circuiti integrati con strati dielettrici, campioni con inclusioni non metalliche, campioni inglobati in resina) a causa del caricamento elettrico delle superfici, sebbene tali problemi siano in parte ridotti dalla grande inclinazione della superficie del campione rispetto al fascio. Un coating con carbonio, come per l'imaging delle superfici nei SEM convenzionali, è da evitare, perché qualsiasi strato estraneo peggiora la qualità del pattern come conseguenza della piccola profondità di campionamento dell'EBSD. La possibilità di lavorare in modalità di basso vuoto nella camera del SEM è una soluzione che consente di ridurre il caricamento del campione [123]: per i materiali non conduttivi è fondamentale poter disporre di uno strumento SEM in grado di operare a pressione variabile in camera, impiegando cioè valori di 30-100 Pa con una tensione di accelerazione di circa 20 kV. L'effetto negativo del basso vuoto è la diffusione degli elettroni che formano il pattern lungo il loro percorso verso lo schermo al fosforo, a causa della collisione con le molecole presenti in camera: questo fenomeno determina una minor definizione del pattern. Lavorando in condizioni di basso vuoto si dovrà utilizzare la minima distanza possibile tra campione e schermo al fosforo, nonché una tensione di accelerazione elevata per cercare di ridurre questo scattering indesiderato.

3.1.3 Parametri che influenzano la qualità del pattern

La qualità di un pattern dipende da numerosi parametri, tra cui la struttura del cristallo: infatti l'intensità del fascio diffratto è direttamente collegata al valore del fattore di struttura F_{hkl} che è una funzione matematica che descrive le caratteristiche (ampiezza e fase) di una radiazione (di raggi X, elettroni o neutroni) diffratta dai piani di un reticolo cristallino caratterizzato dagli indici di Miller (h,k,l), il cui valore dipende dalle posizioni e dal tipo di atomi contenuti nella cella unitaria [124]:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\theta) \exp(-2\pi i)[hu_j + kv_j + lw_j] \quad (3.2)$$

f_j è il fattore di scattering atomico dell'atomo j della cella unitaria e il suo valore è direttamente proporzionale al numero atomico Z dell'atomo. Tutti gli atomi della cella unitaria del cristallo contribuiscono ai segnali riflessi in accordo con la loro natura chimica e posizione.

La qualità del pattern EBSD dipende inoltre dalla qualità del reticolo cristallino: i pattern acquisiti da zone del cristallo che presentano distorsioni reticolari hanno un aspetto imperfetto, con bande di Kikuchi non ben definite. Al fine di ottenere pattern con qualità soddisfacente devono essere stabilite le condizioni operative del SEM scegliendo opportunamente il valore di tensione e lo spot del fascio, lavorando in modalità di alto o basso vuoto a seconda che il campione sia conduttivo o meno. Infine devono essere impostate le condizioni di acquisizione della camera digitale che registra i pattern variando il tempo di esposizione, il contrasto e la luminosità. Poiché il segnale EBSD è generato, in base al materiale indagato, tra 10 e 100 nm al di sotto della superficie del campione, per poter acquisire pattern di diffrazione elettronica è fondamentale adottare tecniche di preparazione dei campioni che limitino gli spessori degli strati di deformazione superficiali a valori inferiori alla profondità di campionamento della tecnica.

3.1.4 Indicizzazione dei pattern

La geometria di un pattern di Kikuchi è unica per una particolare struttura cristallina e una data orientazione del reticolo. Come già detto, le bande nei pattern di diffrazione rappresentano i piani nel cristallo, le larghezze delle bande sono funzione della distanza dei corrispondenti piani cristallografici, gli angoli tra le bande nei pattern sono direttamente collegati agli angoli interplanari

nel reticolo cristallino. Una volta che i piani associati con una coppia di bande sono identificati, si può determinare l'orientazione del cristallo.

I moderni sistemi commerciali identificano l'orientazione del cristallo in base alla disposizione geometrica delle bande nel pattern di diffrazione EBSD. L'identificazione della posizione e delle intersezioni delle bande può essere eseguita manualmente senza grosse difficoltà, mentre per l'indicizzazione automatica dei pattern è necessario che l'identificazione sia effettuata dal computer in modo affidabile e senza alcun intervento dell'operatore. L'identificazione automatica delle bande nel pattern EBSD non è semplice perché spesso le bande di Kikuchi si presentano allargate, con i bordi non definiti e con una distribuzione non uniforme delle intensità. I moderni sistemi automatizzati usano perciò tecniche di elaborazione delle immagini per identificare e localizzare le bande dei pattern e poter così determinare l'orientazione cristallografica senza interventi esterni.

Nel 1992 Krieger e Lasser proposero di usare la trasformata di Hough per elaborare le immagini digitali ed estrarre le bande dai pattern [125], attualmente questa è la tecnica adottata dai sistemi commerciali per identificare e localizzare le bande di Kikuchi. La trasformata di Hough si basa sulla parametrizzazione di linee rette secondo la :

$$\rho = x \cos \theta + y \sin \theta \quad (3.3)$$

in cui (x,y) sono le coordinate dei punti di una retta in un'immagine e (ρ,θ) sono l'angolo e la distanza della retta dall'origine degli assi cartesiani (Fig. 3.7). In questo modo ogni retta in un'immagine corrisponde ad un punto nello spazio dei parametri (ρ,θ) detto spazio di Hough. Mediante la trasformata di Hough le bande di Kikuchi dei pattern EBSD diventano spot luminosi nello spazio di Hough e possono essere identificate più facilmente (Fig. 3.8).

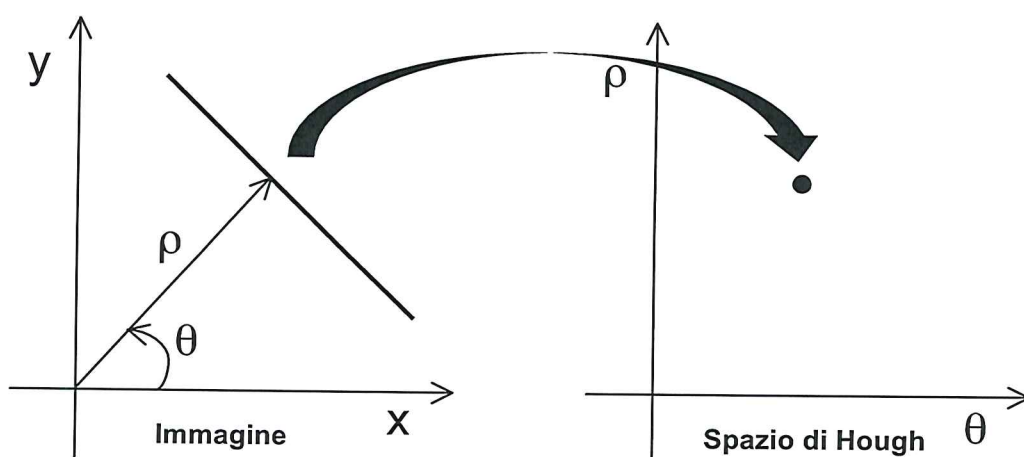


Fig. 3.7. Rappresentazione schematica della trasformata di Hough.

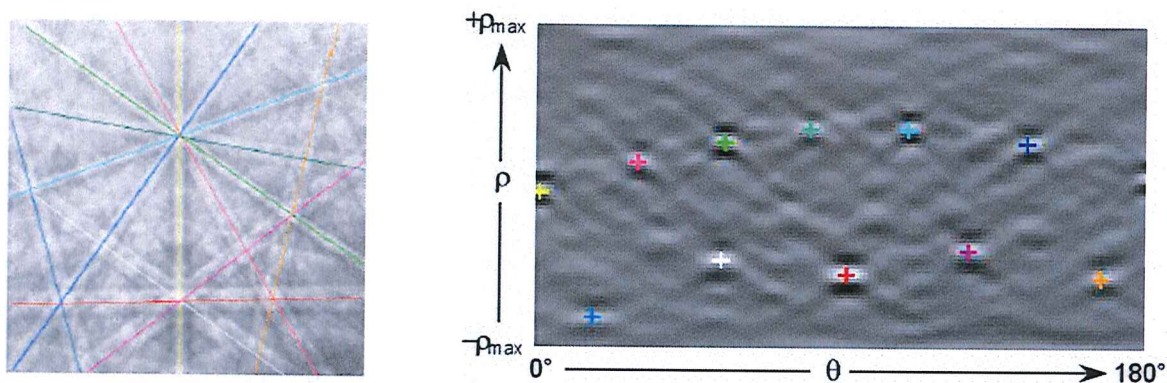


Fig. 3.8. Esempio di trasformata di Hough applicata ad un pattern EBSD sperimentale [126].

Per una struttura cristallina nota, una volta identificate le bande, l'orientazione può essere determinata automaticamente indicizzando il pattern in base alla sua geometria (= disposizione delle bande). Per prima cosa si devono associare a ciascuna banda identificata i corrispondenti indici di Miller. Per far ciò si considerano tutte le possibili terne formate con le bande identificate nel pattern sperimentale e si calcolano gli angoli formati da ciascuna terna che corrispondono ad angoli interplanari: queste terne di angoli si confrontano con gli angoli interplanari contenuti in una LUT (Look Up Table) costruita usando i parametri di cella e il fattore di struttura della fase cristallina in esame. A volte si può avere più di una soluzione possibile per ciascuna terna di bande, perciò le soluzioni trovate per tutti i tripletti vengono classificate dal software usando una procedura opportuna basata su uno schema "a voti", volta ad identificare l'indicizzazione più probabile del pattern e la corrispondente orientazione cristallina [127]. Per stimare l'affidabilità

dell'indicizzazione, si possono usare alcuni parametri come l'indice di confidenza (CI) e il fit. Il valore di CI varia tra 0 e 1 e si ottiene calcolando la differenza tra il numero di voti della soluzione più probabile e il numero di voti della soluzione che presenta il secondo numero più alto di voti, e dividendola per il numero totale di terne che si possono formare con le bande identificate mediante la trasformata di Hough. E' stato verificato che pattern indicizzati con un valore di CI > 0.1 risultano indicizzati correttamente il 95% delle volte. Il parametro fit è invece la deviazione angolare media tra le bande del pattern sperimentale e le bande del pattern calcolate usando i parametri di cella della fase in esame.

