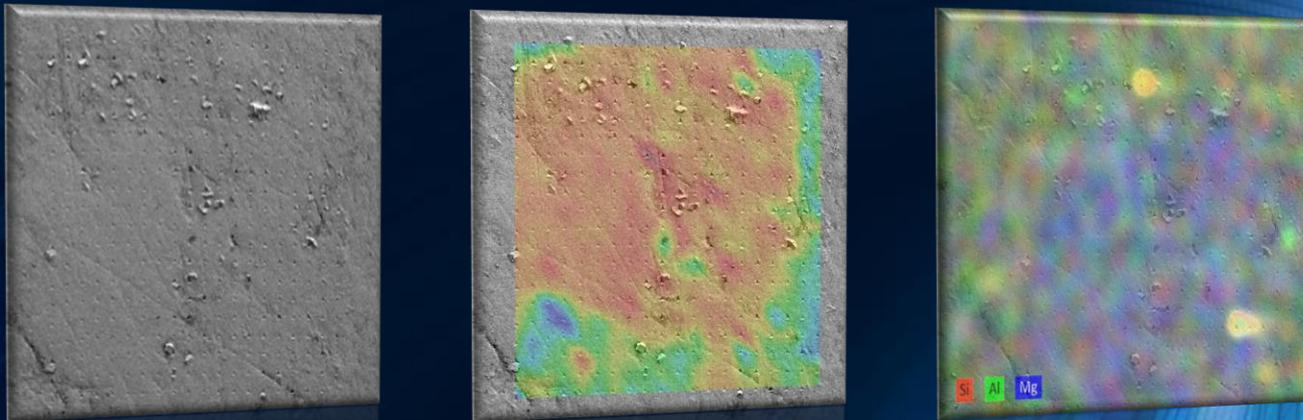
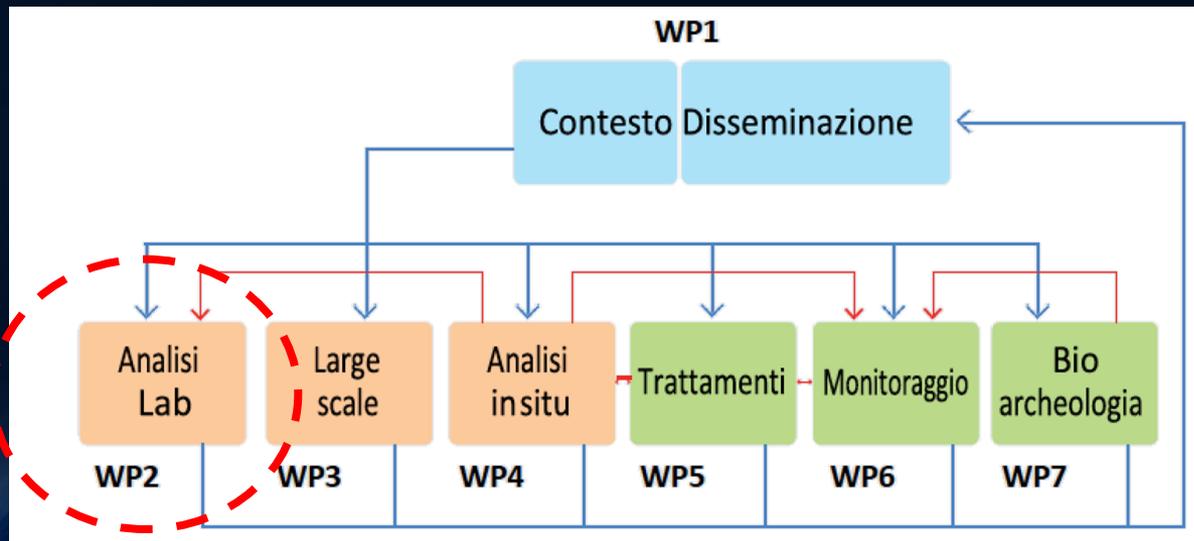


Tecniche avanzate di microscopia elettronica e spettroscopia meccanica nell'ambito dei beni culturali



Prof. E.Bemporad, D. De Felicis Ph.D, R. Moscatelli Ph.D.

- Caratterizzazione degli affreschi provenienti da ambienti diversi
 - Dip. di Ingegneria: Analisi correlativa composizione, microstruttura e meccanica dei materiali



Materiali e metodi:

- Preparazione dei campioni
- Analisi preliminari della superficie (studio della rugosità)
- Analisi morfologico-compositiva (SEM-FIB-EDS)
- Caratterizzazione meccanica (High Speed Nanoindentation)
- Microscopia correlativa (SEM - EDS - mappa meccanica)

Campioni :

Sample Original Code	LIME Code
23 Gruppo 4	4003
19 Gruppo 3	4004
17 Gruppo 2	4005
22 Gruppo 5	22

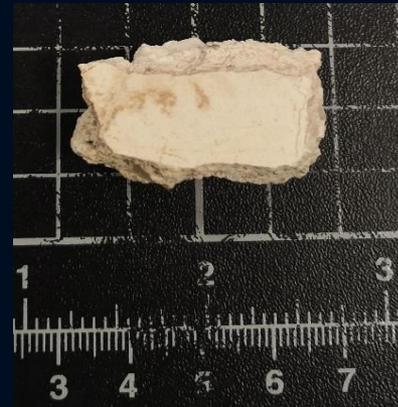
Mapping Nanoindentazione
 FIB



4003



4004



4005



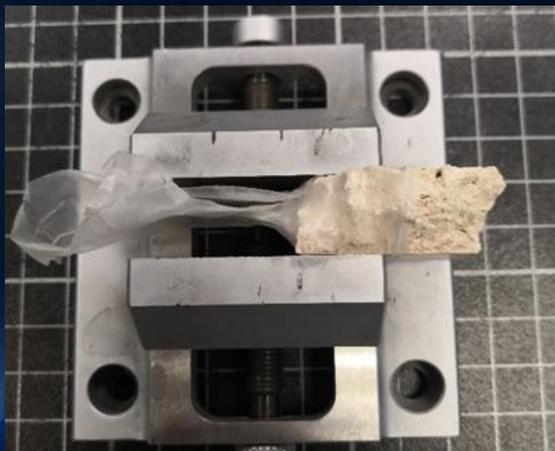
22

Requisito fondamentale:

- Evitare quanto possibile di danneggiare il reperto!!!

Preparativa:

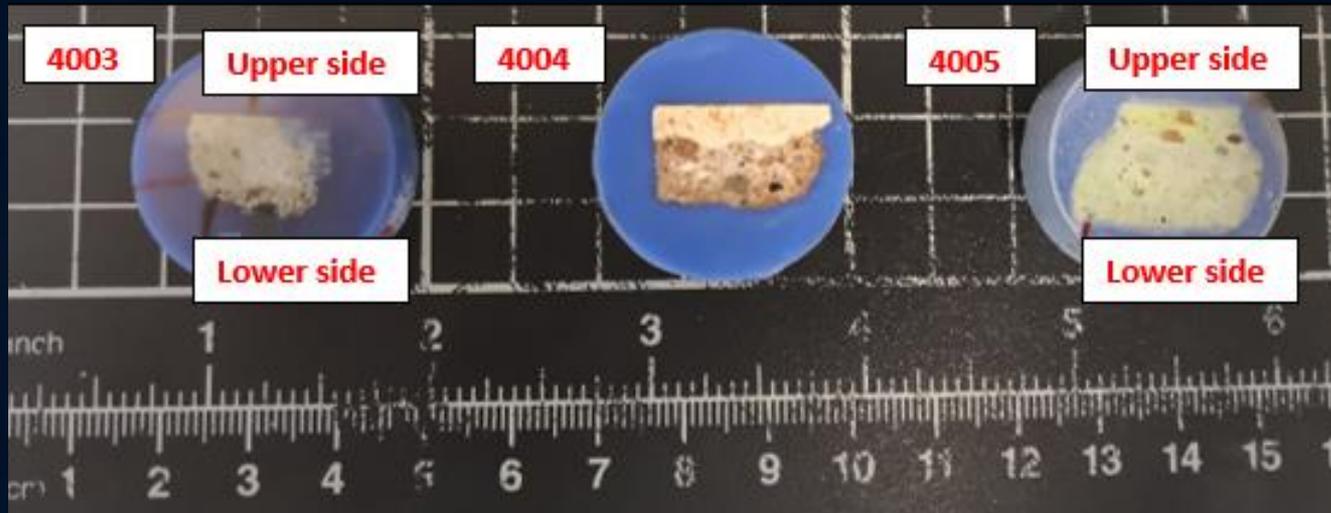
- Fresa per hobbistica (Dremel): impiegando gli strumenti per il sezionamento utilizzati nella preparativa metallografica si rischia di sgretolare la malta



- Prelievo del campione dal reperto:



- Inglobamento:
 - Resina a freddo (acrilica): poco invasiva e basso coefficiente di ritiro (maggiore adesione e protezione del campione)

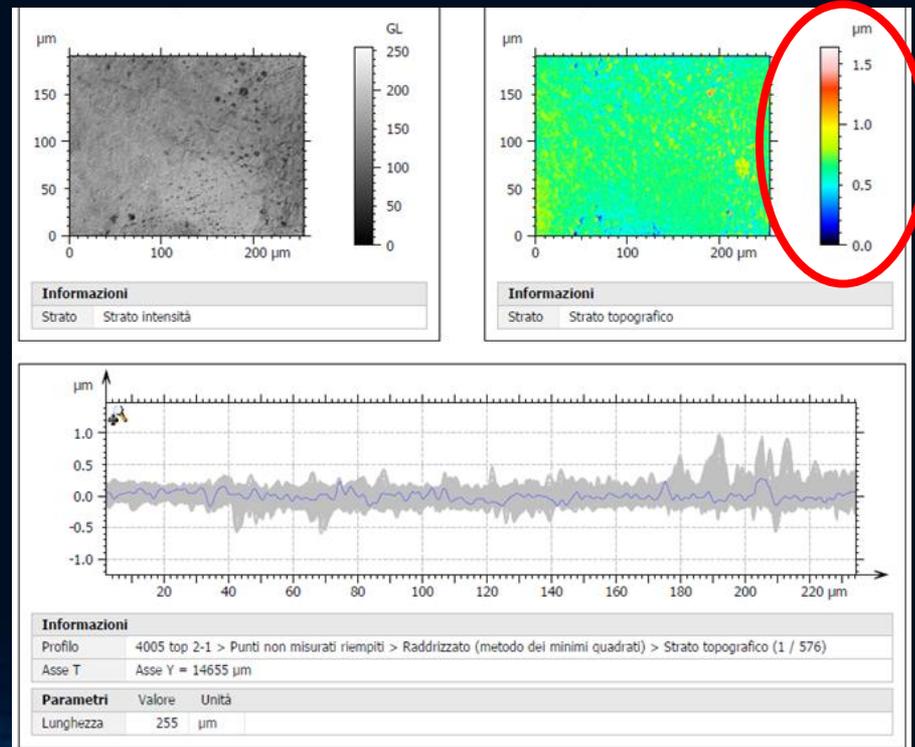


- Lucidatura:
 - Lucidatura possibilmente automatica:
 - Bassi carico
 - Basse velocità
 - Tempi elevati

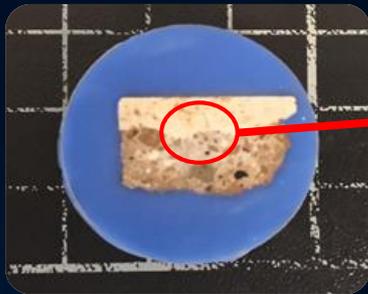


Requisito fondamentale per la mappatura meccanica:

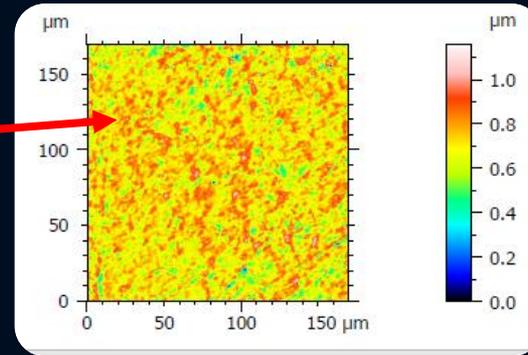
- Lucidatura omogenea e con bassa rugosità superficiale residua.
- L'impronta di una nanoindentazione deve essere almeno 10 volte più profonda della R_a



- Rugosità superficiale non idonea:

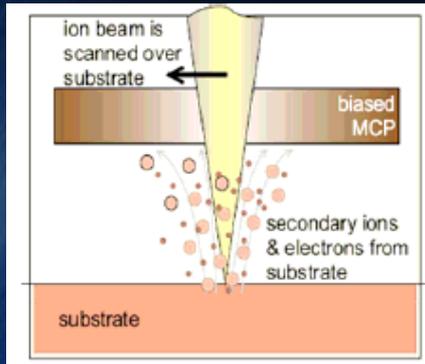
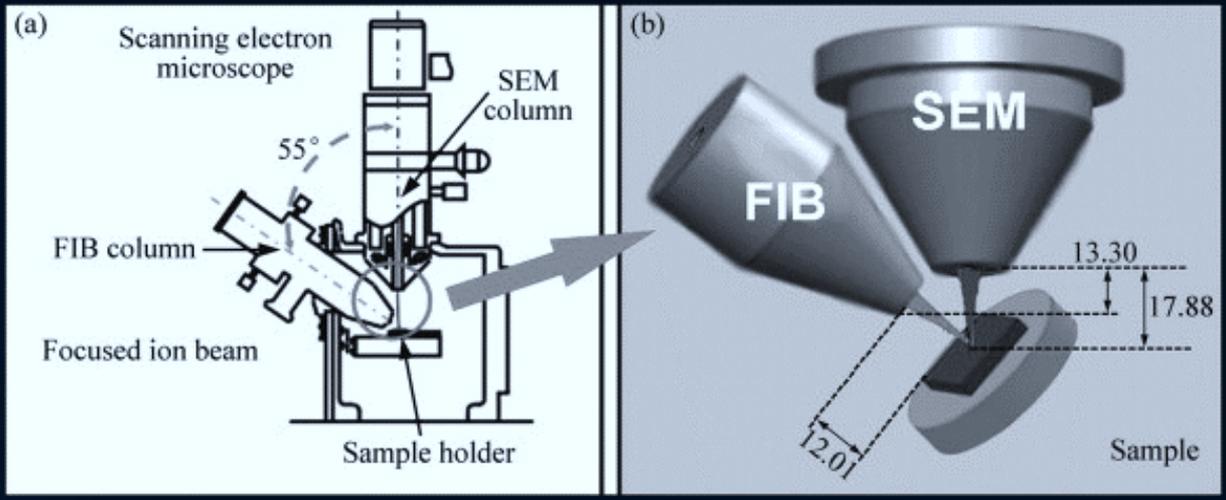


4004

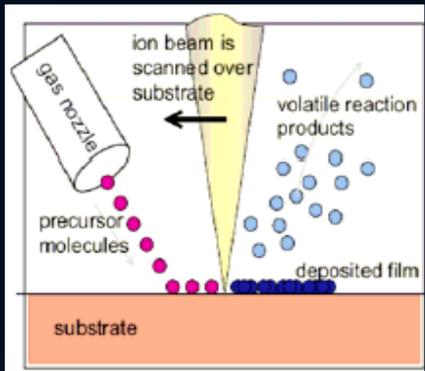


Sample	Ra [nm]
4003 Upper side	79.1 ± 12.2
4003 Lower side	74.2 ± 10.4
4005 Upper side	51 ± 10.8
4005 Lower side	43.4 ± 12.6

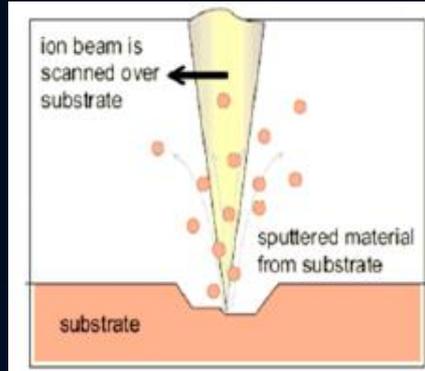
Caratterizzazione morfologica in sezione tramite FIB



Imaging:



Deposition:

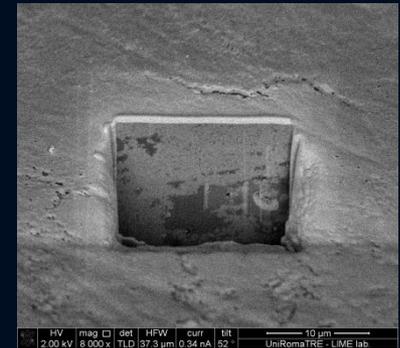
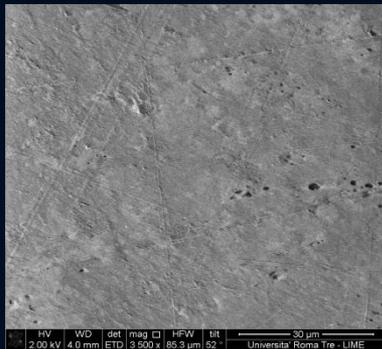


Milling:

Caratterizzazione morfologica in sezione tramite FIB

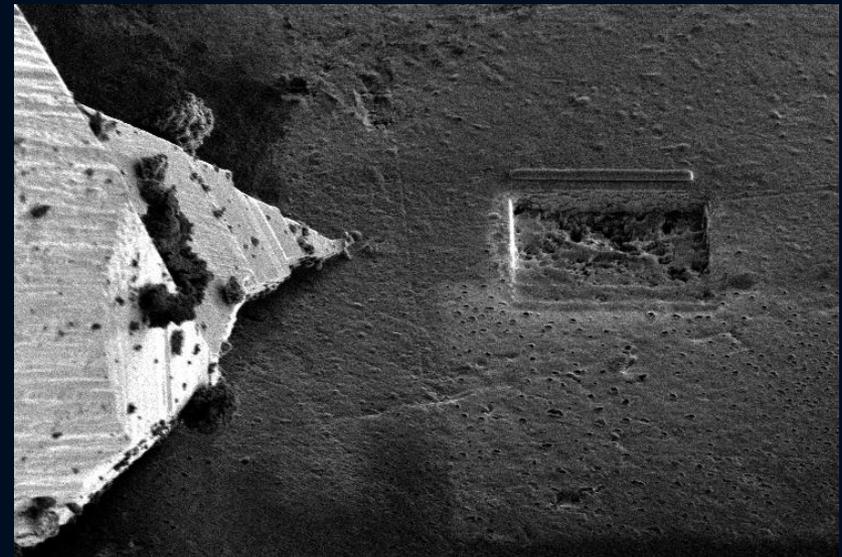
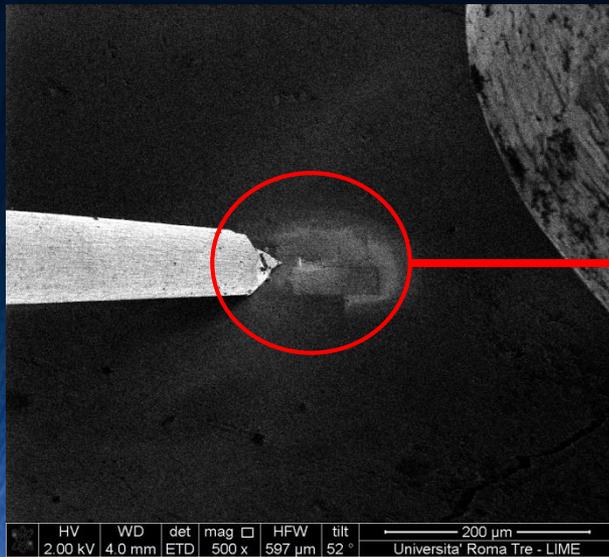


Sample 22

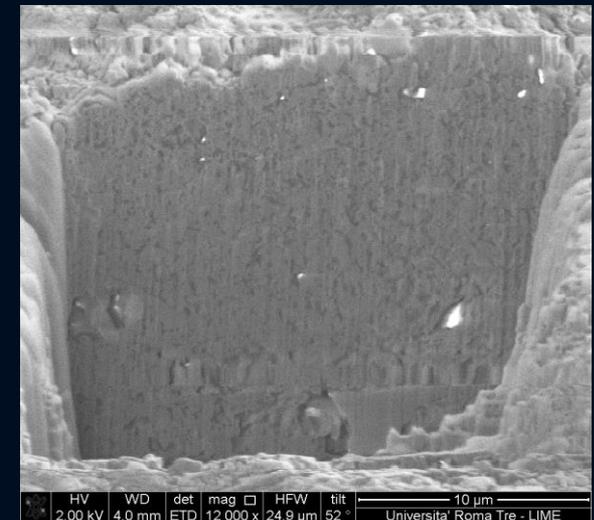
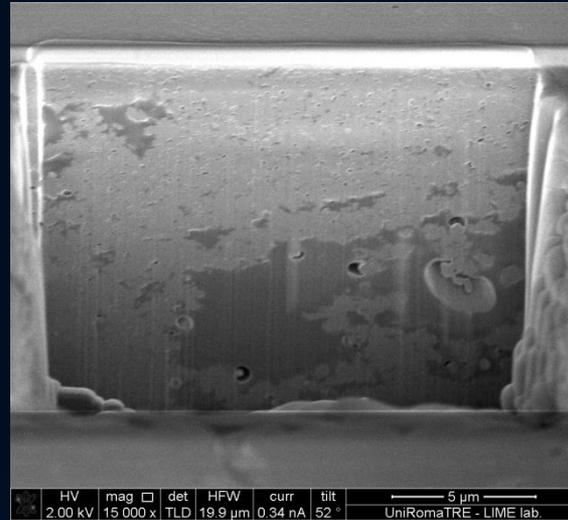
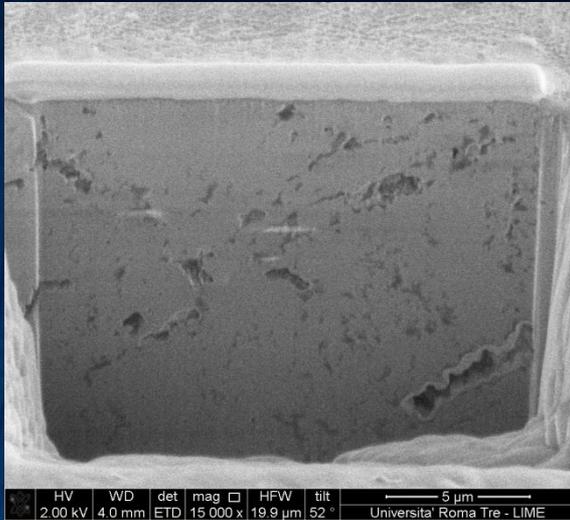


- Problema: campione non conduttivo e non può essere metallizzato!!! → charge up

Impiego del micromanipolatore per mettere a terra la superficie adiacente alla sezione da realizzare



Confronto della microstruttura (sezione FIB):

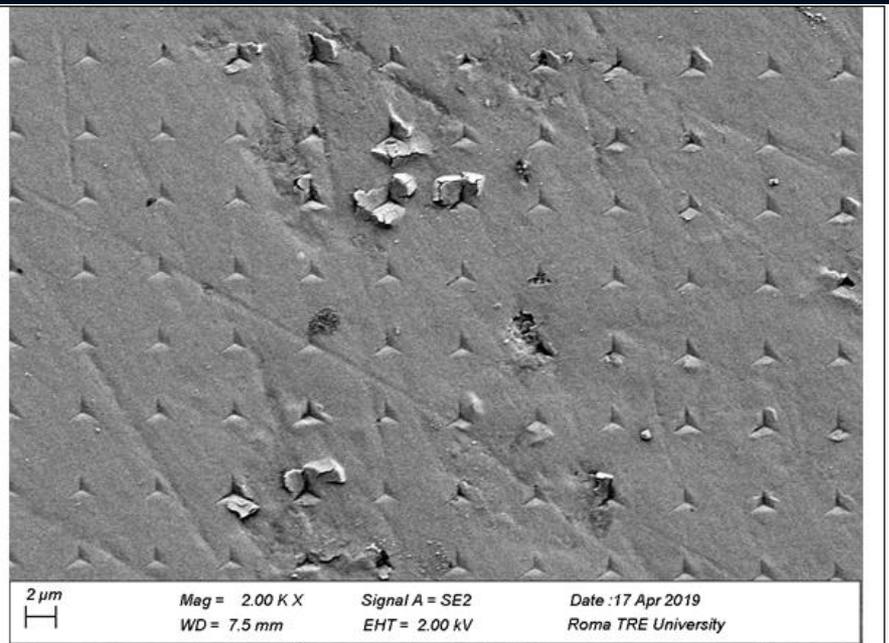


Limite della tecnica: L'altezza della sezione è limitata a poche decine di micron → Plasma FIB

Caratterizzazione morfologica (SEM)