Per indicizzare i pattern devono essere definiti correttamente i parametri necessari per definire la struttura cristallina e deve essere correttamente calibrata la geometria del sistema. Per calibrare un sistema si deve identificare accuratamente il centro del pattern (PC) e la distanza campione – schermo (z^*). Il centro del pattern è definito come il punto in cui gli elettroni diffratti colpiscono lo schermo al fosforo perpendicolarmente alla sua superficie (Fig. 3.9). Per calibrare il sistema si usa in genere un cristallo singolo di silicio di orientazione nota.

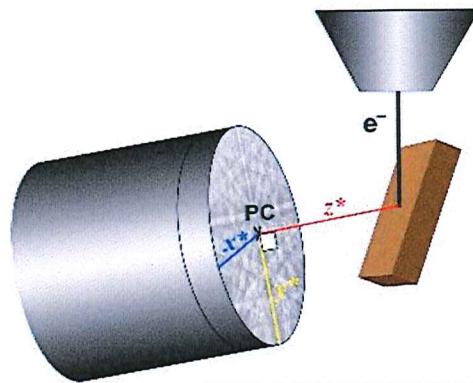


Fig.3.9. Rappresentazione geometrica del PC [126].

3.1.5 Analisi EBSD per l'identificazione di fase

Una delle prime applicazioni della tecnica EBSD è consistita nell'identificazione di fase [128-130]. L'identificazione di fase veniva effettuata registrando i pattern su lastre fotografiche che consentono di ottenere immagini di elevata qualità e deducendo la simmetria del gruppo puntuale del pattern identificando gli elementi di simmetria.

Dopo l'introduzione delle camere digitali per la registrazione dei pattern si è dovuto attendere l'introduzione delle camere CCD a scansione lenta che garantiscono una elevata sensibilità nell'acquisizione dei pattern per poter impiegare i pattern EBSD per l'identificazione di fase [131, 132].

Negli attuali sistemi automatizzati si usa la composizione chimica del cristallo, determinata mediante EDS, per selezionare da un database tutte le fasi cristalline possibili. Il software calcola tutti i possibili orientamenti delle fasi candidate, li confronta con il pattern sperimentale e indica la fase e l'orientamento che meglio riproducono il pattern sperimentale. La fase che origina il pattern il più possibile corrispondente al pattern sperimentale corrisponde alla soluzione corretta.

La verifica e l'identificazione di fase hanno importanti applicazioni in scienza dei materiali [133].

L'identificazione di fasi di dimensione micrometrica mediante analisi SEM è stata sempre limitata dalla mancanza di un metodo semplice per ottenere informazioni cristallografiche da fasi incognite mentre si osserva la microstruttura o morfologia del campione. L'EBSD è una tecnica che permette di identificare fasi cristalline incognite utilizzando le eccellenti capacità di imaging del SEM. Prima dello sviluppo dell'EBSD per l'identificazione di fase l'unica tecnica disponibile era la diffrazione elettronica condotta al TEM che richiede la preparazione di campioni trasparenti, mediante tecniche articolate e che richiedono molto tempo. L'identificazione di fase mediante EBSD rappresenta una tecnica complementare rispetto ai metodi TEM.

L'identificazione di piccole particelle su un substrato o inserite in una matrice è molto difficile da ottenere usando l'imaging del SEM e l'EDS. L'indagine EDS su particelle è complicata a causa delle ridotte dimensioni e dell'irregolarità della superficie delle particelle. A causa delle piccole dimensioni il fascio elettronico può interagire con il substrato o la matrice circostante oltre che con la superficie della particella; inoltre, una superficie irregolare o scabra rende l'analisi quantitativa molto difficile se non impossibile. L'EBSD è una tecnica utile per l'identificazione di materiali particellari perché il pattern è facilmente ottenuto sulle singole particelle [134].

La determinazione dei gruppi spaziali e il calcolo delle distanze interplanari (unitamente alla cella unitaria ridotta) possono essere realizzati mediante gli elementi di simmetria dei pattern EBSD e tramite i cosiddetti HOLZ ring, rispettivamente. Gli assi di zona di un cristallo e le simmetrie ad essi

associate vengono utilizzati per determinare la simmetria del gruppo puntuale del cristallo. La determinazione della simmetria del gruppo puntuale di un campione richiede la registrazione di molti pattern con diverse orientazioni, dove il numero di pattern necessari dipende dalla struttura cristallina. I pattern devono essere ispezionati con cura per identificare gli assi di zona più importanti e riconoscere gli elementi di simmetria ad essi associati: si tratta di una tecnica difficile e lunga, in cui inoltre i pattern devono avere un'alta qualità e devono perciò essere registrati su lastre fotografiche o camere digitali CCD ad alta risoluzione; ancora, questa tecnica diventa via via più difficile e complessa con la diminuzione della simmetria del cristallo. Una volta determinato il gruppo spaziale e mediante un sistema tipo "trial and error" si costruiscono dei pattern modello da confrontare con quello sperimentale.

Gli HOLZ ring sono strutture circolari visibili all'interno del pattern di diffrazione, e possono essere impiegati per determinare in maniera accurata i parametri del reticolo cristallino. Il diametro degli HOLZ ring è determinato dalla distanza interplanare del reticolo reciproco perpendicolarmente alla direzione del particolare asse di zona studiato [135]. Nel caso dei pattern EBSD il diametro degli HOLZ ring si misura in termini di valori angolari tenendo conto della distanza campione-schermo e della posizione del PC. Se si definisce il raggio di un HOLZ ring come 2θ , la distanza interplanare del reticolo reciproco H nella direzione dell'asse di zona può essere calcolata mediante la:

$$H = k (1 - \cos 2\theta) = 2k (\sin^2\theta) \quad (3.4)$$

in cui k corrisponde al reciproco della lunghezza d'onda degli elettroni [135].

Il calcolo di H non richiede perciò la conoscenza della struttura cristallina della cella unitaria o dell'orientazione. Se si conosce l'asse di zona $[u, v, w]$ si può calcolare la distanza interplanare mediante la:

$$H^{-1} = [(au)^2 + (bv)^2 + (cw)^2 + 2abuv \cdot \cos\gamma + 2bcvw \cdot \cos\alpha + 2cawu \cdot \cos\beta]^{1/2} \quad (3.5)$$

in cui a, b, c sono i parametri del reticolo e α, β, γ sono gli angoli tra gli assi della cella unitaria [136].

L'accuratezza nella determinazione delle distanze interplanari mediante gli HOLZ ring è migliore di quella che si ottiene valutando la larghezza delle bande di Kikuchi.

Gli HOLZ ring possono essere impiegati anche per identificare e discriminare diversi politipi [137], e per la determinazione della cella unitaria ridotta misurando le distanze interplanari impiegando 3 assi di zona non complanari [138].

3.2 Condizioni sperimentali adottate nelle acquisizioni EBSD

Tutte le misure EBSD presentate in questa tesi sono state condotte in un SEM dotato di sorgente ad emissione di campo FEG-ESEM Quanta FEI 200F equipaggiato con il detector EDAX-TSL DigiView per l'acquisizione dei pattern di diffrazione EBSD, a sua volta costituito da videocamera digitale DVC-1412M con sensore CCD slow scan ad elevata sensibilità e dotata di schermo al fosforo. Per l'acquisizione, l'indicizzazione e l'analisi dei pattern EBSD è stato impiegato il software TSL OIM 5.31™. La geometria del sistema è stata calibrata utilizzando un cristallo singolo di silicio ad orientazione nota, con il quale è stata determinata la posizione di PC adottando una distanza di lavoro di 10 mm e una distanza campione-schermo di 25 mm. Le acquisizioni sono state condotte utilizzando una tensione del fascio di 20 kV. Durante le analisi su campioni conduttori le acquisizioni sono state effettuate in modalità di alto vuoto, mentre per i campioni non conduttori si è lavorato in modalità di basso vuoto con valori di pressione tra 30 e 60 Pa.

CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

Nella presente tesi è stata impiegata la tecnica di diffrazione degli elettroni retrodiffusi (EBSD) per lo studio di materiali cristallini micro- e nano-strutturati in matrici eterogenee e/o con morfologia complessa, allo scopo di evidenziarne potenzialità e limiti - a tutt'oggi non ancora esaustivamente verificati e definiti - in particolare nel caso di applicazioni all'interno di campi di ricerca quali quelli riguardanti i materiali storici-artistici e i nanomateriali. La tecnica EBSD si è dimostrata in grado di fornire informazioni cristallografiche con un'elevata risoluzione spaziale anche su superfici complesse, rivelandosi un valido strumento che permette in molti casi di superare le difficoltà legate alla particolare struttura dei materiali indagati.

L'applicazione dell'EBSD allo studio dei materiali di interesse storico-artistico ha permesso di verificare che la tecnica può essere impiegata per la caratterizzazione di pigmenti in frammenti di stesure pittoriche allestite in sezione lucida stratigrafica, consentendo di eseguire studi cristallografici sfruttando le capacità di imaging del SEM e la possibilità di condurre contemporaneamente l'analisi elementare mediante EDS. Combinando i risultati EBSD con le informazioni relative alla composizione elementare dei grani di pigmento è stato possibile identificare e discriminare le relative fasi mineralogiche: ciò può generalmente permettere una miglior definizione delle tavolozze impiegate dai diversi artisti e, grazie alla collocazione cronologica di determinati pigmenti, aiutare nell'individuazione di restauri e contraffazioni. L'utilizzo di un microscopio elettronico con sorgente ad emissione di campo (FEG-ESEM), capace di lavorare in basso vuoto, oltre ad aver consentito di raggiungere un'ottima risoluzione spaziale ha permesso di acquisire pattern di diffrazione da superfici non conduttive senza richiedere la loro metallizzazione, operazione che avrebbe determinato la riduzione della qualità dei pattern.

La sperimentazione condotta su un set di pigmenti di riferimento ha permesso di evidenziare la relazione esistente tra le proprietà dei materiali investigati (numero atomico medio, densità e durezza di Mohs) e la qualità dei pattern, secondo cui maggiori sono i valori di numero atomico medio, densità, e durezza del materiale migliore risulta la qualità del pattern.