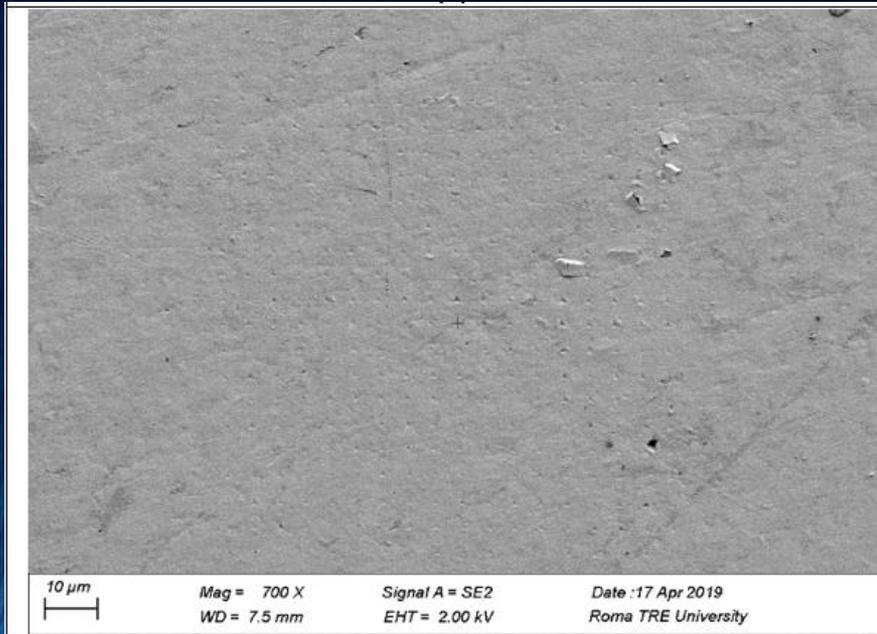


4003 Upper side

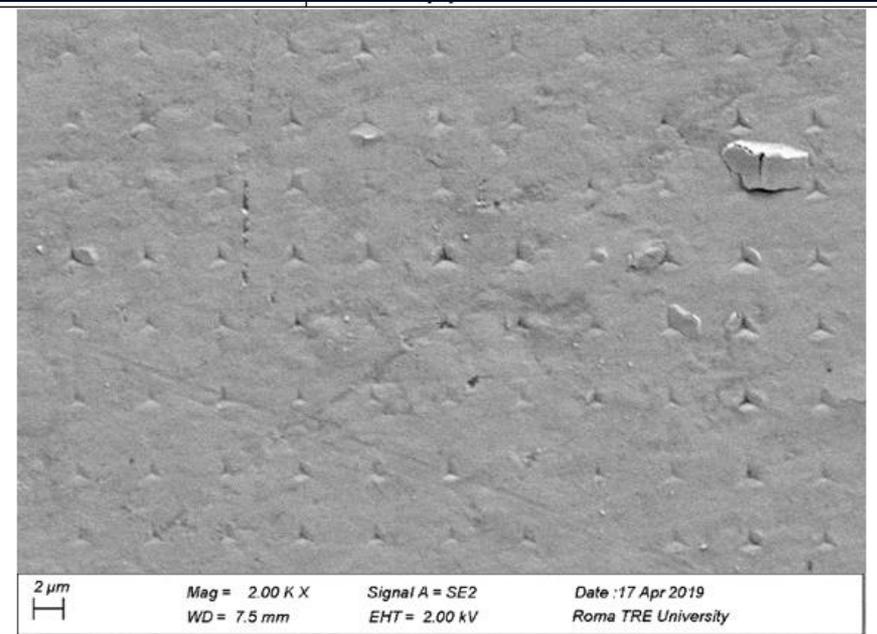


4003 Upper side

Caratterizzazione morfologica (SEM)

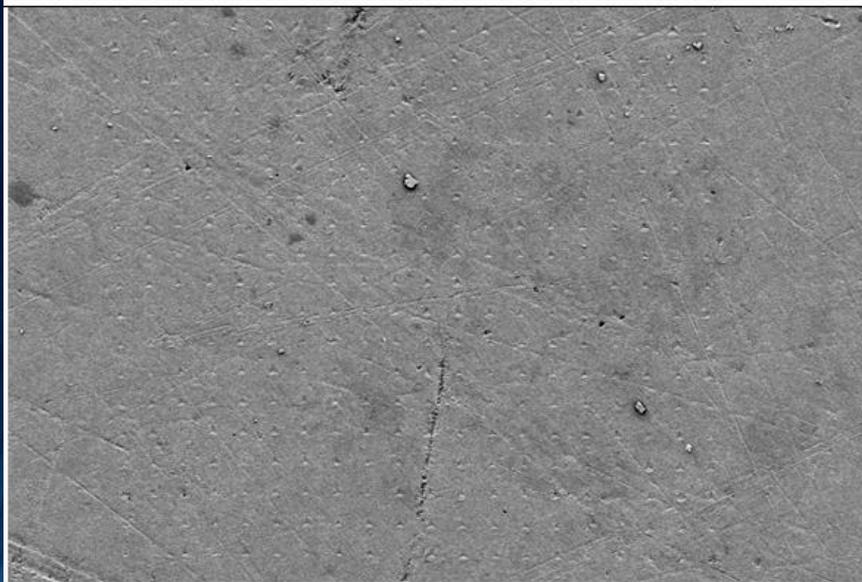


4003 Lower side



4003 Lower side

Caratterizzazione morfologica (SEM)