Per poter essere studiati mediante EBSD i materiali oltre ad essere cristallini devono essere stabili all'azione del fascio elettronico primario. L'impossibilità di ottenere bande di diffrazione da

palmitato e stearato di piombo, prodotti cristallini di neoformazione spesso presenti negli strati pittorici, è infatti da attribuirsi alla loro instabilità al fascio elettronico che distrugge il reticolo cristallino, precludendo l'acquisizione di pattern di diffrazione, oltre che ai valori estremamente bassi del numero atomico medio di questi composti. Lo studio di questo tipo di cristalli mediante EBSD necessita pertanto di ulteriori approfondimenti.

Una difficoltà incontrata nello studio di pigmenti in matrici eterogenee quali sono le stesure pittoriche, costituite da diverse fasi con durezze molto diverse, riguarda l'adeguata preparazione delle superfici all'analisi. Impiegando infatti i metodi di preparazione meccanici tradizionali in molti casi si induce una rimozione differenziale dei materiali, che impedisce di ottenere superfici piane causando effetti-ombra sullo schermo al fosforo durante l'acquisizione dei pattern EBSD, al contempo non garantendo il medesimo livello di lucidatura per tutte le fasi presenti. Questa difficoltà è stata superata impiegando metodi di lucidatura Ion Milling capaci di lavorare con basse energie del fascio ionico.

Le indagini EBSD condotte su alcuni campioni reali di stesure pittoriche, oltre ad aver confermato l'applicabilità della tecnica allo studio dei materiali antichi, hanno permesso di chiarire alcune ambiguità non risolvibili con le tecniche di indagine convenzionali. Si è inoltre verificato che l'analisi EBSD può essere impiegata non solo per l'identificazione della fase mineralogica di grani di pigmento ma anche per la caratterizzazione di lamine metalliche (foglie d'oro, argento, ecc.) in frammenti pittorici, come è stato verificato su alcuni campioni reali contenenti lamine d'argento. L'EBSO potrà pertanto essere di notevole aiuto nello studio di metalli e leghe in lamina (spesso presenti nei dipinti), sino ad oggi limitato alla determinazione della composizione elementare di questi materiali. Come già verificato su alcuni modelli di lamine metalliche invecchiate artificialmente, è possibile estendere gli studi alla caratterizzare dei prodotti di corrosione associati. L'impiego di questa tecnica di indagine per lo studio dei pigmenti e delle lamine metalliche risulta particolarmente indicato nel caso di dipinti e manoscritti per i quali non sia possibile effettuare campionamenti estesi: le piccole dimensioni dei grani da indagare e la loro limitata quantità negli strati pittorici non consentono infatti l'uso di molte delle tecniche analitiche normalmente impiegate per i campioni macroscopici.

Gli studi condotti parallelamente su frammenti di opere di interesse storico-artistico hanno dimostrato che le indagini EBSD permettono di caratterizzare con maggior precisione i materiali presenti nelle stesure pittoriche fornendo informazioni fondamentali per l'identificazione delle materie prime, della loro provenienza e delle metodologie di sintesi impiegate per la produzione dei pigmenti, consentendo così una comprensione più precisa e puntuale degli antichi ricettari.

Nel campo delle Nanoscienze la tecnica EBSD ha permesso lo studio di diversi materiali con un'ottima risoluzione spaziale, che nei sistemi che utilizzano un FEG-ESEM può raggiungere i 20 nm. In questi studi le acquisizioni EBSD non hanno richiesto alcuna preparazione preliminare dei campioni, consentendo di evidenziarne caratteristiche peculiari non rilevabili mediante tecniche di indagine convenzionali. Rispetto alla diffrazione dei raggi X, la tecnica EBSD ha il vantaggio di fornire informazioni localizzate spazialmente sulla superficie del campione. Inoltre, le acquisizioni sono estremamente veloci e pur avvicinandosi alle risoluzioni spaziali raggiungibili al microscopio elettronico in trasmissione convenzionale (TEM), permettono di analizzare anche campioni di grandi dimensioni, fornendo cioè informazioni rappresentative dei materiali indagati che possono essere facilmente estese all'intero materiale.

Gli studi mediante EBSD hanno portato alla caratterizzazione della struttura di nanofibre grazie all'utilizzo dell'analisi OIM; è stata identificata la fase cristallina di singole nanofibre direttamente sui substrati di deposizione, senza alcuna preparazione preliminare dei campioni. L'analisi EBSD accoppiata alle osservazioni SEM si è così rivelata una metodologia di indagine estremamente versatile ed efficace, poiché permette di studiare contemporaneamente morfologia e microstruttura dei materiali. Infatti, l'uso dell'imaging del SEM è indispensabile per individuare le caratteristiche strutturali dei materiali e guidare con precisione le successive acquisizioni EBSD.

E' stata sperimentata con successo la possibilità di acquisire ed indicizzare pattern EBSD da depositi di TiO_2 di diverso spessore, realizzati tramite MOCVD. Questa metodologia risulta molto più veloce rispetto alla diffrazione di raggi X, generalmente utilizzata per la caratterizzazione di questo tipo di materiali. Anche in questo caso l'analisi EBSD accoppiata allo studio morfologico al SEM ha consentito di effettuare alcune considerazioni sulla possibile distribuzione delle dimensioni dei cristalliti nei depositi, difficilmente ipotizzabile impiegando le tecniche di indagine convenzionali.

La dimensione minima analizzabile dei cristalliti rappresenta un limite della tecnica EBSD nello studio di nanomateriali: non è possibile acquisire pattern di diffrazione da cristalliti con dimensioni minori della risoluzione spaziale raggiungibile dal sistema EBSD impiegato. Inoltre, la non planarità di alcuni materiali limita necessariamente le indagini alle parti superficiali più esposte; occorre infatti evitare gli effetti-ombra generati da superfici sporgenti nelle adiacenze del punto di acquisizione.

I risultati ottenuti suggeriscono che la metodologia EBSD rappresenta un valido, spesso indispensabile, strumento anche per lo studio di questi materiali. Le informazioni morfologiche e strutturali sui materiali indagati si sono dimostrate molto utili al fine di poterle correlate con le condizioni di sintesi adottate, e modulare di conseguenza i parametri di sintesi per la realizzazione di materiali con le caratteristiche desiderate.

E' stato evidenziato come la tecnica possa essere anche impiegata per studiare le relazioni reattività-struttura in sistemi complessi eterogenei. Ad esempio, acquisizioni EBSD condotte su un substrato lapideo trattato con un prodotto biocida a base di TiO_2 hanno permesso di chiarire le cause della mancata efficacia del trattamento. Il coating superficiale che si forma dopo l'applicazione del prodotto non presenta una cristallinità diffusa e solo in alcuni punti è stata identificata la fase rutilo, che peraltro è la fase di TiO_2 meno attiva dal punto di vista fotocatalitico. La tecnica EBSD ben si presta quindi ad uno studio esaustivo in tutti i campi della chimica e della tecnologia (catalisi, reattività superficiale, ecc.) nei quali la relazione struttura-reattività è fondamentale.

In conclusione, i risultati ottenuti dalle applicazioni della tecnica EBSD nel settore dei Beni Culturali e nel campo dei Nanomateriali hanno ampiamente dimostrato come essa rappresenti un valido strumento per lo studio di fasi cristalline in matrici eterogenee e per la caratterizzazione di materiali innovativi con morfologia complessa. La tecnica EBSD potrà sicuramente contribuire allo sviluppo di nuovi materiali, ed in particolare di materiali nanostrutturati per i quali è fondamentale disporre di tecniche analitiche adeguate che consentano di caratterizzare con altissima risoluzione materiali sempre più ridotti dimensionalmente e al contempo sempre più complessi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rao C.N.R., Biswas K., *Annu. Rev. Chem.* 2 (2009) 435
- [2] Goldstein J.I., Newbury D.E., Joy D.C., Lyman C.E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J.R., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2003
- [3] Pecharsky V.K., Zavalij P.Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, New York 2005
- [4] Williams D., Carter C.B., *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Plenum Press, New York 1996
- [5] Randle V., *J Mater Sci* 44 (2009) 4211
- [6] Peruzzo L., Zaghis F., Salviulo G., Molin G., *Epitome* 1 (2005) 32
- [7] Mapelli C., Nicodemi W., Riva R.F., *ISIJ Internat.* 47 (2007) 1050
- [8] Wanhill R.J.H., *Journal of Failure Analysis and Prevention* 5 (1) (2007) 41
- [9] Barnett M.R., Sullivan A., Balasubramanian R., *Materials Characterization* 60 (2009) 252
- [10] Peruzzo L., Ferro D., Virgili V., Calliari I., Buson S., *SEM & Microanalysis in the study of historical technology, materials and conservation. Proceedings of SEM2010*, The British Museum, London, 9-10 September 2010, Archetype Publications (in press)
- [11] Peruzzo L., Fenzi F., Vigato P.A., *Archeometry* 53 (2011) 178
- [12] K. Keune, PhD dissertation, University of Amsterdam, De Mayerne project, 22 June 2005 (consultabile online)
- [13] Plester J., *Stud. Conserv.* 2 (1956) 110
- [14] Giumlia-Mair A., Albertson C., Boschian G., Giachi G., Iacomussi P., Pallecchi P., Rossi G., Shugar A.N., Stock S., *Materials Technology: Advanced Performance Materials* 25 (2010) 245
- [15] Gettens R.J., Fitzhugh E.W., in: Roy A. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* vol. 2, Oxford University Press, New York 1993, 23
- [16] Riederer J., in: Fitzhugh E.W. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* vol. 3, Oxford University Press, New York 1997, 23
- [17] Gettens R.J., Feller R.L., Chase W.T., in: Roy A. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* vol. 2, Oxford University Press, New York 1993, 159
- [18] Kühn H., in: Feller R.L. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* vol. 1, Oxford University Press, New York 1986, 169
- [19] Gettens R.J., Fitzhugh E.W., in: Roy A. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* vol. 2, Oxford University Press, New York 1993, p. 67
- [20] Laver M., in: Riederer J., in: Fitzhugh E.W. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* vol. 3, Oxford University Press, New York 1997, 295