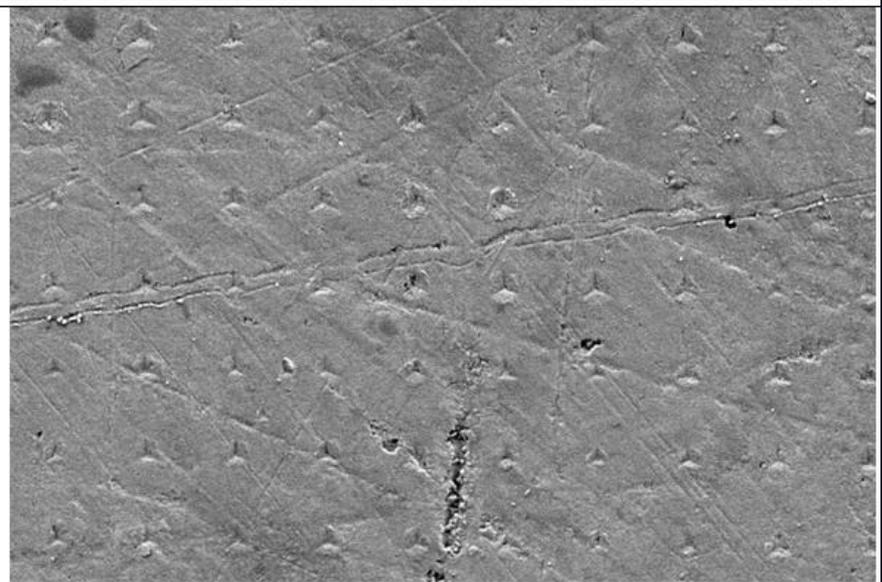
10 μ m

Mag = 700 X
WD = 7.5 mm

Signal A = SE2
EHT = 2.00 kV

Date :17 Apr 2019
Roma TRE University

4005 Upper side



2 μ m

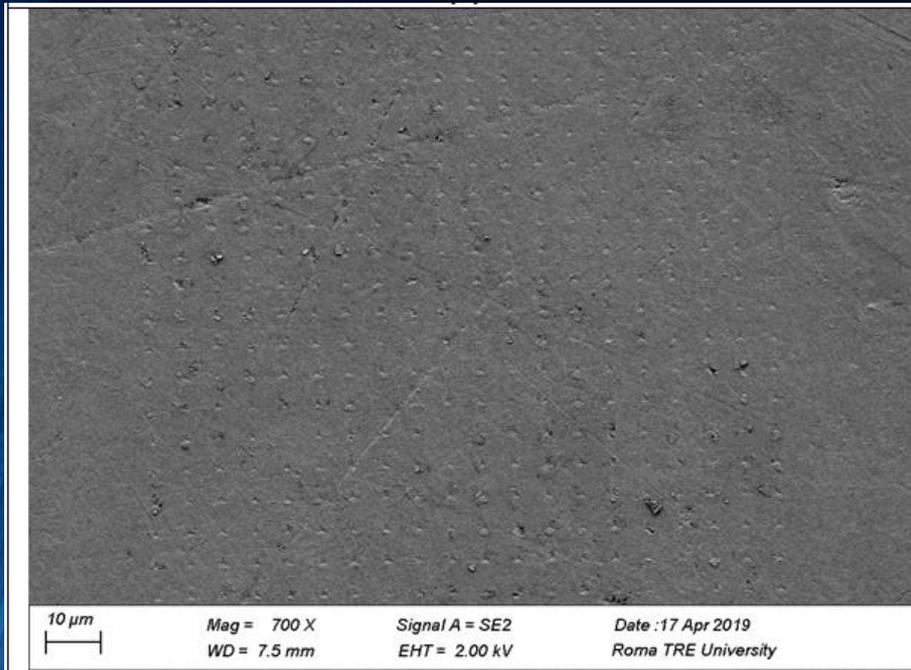
Mag = 2.00 K X
WD = 7.5 mm

Signal A = SE2
EHT = 2.00 kV

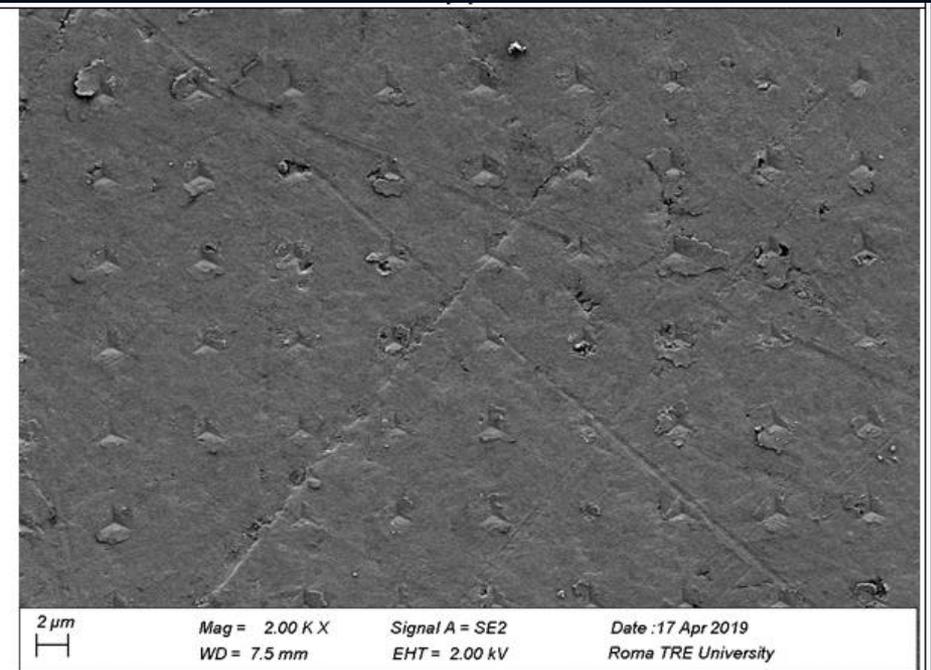
Date :17 Apr 2019
Roma TRE University

4005 Upper side

Caratterizzazione morfologica (SEM)



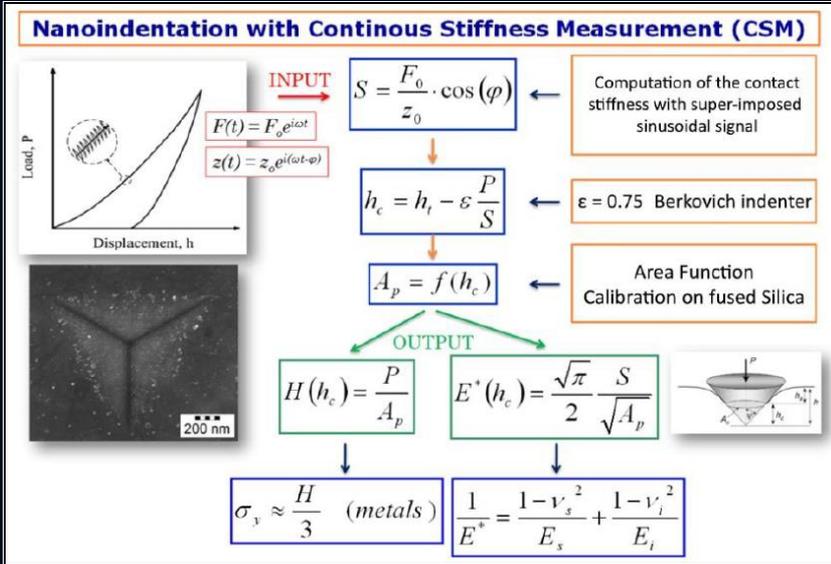
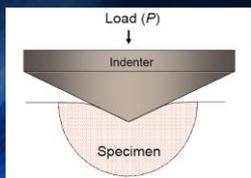
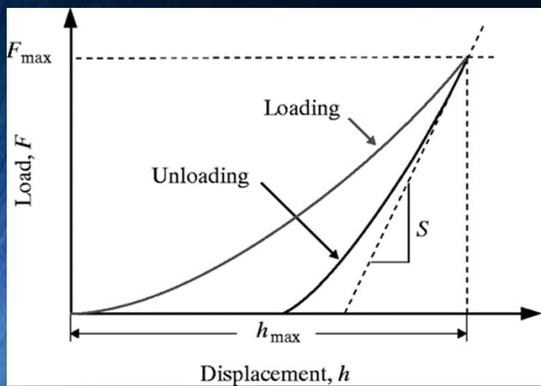
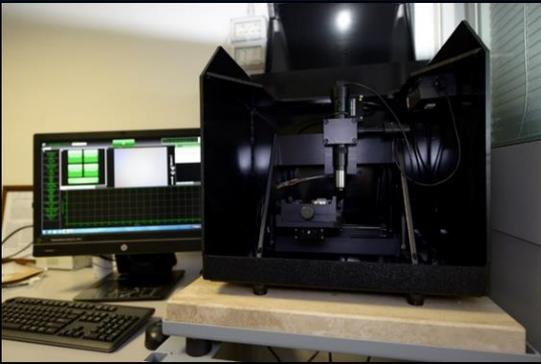
4005 Lower side



4005 Lower side

Caratterizzazione meccanica (high speed nanoindentation)

- Obiettivo: mappa superficiale delle proprietà meccaniche di un campione eterogeneo (identificazione delle fasi presenti)
- Fasi: zone con proprietà meccaniche simili.



- Hardness
- Elastic Modulus

Measurement capabilities:

- Storage & Loss Modulus
- Yield Stress
- Work hardening
- Fracture Toughness
- Residual stress
- Creep Parameters

Setting per la nanoindentazione:

- Calibrazione dello strumento
- Correzione del drift termico
- Accuratezza del posizionamento in X e Y
- Calibrazione della funzione d'area della punta
- Setting del carico o dell'affondamento

Setting per l'High Speed nanoindentation):

- Numero di righe e colonne (area)
- Numero di indentazioni per riga e colonna
- Spacing

Esempio video:

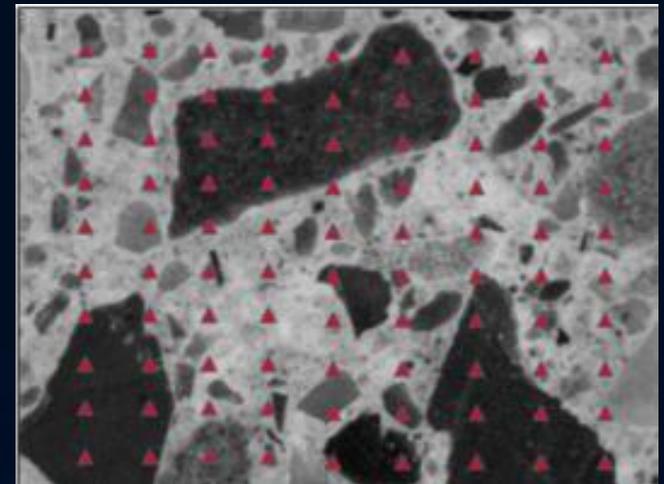


Informazioni ottenibili:

- Modulo elastico
- Durezza
- Rigidezza
- Numero delle fasi

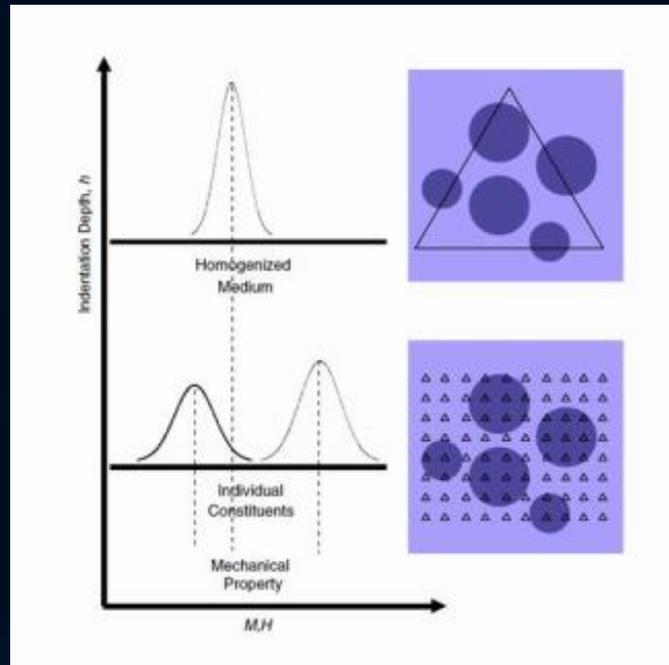
Requisito 1:

Dato il basso affondamento delle indentazioni, una bassa R_a del campione è fondamentale



Requisito 2:

Conoscenza minima della morfologia del campione al fine di scegliere correttamente l'affondamento e la spaziatura tra le indentazioni.