- [21] Plesters J., in: Roy A. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* vol. 2, Oxford University Press, New York 1993, 37
- [22] Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historic Pigments*, Elsevier Science, Burlington MA 2004, 273
- [23] Wainwright I.N.M., Taylor J.M., Harley R.D., in: Feller R.L. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* vol.1, Oxford University Press, New York 1985, 219
- [24] Tiradritti F., Capriotti G., *Pittura murale egizia*, Ed. Arsenale, Verona 2008
- [25] Farina G., *La pittura egiziana*, F.lli Treves, Milano 1929
- [26] Cennini C., *Il Libro dell'Arte*, Neri Pozza, Vicenza 1982
- [27] Higgitt C., Spring M., Saunders D., *National Gallery Technical Bulletin*, 24 (2003) 75
- [28] Mazzeo R., Prati S., Quaranta M., Joseph E., Kendix E., Galeotti M., *Anal. Bioanal. Chem.* 392 (2008) 65
- [29] Robinet L., Corbeil M.C., *Stud. Conserv.* 48 (2003) 23
- [30] O'Neill L.A., Brett R.A., *J. Oil Col. Chem. Ass.* 52 (1969) 1054-1070
- [31] Bell S.H., *Paint Varnish Prod.* 60 (1970) 55
- [32] Plater M.J., De Silva B., Gelbrich T., Hursthouse M.B., Higgitt C.L., Saunders D.R., *Polyhedron* 22 (2003) 3171
- [33] Keune K., Boon J.J., *Anal. Chem.* 76 (2004) 1374
- [34] Keune K., Noble P., Boon J.J., *Proceedings of Art 2002*, Antwerp, University of Antwerp, 2-6 June 2002
- [35] Zeidler G., Hesse H., *Paint Varnish Prod. Manag.* 20 (1940) 32
- [36] Mazzeo R., Joseph E., *Eur. J. Mineral.* 17 (2007) 1
- [37] Favaro M., Guastoni A., Marini F., Bianchin S., Gambirasi A., *Anal. Bioanal. Chem.* 402 (2012) 2195
- [38] Ellis H.A., White N.A.S., Taylor R.A., Maragh P.T., *J. Mol. Struct.*, 738 (2005) 205
- [39] Alcock N.W., Tracy V.M., Waddington T.C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 2243
- [40] Ellis H.A., White N.A., Hassan I., Ahmad R., *J. Mol. Struct.* 642 (2002) 71
- [41] Maroncelli M., Qi S.P., Strauss H.L., Snyder R.G., *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6237
- [42] Sander L.C., Callis J.B., Field L.R., *Anal. Chem.* 55 (1983) 1068
- [43] Ishioka T., Shibata Y., Takahashi M., Kanesaka I., *Spectrochim. Acta Part A* 54 (1998) 1811
- [44] Feio G., Burrows H.D., Geraldès C.F.G.C., Pinheiro T.J.T., *Liq. Cryst.*, 9 (1991) 417
- [45] Stephens J.F., Tuck-Lee C., *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 1

- [46] Corbeil M.C., Robinet L., *Powder Diffr.* 17 (2002) 52
- [47] Harrison P.G., Steel A.T., *J. Organomet. Chem.* 239 (1982) 105
- [48] Lanza A., Gambirasi A., Favaro M., Peruzzo L., Chiurato M., Nestola F., *Acta Cryst. C* 69 (2013) 41
- [49] Rueff J.M., Masciocchi N., Rabu P., Sironi A., Skoulios A., *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 1813
- [50] J.A. Small, J.R. Michael, *J. Microsc.* 201 (2001) 59
- [51] J.A. Small, J.R. Michael, D.S. Bright, *J. Microsc.*, 206 (2002) 170
- [52] E. Langer, S. Däbritz, *phys. stat. sol. (c)* 4 (2007) 1867
- [53] Michael J.R., J.A. Eades, *Ultramicroscopy* 81 (2000) 67
- [54] Natta G., Baccaredda M, *Z. Kristallogr.* 85 (1933) 271
- [55] Stephens J.F., Tuck-Lee C., *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 1
- [56] Sartori A., in Zovatto P.L. (Ed.) *La Basilica di S. Giustina in Padova*, Grifone, Padova 1970, 453
- [57] Baldissini Molli G., *Bollettino del Museo Civico di Padova*, annata LXXIV, Padova 1985, 67
- [58] Favaro M., Bianchin S., Vigato P.A., in Gastaldi E. (Ed.) *La Pala di Santa Giustina e il suo restauro*, Esedra editrice, Padova 2012, 59
- [59] Gavarrì J.R., Vigoroux J.P., Calvarin G., Hewat A. W., *J. Solid State Chem.* 36 (1981) 81
- [60] Larson A.C., Von Dreele R.B., Los Alamos Laboratory Report No. LA-UR-86-748, 1987
- [61] Kuhn H., in: Roy A. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* vol. 2, Oxford University Press, New York 1993, 83
- [62] Martin E., Duval A., *Stud. Conserv.*, 35 (1990) 117
- [63] Gettens R.J., Fitzhugh E.W., in: Roy A. (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics* vol. 2, Oxford University Press, New York 1993, 183
- [64] Castro K., Sarmiento A., Martinez-Arkarazo I., Madariaga J.M., Fernandez L.A., *Anal. Chem.* 80 (2008) 4103
- [65] Sansonetti A., Bugini R., Biondelli D., Striova J. Colella M., *Proceedings of the 9th International Conference on NDT of Art*, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008
- [66] Bianchin S., Doná V., Favaro M., Gambirasi A., Nodari L., Russo U., Salviulo G., *Proceedings of La Scienza per l'Arte Contemporanea*, AIAR 2011, Ferrara 1- 4 Marzo 2011
- [67] Field D.P., *Micros. Microanal.* 11 (Suppl 2) (2005) 52
- [68] Schwarzer R.A., Field D.P., Adams B.L., Kumar M., Schwartz A.J., in: Schwartz A.J., Kumar M., Adams B.L., Field D.P. (Eds.), *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, second ed., Springer, New York 2009, 1

- [69] Courtas S., Grégoire M., Federspiel X., Bicaïs-Lepinay N., Wyon C., *Microelectron. Reliab.* 46 (2006) 1530
- [70] Field D.P., *Ultramicroscopy* 67 (1997) 1
- [71] Nowell M.M., Wright S.I., Carpenter J.O., Witt R.A., *Microsc. Microanal.* 15 (Suppl 2) (2009) 780
- [72] Katrakova D., *Prakt. Metallograf.* 38 (2001) 10
- [73] Boon J.J., Van der Horst J., in: Townsend J.H., Doherty T., Heydenreich G., Ridge J. (Eds.), *Preparation for Painting. The Artist's Choice and its Consequences*, Archetype Publications (2008) 42
- [74] Boon J.J., Asahina S., *Microsc. Microanal.* 12 (Suppl 2) (2006) 1322
- [75] Favaro M., Bianchin S., Gambirasi A., Vigato P.A., Mognon G., Manente S., *Proceedings of the 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, Columbia University, New York, 22-26 October 2012 (in press)
- [76] Xu T., Stevens J., Villa J., Goldbach J.T., Guarini K.W., Black C.T., Hawker C.J., Russell T.P., *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 698
- [77] Sounart T.L., Liu J., Voigt J.A., Hsu J.W.P., Spoerke E.D., Tian Z.R., Jiang Y., *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 335
- [78] Schönenberger C., van der Zande B.M.I., Fokink L.G.J., Henny M., Schmid C., Krüger M., Bachtold A., Huber R., Birk H., Stauer U., *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5497
- [79] Lai M., Riley D.J., *J. Colloid Interface Sci.* 323 (2008) 203
- [80] Inguanta R., Piazza S., Sunseri C., *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5766
- [81] Zheng M.J., Zhang L.D., Li G.H., Shen W.Z., *Chem. Phys. Lett.* 363 (2002) 123
- [82] Inguanta R., Piazza S., Sunseri C., *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1385
- [83] Pan H., Liu B., Yi J., Poh C., Lim S., Ding J., Feng Y., Huan C.H.A., Lin J., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3094
- [84] Toimil Molares M.E., Buschmann V., Dobrev D., Neumann R., Scholz R., Schuchert I.U., Vetter J., *Adv. Mater.* 13 (2001) 62
- [85] Tian M., Wang J., Kurtz J., Mallouk T.E., Chan M.H.W., *Nano Lett.* 3 (2003) 919
- [86] Konishi Y., Motoyama M., Matsushima H., Fukunaka Y., Ishii R., Ito Y., *J. Electroanal. Chem.* 559 (2003) 149
- [87] Motoyama M., Fukunaka Y., Sakka T., Ogata Y.H., Kikuchi S., *J. Electroanal. Chem.* 584 (2005) 84
- [88] Lai M., Riley D.J., *Chem. Mater.* 18 (2006) 2233
- [89] Gambirasi A., Cattarin S., Musiani M., Vázquez-Gómez L., Verlato E., *Electrochim. Acta* 56 (2011) 8582