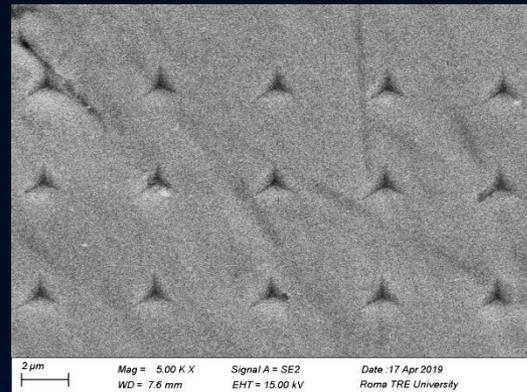
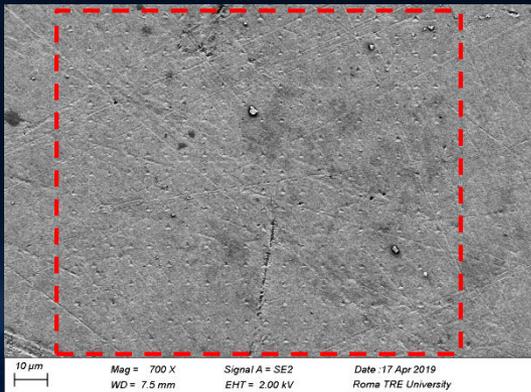


Mappatura sulla sezione

- Metodo: Nanoblitz 4D
- Area: 100 x 100 μm
- # Indentazioni per riga/colonna: 20
- Affondamento: 300 nm
- Spacing: 5 μm

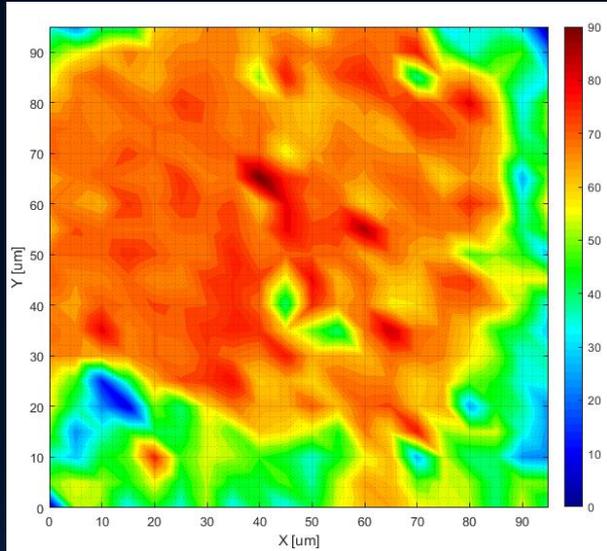


Osservazione al SEM (Zeiss Sigma 300)