- [90] Graham A.K., *Electroplating Engineering Handbook*, Van Nostrand Reinhold Co., 1971, 247
- [91] Vázquez-Gómez L., Cattarin S., Guerriero P., Musiani M., *Electrochim. Acta* 52 (2007) 8055
- [92] Guo J., Amira S., Gougeon P., Chen X.-G., *Materials Characterization* 62 (2011) 865
- [93] Paunovic M., Schlesinger M., *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, J. Wiley & Sons, New York 1998, 108
- [94] Srolovitz D.J., Mazor A., Bukiet G.G., *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 2371
- [95] Ongaro M., Gambirasi A., Favaro M., Ugo P., *Electrochim. Acta* 78 (2012) 539
- [96] Long J.P., Simpkins B.S., Rowenhorst D.J., Pehrsson P.E., *Nano Letters* 7 (2007) 831
- [97] Picard Y.N., Mazeina L., Maximenko S., Freitas J.A., Prokes S.M., Twigg M.E., *Microsc. Microanal.* 15 (Suppl. 2) (2009) 402
- [98] Henrich V.E., Cox P.A., *The Surface Science of Metal Oxides* Cambridge University Press, Cambridge 1996
- [99] Freund H.J., *Ber. Bunsengen. Phys. Chem.* 99 (1995) 1261
- [100] Freund H.J., Kühlenbeck H., Staemmler V., *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996) 283
- [101] Freund H.J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 452
- [102] Hampden-Smith M.J., Kudas T.T., *Chem. Vap. Dep.* 1 (1995) 8
- [103] Sundgren J.E., Hentzell H.T.G., *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1986) 2259
- [104] Ghandhi S.K., Bhat I.B., *MRS Bulletin* 13 (1988) 37
- [105] Rees W.S.Jr., *CVD of Nonmetals*, VCH, Weinheim, Germany 1996
- [106] Kudas T., Hampden-Smith M., *The Chemistry of Metal CVD* VCH, Weinheim, Germany 1994
- [107] Howard C.J., Sabine T.M., Dickson F., *Acta Cryst. B* 47 (1991) 462
- [108] Gerbasi R., Bolzan M., El Habra N., Rossetto G., Schiavi L., Strini A., Barison S., *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) 233
- [109] Dislich H., Hussmann E., *Thin Solid Films* 77 (1981) 129
- [110] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, California 1990
- [111] Randle V., *Adv. Imaging Electron Phys.* 151 (2008) 363
- [112] Kikuchi S., *Jap. J. Phys.* 5 (1928) 83
- [113] Adams B.L., *Ultramicroscopy* 67 (1997) 11
- [114] www.ebsd.com
- [115] Randle V., *Microtexture determination and its applications*, The Institute of Materials, London 1992, 174

- [116] Reimer L., *Scan. Electron. Micros.*, Springer, Verlag, Berlin 1985
- [117] Winkelmann A., in: Schwartz A.J., Kumar M., Adams B.L., Field D.P. *Electron Backscatter Diffraction in Material Science*, Springer, New York 2009, 21
- [118] Zaefferer S., *Ultramicroscopy* 107 (2007) 254
- [119] Winkelmann A., Trager-Cowan C., Sweeney F., Day A.P., Parbrook P., *Ultramicroscopy* 107 (2007) 414
- [120] Wells O.C., *Scanning* 21 (1999) 368
- [121] Michael J.R., Goehner R.P., *Proceedings of the 52nd annual meeting of the microscopy society of America*, San Francisco Press 1994, 596
- [122] Humphreys F.J., *ICOTOM* 12, 74
- [123] El-Dasher B.S., Torres S.G., in: Schwartz A.J., Kumar M., Adams B.L., Field D.P. *Electron Backscatter Diffraction in Material Science*, Springer, New York 2009, 339
- [124] Coppins P., *International Tables for Crystallography* vol. B (2006)., ch. 1.2, 10
- [125] Krieger Lassen N.C., Conradsen K., Juul Jensen D., *Scanning Microscopy* 6 (1992) 115
- [126] Wright S.I., Adams B.L., *Metal. Trans. A* 23 (1992) 759
- [127] *OIM Academy Course Manual*, Tilburg 8-10 September 2008
- [128] Baba-Kishi K., Dingley D.J., *Jnl. Appl. Cryst.* 22 (1987) 89
- [129] Baba-Kishi K., Dingley D.J., *Scanning*, 11 (1989) 305
- [130] Dingley D.J., Baba-Kishi K., Randle V., *Atlas of Backscatter Kikuchi Diffraction Patterns*, Inst. of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia 1994
- [131] Michael J.R., Goehner R.P., *MSA bulletin* 23 (1993) 168
- [132] Michael J.R., in: Bailey R., Dimlich K.B., Alexander K.B., McCarthy J.J., Pretlow T.O.P. (Eds.), *Proc. Microscopy and Microanalysis '97*, Springer, Berlin 1997, 561
- [133] Goehner R.P., Michael J.R., *J. of Res. of the Nat. Institute of Standards and Technology*, 101 (1996) 301
- [134] Small J., Michael J.R., *Microsc. Microanal. Suppl.* 2, 5 (1999) 226
- [135] Steeds J.W, in: Hren J.J., Goldstein J.I., Joy D.C., (Eds.), *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, New York 1979
- [136] Raghavan M., Scanlon J., Steeds J.W., *Met. Trans.* 15A (1984) 1299
- [137] Michael J.R., Eades J.A., *Ultramicroscopy* 81 (2000) 67
- [138] Le Page Y., *Microsc. Res. Techniq.* 21 (1992) 158

RINGRAZIAMENTI

Per il continuo supporto e la supervisione durante il triennio di ricerca ringrazio i tutor: prof. Elti Cattaruzza del Dipartimento di Scienze Chimiche e Nanosistemi (DSMN) dell'Università Ca' Foscari di Venezia, dr.ssa Monica Favaro e dr. Paolo Guerriero dell'Istituto di Chimica Inorganica e delle superfici (ICIS) del CNR. Ringrazio il dr. Luca Peruzzo dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse (IGG) del CNR per i preziosi consigli; la dr.ssa Arianna Lanza del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova, il prof. Fabrizio Nestola e il dr. Federico Zorzi del Dipartimento di Geoscienze della medesima Università per l'aiuto nella caratterizzazione dei carbossilati di piombo; il dr. Sandro Cattarin, il dr. Marco Musiani e la dr.ssa Monica Fabrizio dello Istituto per l'Energetica e le Interfasi (IENI) del CNR con i quali ho collaborato per la sintesi e caratterizzazione dei depositi di Cu e Ni nanostrutturati. Un grazie particolare è rivolto a tutti coloro che hanno fornito materiali e campioni di opere d'arte senza i quali questo lavoro di ricerca non sarebbe stato possibile, in particolare: il dr. Michael Ongaro e il prof. Paolo Ugo del Laboratorio Sensori Elettrochimici del DSMN dell'Università Ca' Foscari di Venezia per i campioni di nanofibre di ZnO e TiO₂; la dr.ssa Francesca Visentin e la dr.ssa Rosalba Gerbasi dell'istituto ICIS-CNR per i film sottili di TiO₂; la prof. Giuseppina Perusini dell'Università di Udine e il Museo Revoltella di Trieste per il campione del "Ritratto di Giuseppina Holzknicht" di Giuseppe Tominz; il dr. Banzato, la dr.ssa Franca Pellegrini e la dr.ssa Elisabetta Gastaldi dei Musei Civici di Padova per i campioni della "Pala di Santa Giustina" del Romanino; il dr. Alfredo Aldrovrandi dell'Opificio delle Pietre Dure di Firenze, la restauratrice Muriel Vervat e il dr. Angelo Tartuferi delle Gallerie degli Uffizi di Firenze per i campioni della "Battaglia di San Romano" di Paolo Uccello; la dr.ssa Valentina Donà e il prof. Renzo Bertone del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova per il campione proveniente dalla facciata del Grande Albergo Ausonia & Hungaria del Lido di Venezia. Ringrazio il dr. Alfredo Aldrovrandi anche per aver permesso di campionare le riproduzioni di stesure ad olio. Grazie a dr.ssa Sara Bianchin, dr.ssa Valentina Peruzzo, dr.ssa Naida El-Habra, dr. Tommaso Cavallin e dr. Marco Natali dell'Istituto ICIS-CNR per l'aiuto nelle analisi FT-IR, NMR, ESI-MS e XRD e al dr. Matteo Andrea Chiurato dell'ICIS-CNR per l'aiuto nelle ricristallizzazioni dei carbossilati di piombo. Ringrazio Antonio Aguiari dell'ICIS-CNR per l'assistenza tecnica e Leonardo Tauro del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova per la preparazione di alcuni campioni. Un ringraziamento particolare è rivolto al dr. Alessandro Pietro Vigato dell'ICIS-CNR per il prezioso aiuto durante la stesura della tesi, alla prof. Patrizia Canton del DSMN dell'Università Ca' Foscari di Venezia per la precisa revisione, all'arch. Ruggero Peraro e a Nicola Zennaro per l'aiuto nelle fasi di editing e stampa. Infine ringrazio Fila Industrie Chimiche spa di San Martino di Lupari proprietaria del microscopio FEG-ESEM Quanta 200F per aver permesso l'utilizzo dello strumento per il lavoro di ricerca presentato in questa tesi di dottorato.

APPENDICE

Pubblicazione in cui è riportata nel dettaglio la struttura del formiato di piombo citata a pag. 26.

Re-investigation of lead(II) formate

Arianna Lanza,^{a*} Arianna Gambirasi,^b Monica Favaro,^c
Luca Peruzzo,^d Matteo Chiurato^c and Fabrizio Nestola^e

^aDepartment of Chemical Sciences, University of Padova, via Marzolo 1, 35131 Padova, Italy, ^bDepartment of Molecular Sciences and Nanosystems, Ca' Foscari University of Venice, via Torino 155, 30170 Mestre (VE), Italy, ^cInstitute of Inorganic Chemistry and Surfaces, CNR, corso Stati Uniti, 35124 Padova, Italy, ^dInstitute for Geosciences and Earth Resources, CNR, Via Gradenigo 6, 35131 Padova, Italy, and ^eDepartment of Geosciences, University of Padova, via Gradenigo 6, 35131 Padova, Italy

Correspondence e-mail: arianna.lanza@studenti.unipd.it

Received 27 September 2012

Accepted 29 November 2012

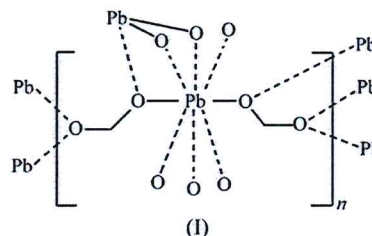
Online 15 December 2012

The crystal structure of the title compound, poly[di- μ_4 -formate-lead(II)], [Pb(HCOO)₂]_n, has been re-investigated. It consists of a three-dimensional polymeric network of Pb²⁺ nodes connected by bridging formate anions. Despite having been described previously, the structural information available so far [Harrison & Steel (1982). *J. Organomet. Chem.* **239**, 105–113] is incomplete and the reported *Pnma* space group is incorrect. In this work, the space-group assignment to *P2₁2₁2₁* is discussed and a complete description of the structural features of lead(II) formate is provided.

Comment

We have synthesized several lead carboxylates in order to characterize their structures as part of a larger research project studying the degradation phenomena of ancient pieces of art, in particular paintings. Indeed, the formation and slow crystal growth of lead carboxylates within paint layers can eventually cause the formation of cracks and fractures that irreversibly damage the artistic works (Higgitt *et al.*, 2003; Niklasson *et al.*, 2004; Plater *et al.* 2003; Schieweck *et al.*, 2009; Tétreault *et al.*, 1998, 2003). Among the whole carboxylate homologous family, the simplest compound, lead(II) formate, Pb(HCOO)₂, (I), has been widely investigated and characterized in the past, as witnessed by over 100 bibliographic references addressing its preparation and formation, thermodynamic properties and applications. Nevertheless, the published structural characterization is very old and incomplete. The first published crystal structure is probably that reported in 1932 by Halla & Zimmermann (1932), but the information accessible from the Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.33, November 2011; Allen, 2002) is limited to just one entry, by Harrison & Steel (1982) (CSD refcode BIYLAW), which is incomplete since no atomic

coordinates were provided in the paper and, moreover, claims a different space group from the previous literature.



As a first and most relevant result of the present study, our diffraction data clearly indicate the space group *P2₁2₁2₁*, instead of the space group *Pnma* reported by Harrison & Steel (1982). The unit-cell dimensions are identical. Both space groups (*P2₁2₁2₁* and *Pnma*) possess 2₁ screw axes along the three crystallographic directions, thus showing systematic extinctions for odd index values in the reflections *h00*, *0k0* and *00l*. Yet the additional conditions *k + l = 2n* for *Ok**l* reflections, and even *h* values for *hk0* reflections, must be fulfilled in the space group *Pnma* (Hahn, 2002). It is interesting to note that the Pb²⁺ sites in the structure of (I) obey the *Pnma* symmetry closely, although it is broken by the formate anions which conform only with the *P2₁2₁2₁* symmetry. Due to the dominant scattering power of Pb atoms, some reflections appear to be pseudo-extinct, and they were probably misinterpreted by Harrison & Steel (1982) as corresponding to the presence of additional *n*- and *a*-glide planes.

In the present analysis, *E* statistics on the collected data clearly suggested the absence of an inversion centre, with a Sheldrick criterion $|E^2 - 1| = 0.666$ (where *E* are the normalized structure factors, and 0.968 and 0.736 are the ideal values for a centric and an acentric random distribution, respectively) (Wilson, 1949; Farrugia, 1999). Moreover, an attempt to solve the structure in the space group *Pnma* produced an inadequate model where some atoms assumed forbidden bonding geometry, with inconsistently short distances between symmetry-equivalent atoms, and large and

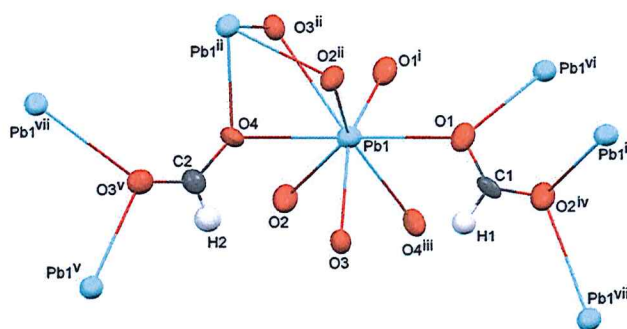


Figure 1

The asymmetric unit and Pb²⁺ coordination geometry of (I), with displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level, and a polymeric expansion showing the two μ_4 -bridging formate groups. [Symmetry codes: (i) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 2$; (ii) $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; (iii) $-x + 2, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; (iv) $x - 1, y, z$; (v) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (vi) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 2$; (vii) $-x + \frac{5}{2}, -y + 1, z - \frac{1}{2}$; (viii) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$.]

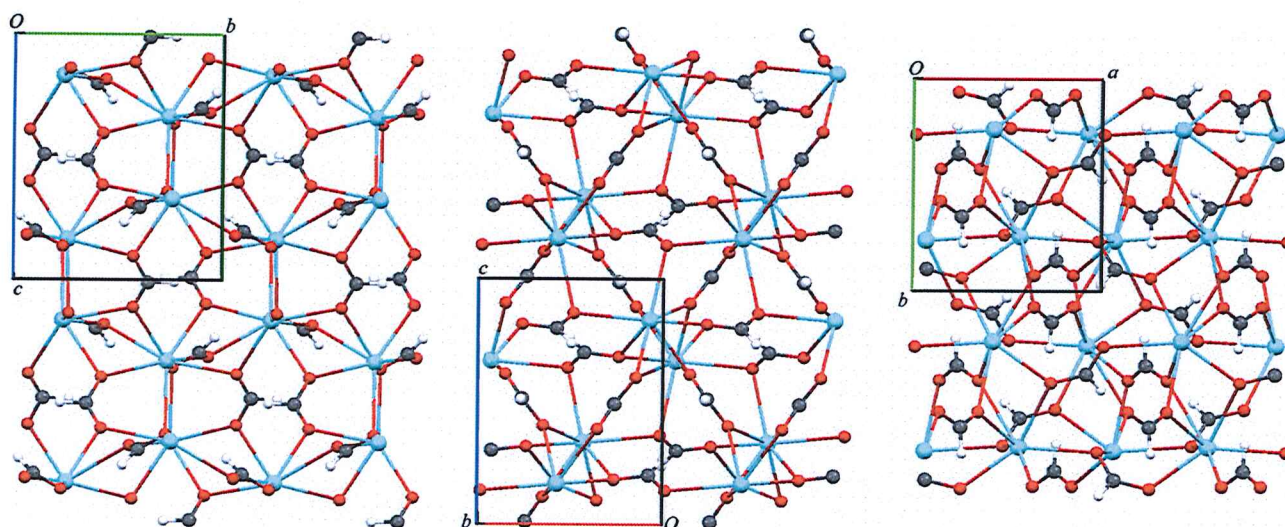


Figure 2
The crystal packing of (I), viewed (from left to right) down the *a*, *b* and *c* axes.

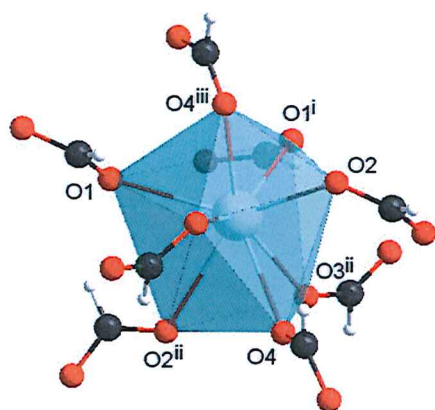


Figure 3
The distorted eightfold coordination polyhedron around the Pb^{2+} cation. [Symmetry codes: (i) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 2$; (ii) $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; (iii) $-x + 2, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$].

highly distorted displacement ellipsoids or, in some cases, nonpositive definite anisotropic displacement parameters. On the other hand, structure solution and refinement in $P2_12_12_1$ were carried out successfully, leading to a final R_1 value of 0.0354, which represents a better result than previous work [*viz.* 0.0549 in Harrison & Steel (1982)]. Finally, the selected space group was post-validated using *PLATON* (Spek, 2009), which did not suggest any other possible space group. The $P2_12_12_1$ symmetry for lead formate is not actually completely new, as it had been suggested very early on by Sugawara *et al.* (1951). However, based on the atomic coordinates published by those workers, we obtained a structure totally inconsistent with the well known geometries of formate groups, being strongly distorted and characterized by unrealistic bond lengths.

Part of the crystal structure of (I) is shown in Fig. 1 and projections of unit-cell contents are shown in Fig. 2. Selected geometric data are given in Table 1. The current structure in

the space group $P2_12_12_1$ qualitatively resembles that reported by Harrison & Steel (1982) in terms of the general structural characteristics (*i.e.* the Pb coordination and the general behaviour of the Pb–O bonds). Our investigation confirms that (I) is a three-dimensional coordination polymer, where the formate anions act as tetradentate bridging groups between adjacent Pb^{II} cations, which exhibit a distorted eightfold coordination (Fig. 3). As observed previously (Harrison & Steel, 1982), the Pb^{II} cation forms three shorter and five longer bonds to the O atoms. Quantitatively, the bond lengths in both structures differ, as expected in view of the incorrect space-group assignment. The correctness of the currently assigned space group is clearly indicated by the value of the Flack (1983) parameter [$x = 0.03$ (4)].

Experimental

The title compound can be obtained easily *via* literature methods [see, for example, Zhang *et al.* (2007) and Arnaiz *et al.* (2010)]. In the present work, crystals of lead formate were obtained by fractional crystallization from a formic-acid-containing solution of lead palmitate. A few drops of formic acid were added to a saturated solution of lead palmitate, $\text{Pb}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3]_2$, in MeOH. The mixture was refluxed for a few minutes and the white insoluble solid which formed was filtered off. The colourless saturated solution was collected in a small vial and crystallized by the diffusion method; the vial was placed in a screw-capped glass test tube containing a few millilitres of Et_2O and left at room temperature for several days. A small number of white lead formate single crystals were collected from the solution.

Crystal data

$[\text{Pb}(\text{HCO}_2)_2]$	$V = 423.92$ (8) \AA^3
$M_r = 297.24$	$Z = 4$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 6.5227$ (8) \AA	$\mu = 39.68$ mm^{-1}
$b = 7.4153$ (8) \AA	$T = 297$ K
$c = 8.7646$ (10) \AA	$0.15 \times 0.09 \times 0.08$ mm

Table 1
Selected geometric parameters (Å, °).

Pb1—O1	2.692 (10)	Pb1—O3 ⁱⁱ	2.839 (10)
Pb1—O2	2.498 (11)	Pb1—O4 ⁱⁱⁱ	2.575 (10)
Pb1—O3	2.556 (11)	C1—O1	1.259 (17)
Pb1—O4	2.722 (11)	C1—O2 ^{iv}	1.22 (2)
Pb1—O1 ⁱ	2.723 (10)	C2—O3 ^v	1.226 (19)
Pb1—O2 ⁱⁱ	2.848 (12)	C2—O4	1.249 (19)
O2—Pb1—O3	78.8 (4)	O2—Pb1—O3 ⁱⁱ	94.9 (3)
O2—Pb1—O4 ⁱⁱⁱ	67.2 (4)	O3—Pb1—O3 ⁱⁱ	136.5 (2)
O3—Pb1—O4 ⁱⁱⁱ	67.9 (4)	O4 ⁱⁱⁱ —Pb1—O3 ⁱⁱ	148.3 (4)
O2—Pb1—O1	141.0 (3)	O1—Pb1—O3 ⁱⁱ	122.2 (3)
O3—Pb1—O1	81.3 (3)	O4—Pb1—O3 ⁱⁱ	62.0 (3)
O4 ⁱⁱⁱ —Pb1—O1	74.4 (4)	O1 ⁱ —Pb1—O3 ⁱⁱ	70.0 (3)
O2—Pb1—O4	78.0 (4)	O2—Pb1—O2 ⁱⁱ	138.42 (19)
O3—Pb1—O4	74.6 (4)	O3—Pb1—O2 ⁱⁱ	87.8 (4)
O4 ⁱⁱⁱ —Pb1—O4	132.5 (3)	O4 ⁱⁱⁱ —Pb1—O2 ⁱⁱ	141.8 (4)
O1—Pb1—O4	127.7 (4)	O1—Pb1—O2 ⁱⁱ	73.1 (3)
O2—Pb1—O1 ⁱ	83.9 (4)	O4—Pb1—O2 ⁱⁱ	60.5 (4)
O3—Pb1—O1 ⁱ	149.1 (3)	O1 ⁱ —Pb1—O2 ⁱⁱ	121.5 (4)
O4 ⁱⁱⁱ —Pb1—O1 ⁱ	81.8 (4)	O3 ⁱⁱ —Pb1—O2 ⁱⁱ	68.7 (3)
O1—Pb1—O1 ⁱ	97.0 (3)	O2 ^{iv} —C1—O1	129.5 (14)
O4—Pb1—O1 ⁱ	126.4 (3)	O3 ^v —C2—O4	127.0 (14)

Symmetry codes: (i) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 2$; (ii) $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; (iii) $-x + 2, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; (iv) $x - 1, y, z$; (v) $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$.

Data collection

Stoe Stadi IV diffractometer
equipped with an Oxford
Sapphire I CCD area detector
Absorption correction: numerical
[*X-RED* (Stoe & Cie, 1999) and

X-SHAPE (Stoe & Cie, 2001)]
 $T_{\min} = 0.011, T_{\max} = 0.058$
3678 measured reflections
1026 independent reflections
867 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.086$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.035$
 $wR(F^2) = 0.079$
 $S = 1.00$
1026 reflections
65 parameters
H-atom parameters constrained

$\Delta\rho_{\max} = 1.30 \text{ e \AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\min} = -1.94 \text{ e \AA}^{-3}$
Absolute structure: Flack (1983),
with 404 Bijvoet pairs
Flack parameter: 0.03 (4)

H atoms were placed in idealized positions and refined as riding, with C—H = 0.93 Å and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. *PLATON* (Spek, 2009) was used for analysing and validating the symmetry, while the Flack parameter (Flack, 1983) was used to determine the absolute structure.

Data collection: *CrysAlis CCD* (Oxford Diffraction, 2005); cell refinement: *CrysAlis RED* (Oxford Diffraction, 2005); data reduction: *CrysAlis RED*; program(s) used to solve structure: *WinGX* (Farrugia, 1999) and *SUPERFLIP* (Palatinus & Chapuis, 2007); program(s) used to refine structure: *WinGX* (Farrugia, 1999) and

SHELXL97 (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *Mercury* (Macrae *et al.*, 2008); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2010).

The European Social Fund FSE 2007–2013 of the Veneto Region is gratefully acknowledged for the grant supporting this research. The research was also partially supported by the 'Progetto d'Ateneo 2006' to FN. AL thanks Professor Luciano Pandolfo and the referees for useful suggestions.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: SK3452). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
Arnaiz, F. J., Pedrosa, M. R. & Aguado, R. (2010). *Inorganic Experiments*, 3rd ed., edited by J. D. Woollins, pp. 43–46. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
Flack, H. D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 876–881.
Hahn, T. (2002). Editor. *International Tables for Crystallography*, Vol. A, *Space-Group Symmetry*, 5th ed., pp. 206–207 and 298–299. Dordrecht: Springer.
Halla, F. & Zimmermann, L. (1932). *Z. Kristallogr.* **83**, 497–498.
Harrison, P. G. & Steel, A. T. (1982). *J. Organomet. Chem.* **239**, 105–113.
Higgitt, C., Spring, M. & Saunders, D. (2003). *Nail Gallery Tech. Bull.* **24**, 75–95.
Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 466–470.
Niklasson, A., Johansson, L.-G. & Svensson, J.-E. (2004). Proceedings of Metal 2004, 4–8 October 2004, National Museum of Australia, Canberra ACT, Australia, pp. 273–280.
Oxford Diffraction (2005). *CrysAlis RED* and *CrysAlis CCD*. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England.
Palatinus, L. & Chapuis, G. (2007). *J. Appl. Cryst.* **40**, 786–790.
Plater, M. J., de Silva, B., Gelbrich, T., Hursthouse, M. B., Higgitt, C. L. & Saunders, D. R. (2003). *Polyhedron*, **22**, 3171–3179.
Schieweck, A., Salthammer, T. & Watts, S. F. (2009). *Organic Indoor Air Pollutants. Occurrence, Measurement*, edited by T. Salthammer & E. Uhde, p. 273. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
Stoe & Cie (1999). *X-RED*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
Stoe & Cie (2001). *X-SHAPE*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
Sugawara, T., Kakudo, M., Saito, Y. & Nitta, I. (1951). *X-sen*, **6**, 85–94.
Tétreault, J., Robbiola, L., Cano, E., van Bommel, M., Scott, D., Dennis, M., Barthés-Labrousse, M.-G. & Minel, L. (2003). *Stud. Conserv.* **48**, 237–250.
Tétreault, J., Sirois, J. & Stamatopoulou, E. (1998). *Stud. Conserv.* **43**, 17–32.
Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.
Wilson, A. J. C. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 318–321.
Zhang, J., Liu, J.-J., Zhang, Z.-H., Lv, X.-C., Sun, L.-X., Xu, F., Tan, Z.-C., Zhang, T. & Sawada, Y. (2007). *J. Therm. Anal. Calorim.* **89**, 643–647.

supplementary materials

Acta Cryst. (2013). C69, 41-43 [doi:10.1107/S010827011204913X]

Re-investigation of lead(II) formate

Arianna Lanza, Arianna Gambirasi, Monica Favaro, Luca Peruzzo, Matteo Chiurato and Fabrizio Nestola

Poly[di- μ_4 -formate-lead(II)]

Crystal data

[Pb(HCO ₂) ₂]	$D_x = 4.657 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 297.24$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
Orthorhombic, $P2_12_12_1$	Cell parameters from 2211 reflections
$a = 6.5227 (8) \text{ \AA}$	$\theta = 3.6\text{--}43.1^\circ$
$b = 7.4153 (8) \text{ \AA}$	$\mu = 39.68 \text{ mm}^{-1}$
$c = 8.7646 (10) \text{ \AA}$	$T = 297 \text{ K}$
$V = 423.92 (8) \text{ \AA}^3$	Block, colourless
$Z = 4$	$0.15 \times 0.09 \times 0.08 \text{ mm}$
$F(000) = 512$	

Data collection

Stoe STADI IV	$T_{\min} = 0.011, T_{\max} = 0.058$
diffractometer equipped with an Oxford	3678 measured reflections
Sapphire I CCD area detector	1026 independent reflections
Radiation source: fine-focus sealed tube	867 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Graphite monochromator	$R_{\text{int}} = 0.086$
φ and ω scans	$\theta_{\max} = 28.0^\circ, \theta_{\min} = 3.6^\circ$
Absorption correction: numerical	$h = -8 \rightarrow 7$
[<i>X-RED</i> (Stoe & Cie, 1999) and <i>X-SHAPE</i> (Stoe & Cie, 2001)]	$k = -9 \rightarrow 8$
	$l = -11 \rightarrow 11$

Refinement

Refinement on F^2	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
Least-squares matrix: full	H-atom parameters constrained
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.035$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0321P)^2]$
$wR(F^2) = 0.079$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.00$	$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
1026 reflections	$\Delta\rho_{\max} = 1.30 \text{ e \AA}^{-3}$
65 parameters	$\Delta\rho_{\min} = -1.94 \text{ e \AA}^{-3}$
0 restraints	Absolute structure: Flack (1983), with 404
Primary atom site location: structure-invariant direct methods	Bijvoet pairs
Secondary atom site location: difference Fourier map	Flack parameter: 0.03 (4)

Special details

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Pb1	0.92919 (8)	0.25999 (6)	0.83375 (7)	0.02668 (16)
O1	0.5193 (15)	0.2353 (14)	0.8629 (12)	0.033 (2)
O2	1.2416 (17)	0.0663 (13)	0.8153 (18)	0.041 (3)
O3	0.8524 (18)	0.0793 (14)	0.5921 (13)	0.030 (2)
O4	1.144 (2)	0.4259 (13)	0.6077 (13)	0.035 (3)
C1	0.421 (3)	0.1095 (17)	0.8001 (14)	0.022 (3)
C2	1.247 (2)	0.349 (2)	0.5066 (19)	0.028 (3)
H1	0.4957	0.0391	0.7322	0.027*
H2	1.2436	0.2234	0.5062	0.034*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Pb1	0.0267 (2)	0.0235 (2)	0.0298 (3)	0.0009 (3)	-0.0014 (2)	-0.0018 (3)
C1	0.030 (7)	0.030 (6)	0.008 (6)	0.010 (7)	0.002 (6)	0.001 (4)
O1	0.028 (5)	0.028 (5)	0.044 (6)	-0.001 (5)	0.000 (4)	0.011 (6)
O4	0.043 (7)	0.028 (5)	0.034 (6)	-0.004 (5)	0.018 (5)	-0.011 (5)
O2	0.031 (7)	0.026 (5)	0.067 (9)	0.004 (4)	0.013 (6)	0.004 (6)
C2	0.028 (7)	0.033 (8)	0.024 (8)	0.003 (6)	0.001 (6)	0.001 (7)
O3	0.024 (6)	0.032 (5)	0.033 (6)	0.002 (4)	-0.007 (5)	-0.001 (5)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Pb1—O1	2.692 (10)	Pb1—O4 ⁱⁱⁱ	2.575 (10)
Pb1—O2	2.498 (11)	C1—O1	1.259 (17)
Pb1—O3	2.556 (11)	C1—O2 ^{iv}	1.22 (2)
Pb1—O4	2.722 (11)	C1—H1	0.9300
Pb1—O1 ⁱ	2.723 (10)	C2—O3 ^v	1.226 (19)
Pb1—O2 ⁱⁱ	2.848 (12)	C2—O4	1.249 (19)
Pb1—O3 ⁱⁱⁱ	2.839 (10)	C2—H2	0.9300
O2—Pb1—O3	78.8 (4)	O2—Pb1—O2 ⁱⁱ	138.42 (19)
O2—Pb1—O4 ⁱⁱⁱ	67.2 (4)	O3—Pb1—O2 ⁱⁱ	87.8 (4)
O3—Pb1—O4 ⁱⁱⁱ	67.9 (4)	O4 ⁱⁱⁱ —Pb1—O2 ⁱⁱ	141.8 (4)
O2—Pb1—O1	141.0 (3)	O1—Pb1—O2 ⁱⁱ	73.1 (3)
O3—Pb1—O1	81.3 (3)	O4—Pb1—O2 ⁱⁱ	60.5 (4)
O4 ⁱⁱⁱ —Pb1—O1	74.4 (4)	O1 ⁱ —Pb1—O2 ⁱⁱ	121.5 (4)

supplementary materials

O2—Pb1—O4	78.0 (4)	O3 ⁱⁱ —Pb1—O2 ⁱⁱ	68.7 (3)
O3—Pb1—O4	74.6 (4)	O2 ^{iv} —C1—O1	129.5 (14)
O4 ⁱⁱⁱ —Pb1—O4	132.5 (3)	O2 ^{iv} —C1—H1	115.3
O1—Pb1—O4	127.7 (4)	O1—C1—H1	115.3
O2—Pb1—O1 ⁱ	83.9 (4)	C1—O1—Pb1	121.0 (10)
O3—Pb1—O1 ⁱ	149.1 (3)	C1—O1—Pb1 ^{vi}	109.0 (9)
O4 ⁱⁱⁱ —Pb1—O1 ⁱ	81.8 (4)	Pb1—O1—Pb1 ^{vi}	107.8 (3)
O1—Pb1—O1 ⁱ	97.0 (3)	C2—O4—Pb1 ⁱⁱ	133.0 (10)
O4—Pb1—O1 ⁱ	126.4 (3)	C2—O4—Pb1	125.9 (9)
O2—Pb1—O3 ⁱⁱ	94.9 (3)	Pb1 ⁱⁱ —O4—Pb1	101.2 (3)
O3—Pb1—O3 ⁱⁱ	136.5 (2)	C1 ^{vii} —O2—Pb1	129.7 (9)
O4 ⁱⁱⁱ —Pb1—O3 ⁱⁱ	148.3 (4)	O3 ^v —C2—O4	127.0 (14)
O1—Pb1—O3 ⁱⁱ	122.2 (3)	O3 ^v —C2—H2	116.5
O4—Pb1—O3 ⁱⁱ	62.0 (3)	O4—C2—H2	116.5
O1 ⁱ —Pb1—O3 ⁱⁱ	70.0 (3)	C2 ^{viii} —O3—Pb1	117.8 (10)

Symmetry codes: (i) $x+1/2, -y+1/2, -z+2$; (ii) $-x+2, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+2, y-1/2, -z+3/2$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $x+1/2, -y+1/2, -z+1$; (vi) $x-1/2, -y+1/2, -z+2$; (vii) $x+1, y, z$; (viii) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$.



Università
Ca' Foscari
Venezia

DEPOSITO ELETTRONICO DELLA TESI DI DOTTORATO

DICHIARAZIONE SOSTITUTIVA DELL'ATTO DI NOTORIETA'

(Art. 47 D.P.R. 445 del 28/12/2000 e relative modifiche)

Io sottoscritto ARIANNA GAMBIRASI
nat A a VENEZIA (prov. VE) il 30.04.1970
residente a VENEZIA in CANNAREGIO n. 2422

Matricola (se posseduta) 740742 Autore della tesi di dottorato dal titolo:
LA DIFFRAZIONE DEGLI ELETTRONI RETRODIFFUSI NELLO
STUDIO DI MATERIALI MICRO- E NANO-STRUTTURATI IN
MATRICI ETEROGENEE

Dottorato di ricerca in SCIENZE CHIMICHE
(in cotutela con ICIS - CNR)
Ciclo XXV

Anno di conseguimento del titolo 2013

DICHIARO

di essere a conoscenza:

- 1) del fatto che in caso di dichiarazioni mendaci, oltre alle sanzioni previste dal codice penale e dalle Leggi speciali per l'ipotesi di falsità in atti ed uso di atti falsi, decado fin dall'inizio e senza necessità di nessuna formalità dai benefici conseguenti al provvedimento emanato sulla base di tali dichiarazioni;
- 2) dell'obbligo per l'Università di provvedere, per via telematica, al deposito di legge delle tesi di dottorato presso le Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e di Firenze al fine di assicurarne la conservazione e la consultabilità da parte di terzi;
- 3) che l'Università si riserva i diritti di riproduzione per scopi didattici, con citazione della fonte;
- 4) del fatto che il testo integrale della tesi di dottorato di cui alla presente dichiarazione viene archiviato e reso consultabile via Internet attraverso l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto dell'Università Ca' Foscari, oltre che attraverso i cataloghi delle Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e Firenze;
- 5) del fatto che, ai sensi e per gli effetti di cui al D.Lgs. n. 196/2003, i dati personali raccolti saranno trattati, anche con strumenti informatici, esclusivamente nell'ambito del procedimento per il quale la presentazione viene resa;
- 6) del fatto che la copia della tesi in formato elettronico depositato su supporto digitale presso la segreteria didattica del dipartimento di riferimento del corso di dottorato in due copie di cui una da trasmettere alle Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e Firenze, è del tutto corrispondente alla tesi in formato cartaceo, controfirmata dal tutor, consegnata presso la segreteria didattica del dipartimento di riferimento del corso di dottorato ai fini del deposito presso l'Archivio di Ateneo, e che di conseguenza va esclusa qualsiasi responsabilità dell'Ateneo stesso per quanto riguarda eventuali errori, imprecisioni o omissioni nei contenuti della tesi;
- 7) del fatto che la copia consegnata in formato cartaceo, controfirmata dal tutor, depositata nell'Archivio di Ateneo, è l'unica alla quale farà riferimento l'Università per rilasciare, a richiesta, la dichiarazione di conformità di eventuali copie;

Data 31.01.2013

Firma Arianna Gambirasi

NON AUTORIZZO

l'Università a riprodurre ai fini dell'immissione in rete e a comunicare al pubblico tramite servizio on line entro l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto la tesi depositata per un periodo di 12 (dodici) mesi a partire dalla data di conseguimento del titolo di dottore di ricerca.

DICHIARO

- 1) che la tesi, in quanto caratterizzata da vincoli di segretezza, non dovrà essere consultabile on line da terzi per un periodo di 12 (dodici) mesi a partire dalla data di conseguimento del titolo di dottore di ricerca;
- 2) di essere a conoscenza del fatto che la versione elettronica della tesi dovrà altresì essere depositata a cura dell'Ateneo presso le Biblioteche Nazionali Centrali di Roma e Firenze dove sarà comunque consultabile su PC privi di periferiche; la tesi sarà inoltre consultabile in formato cartaceo presso l'Archivio Tesi di Ateneo;
- 3) di essere a conoscenza che allo scadere del dodicesimo mese a partire dalla data di conseguimento del titolo di dottore di ricerca la tesi sarà immessa in rete e comunicata al pubblico tramite servizio on line entro l'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto.

Specificare la motivazione:

- motivi di segretezza e/o di proprietà dei risultati e/o informazioni sensibili dell'Università Ca' Foscari di Venezia.
- motivi di segretezza e/o di proprietà dei risultati e informazioni di enti esterni o aziende private che hanno partecipato alla realizzazione del lavoro di ricerca relativo alla tesi di dottorato.
- dichiaro che la tesi di dottorato presenta elementi di innovazione per i quali è già stata attivata / si intende attivare la seguente procedura di tutela:

.....;

- Altro (specificare):

.....
.....
.....

A tal fine:

- consegno la copia integrale della tesi in formato elettronico su supporto digitale presso la segreteria didattica del dipartimento di riferimento del corso di dottorato in due copie di cui una da trasmettere alle Biblioteche Nazionali di Roma e Firenze e l'altra da versare all'Archivio di Ateneo che si impegna al rispetto del periodo di embargo prima della sua pubblicazione on line nell'Archivio Istituzionale ad Accesso Aperto dell'Università Ca' Foscari;
- consegno la copia integrale della tesi in formato cartaceo presso la segreteria didattica del dipartimento di riferimento del corso di dottorato ai fini del deposito presso l'Archivio di Ateneo.

Data 31.01.2013 Firma Antonio Gaubines

La presente dichiarazione è sottoscritta dall'interessato in presenza del dipendente addetto, ovvero sottoscritta e inviata, unitamente a copia fotostatica non autenticata di un documento di identità del dichiarante, all'ufficio competente via fax, ovvero tramite un incaricato, oppure a mezzo posta.

Firma del dipendente addetto

Ai sensi dell'art. 13 del D.Lgs. n. 196/03 si informa che il titolare del trattamento dei dati forniti è l'Università Ca' Foscari - Venezia.

I dati sono acquisiti e trattati esclusivamente per l'espletamento delle finalità istituzionali d'Ateneo; l'eventuale rifiuto di fornire i propri dati personali potrebbe comportare il mancato espletamento degli adempimenti necessari e delle procedure amministrative di gestione delle carriere studenti. Sono comunque riconosciuti i diritti di cui all'art. 7 D. Lgs. n. 196/03.