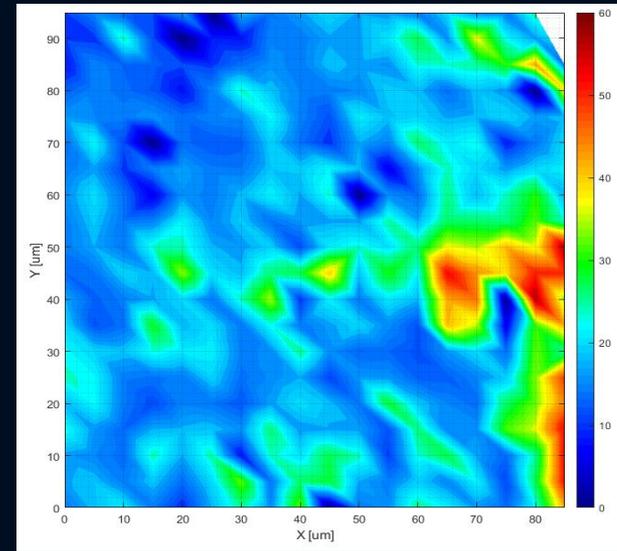


Mappe Elastic Modulus [GPa] : confronto tra due campioni

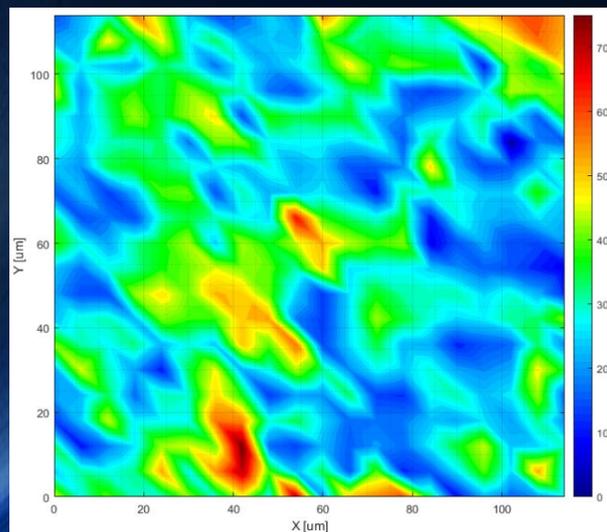
4003
Upper side



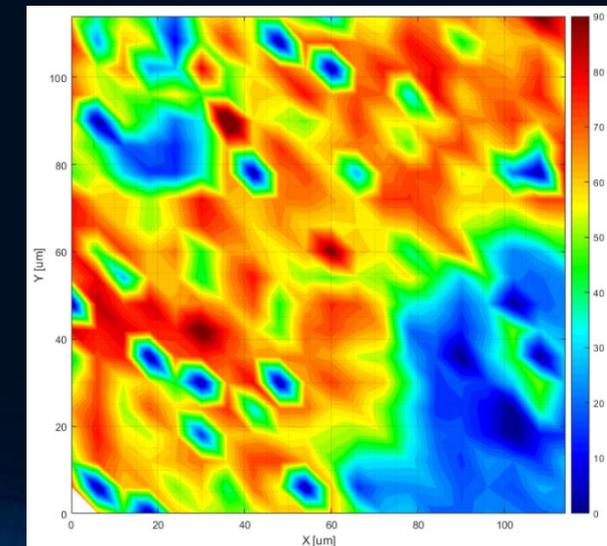
4003
Lower side



4005
Upper side



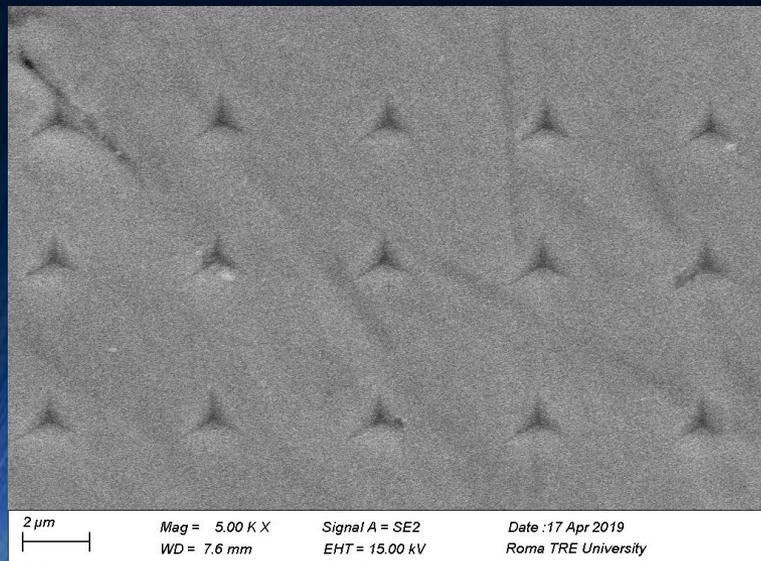
4005
Lower side



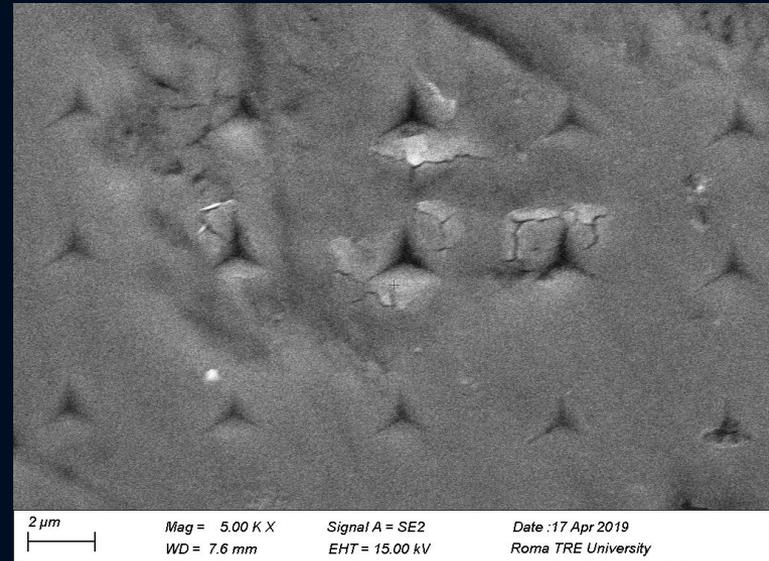
Mappatura sulla sezione dell'intonaco

Confronto indentazioni tra 2 diverse fasi

4003
Upper side



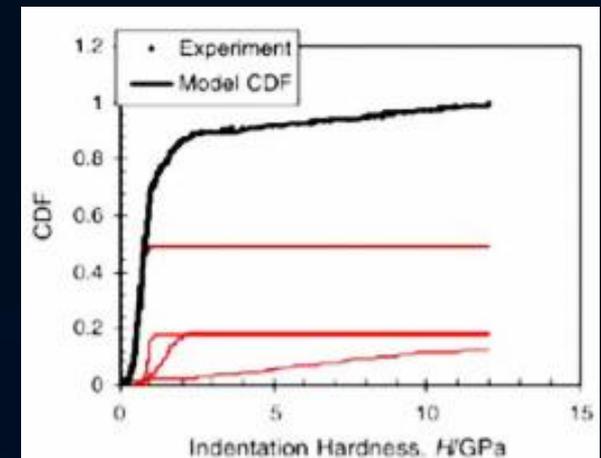
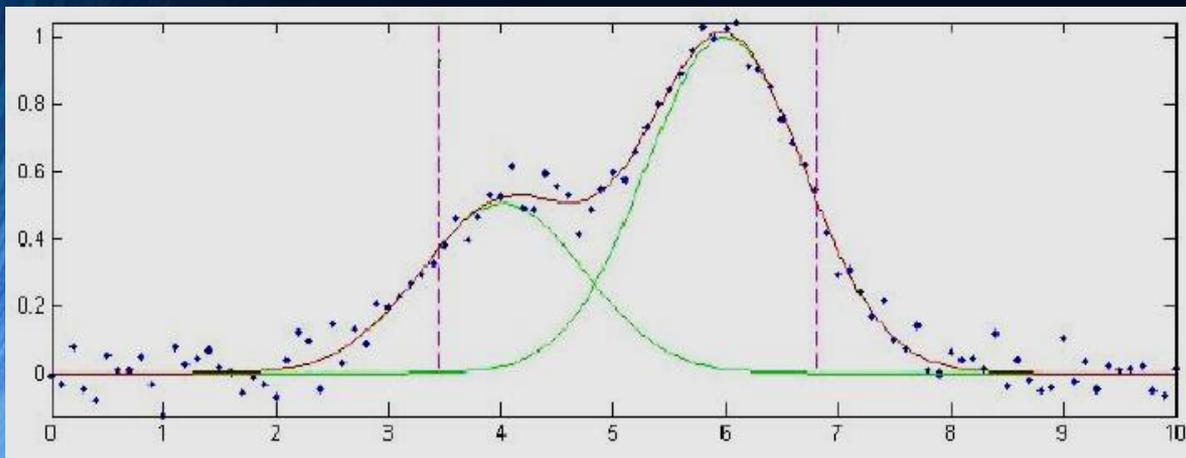
Fase ricca in Ca



Fase ricca in Mg

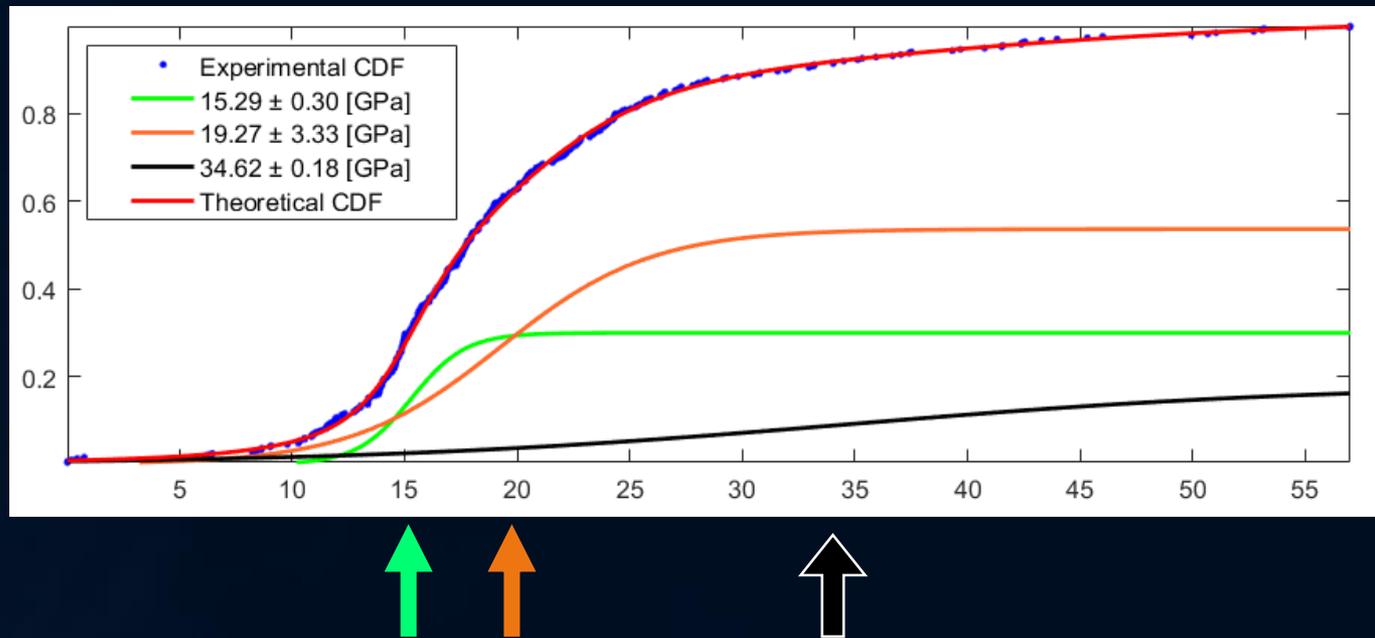
Deconvoluzione dei dati (analisi statistica):

- Obiettivo: individuare il numero di raggruppamento di dati significativo (fasi).
- Si utilizzano principalmente la *Probability Density Function (PDF)* e la *Cumulative Density Function (CDF)*



Deconvoluzione dei dati (analisi statistica):

- Rilevazioni di tre sigmoidi equivalenti alle 3 fasi (meccaniche) individuate

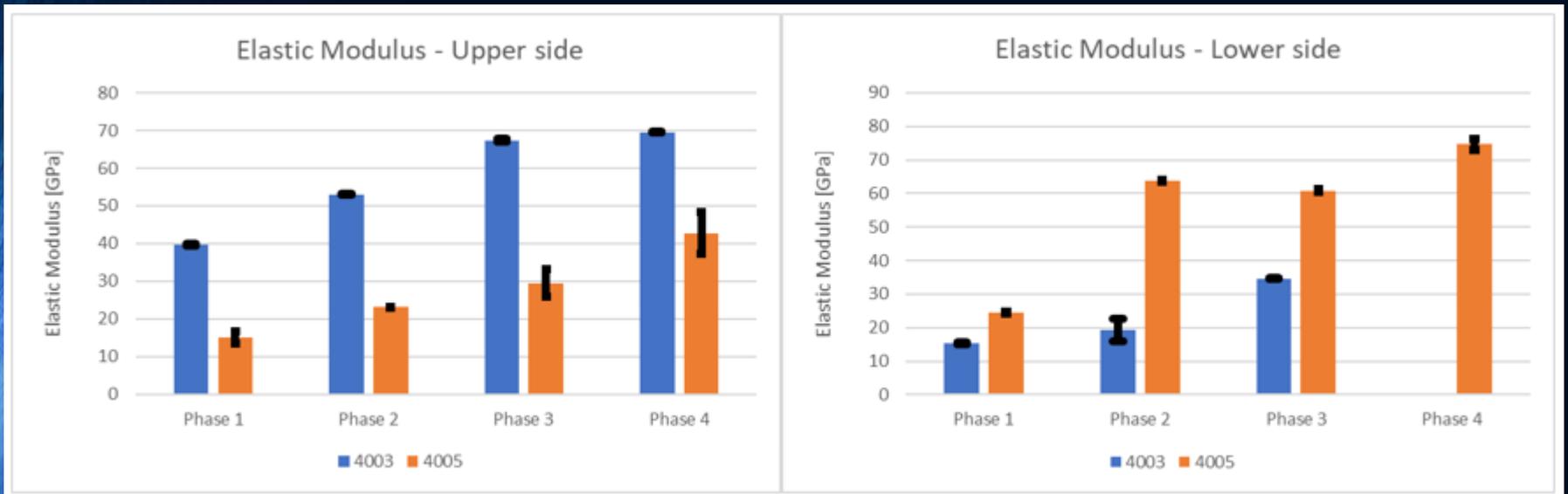


- ATTENZIONE: alcune fasi possono essere generate dall'interfaccia tra 2 fasi differenti*

Risultati High Speed Nanoindentation:

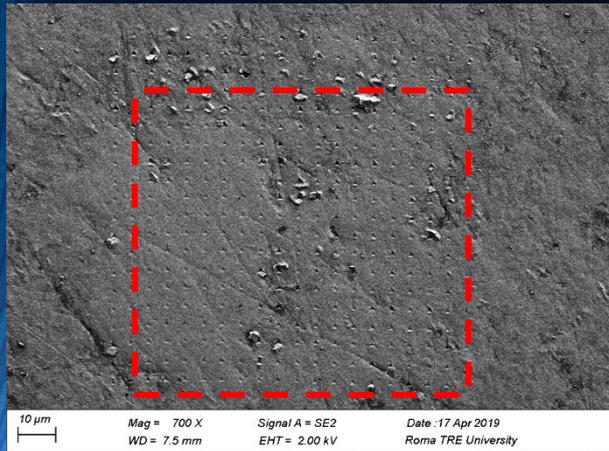
Elastic Modulus [GPa] - Upper Side				
	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
4003	39,72 ± 0,25	52,99 ± 0,1	67,41 ± 0,47	69,54 ± 0,19
4005	15,09 ± 1,61	23,14 ± 0,14	29,49 ± 3,64	42,77 ± 5,58

Elastic Modulus [GPa] - Lower Side				
	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
4003	15,29 ± 0,3	19,27 ± 3,33	34,62 ± 0,18	
4005	24,55 ± 0,25	63,87 ± 0,25	60,85 ± 0,42	74,65 ± 1,64

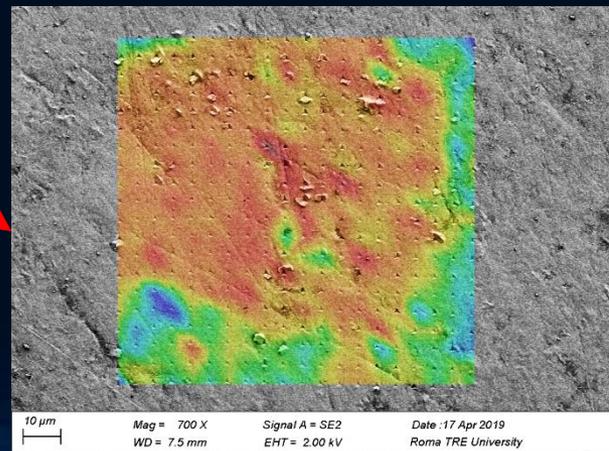
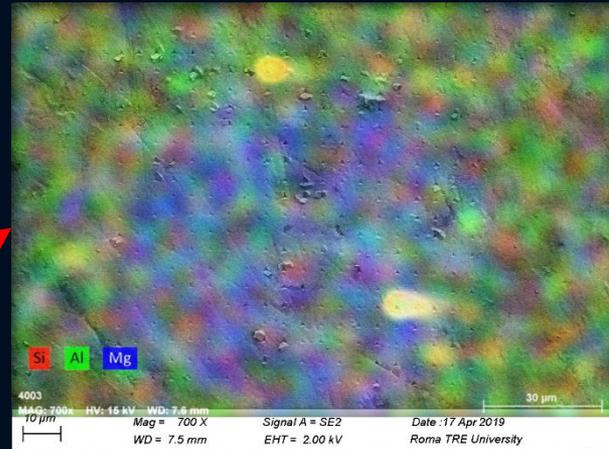


Correlazione mappa meccanica-mappa EDS:

- Permette di correlare la fase 'meccanica' con la fase 'chimica'

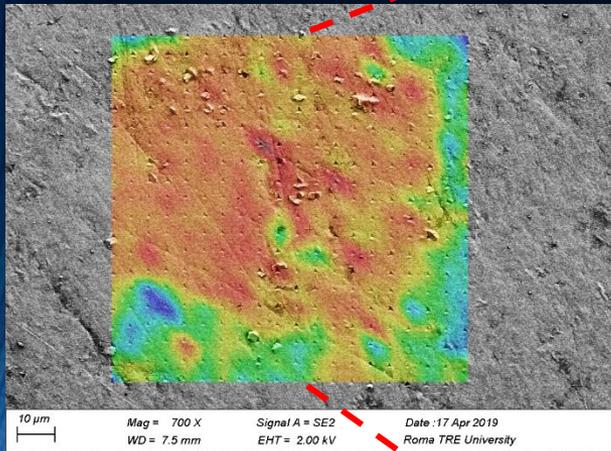


4003
Upper side

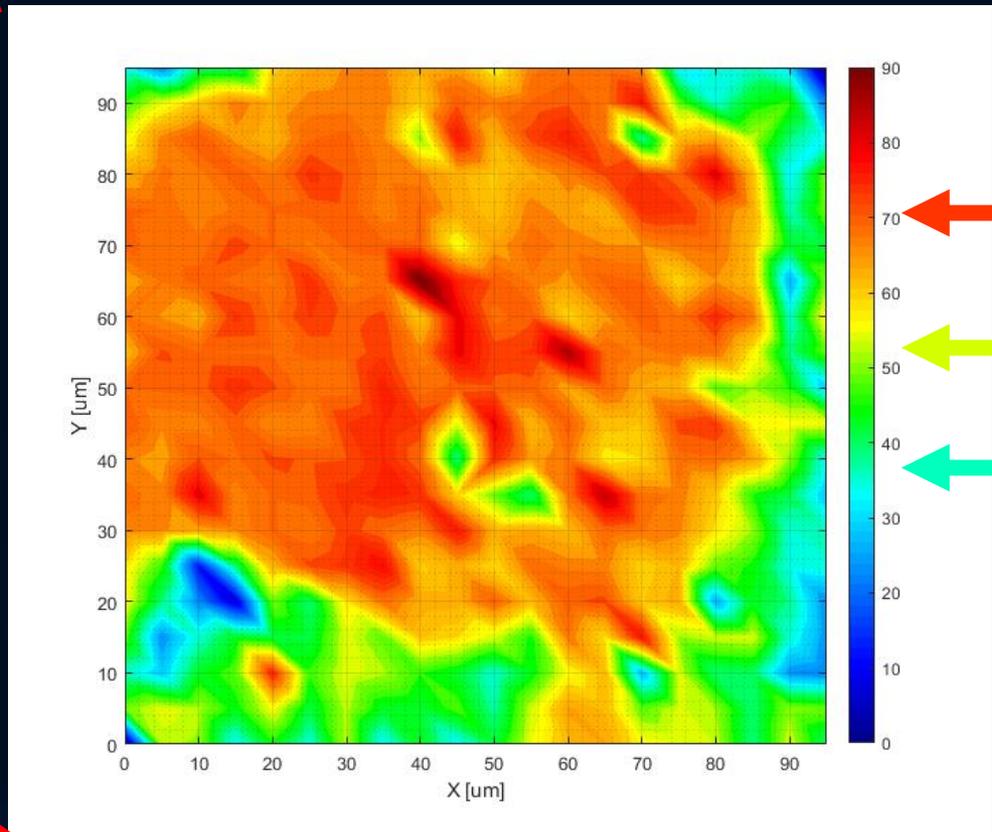


Correlazione mappa meccanica (Modulo Elastico):

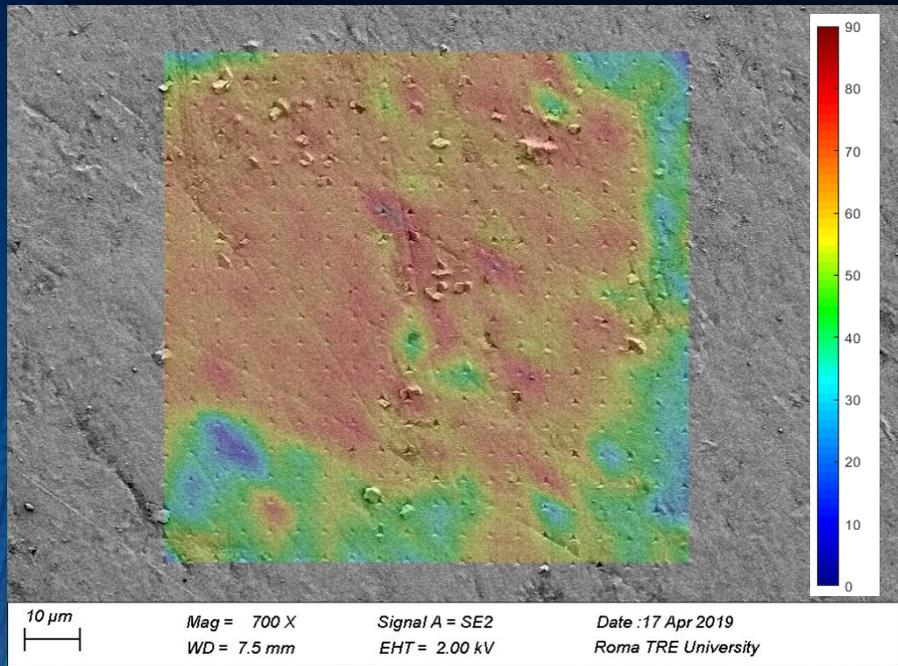
- 3 fasi meccaniche individuate (40, 53, 68 GPa)



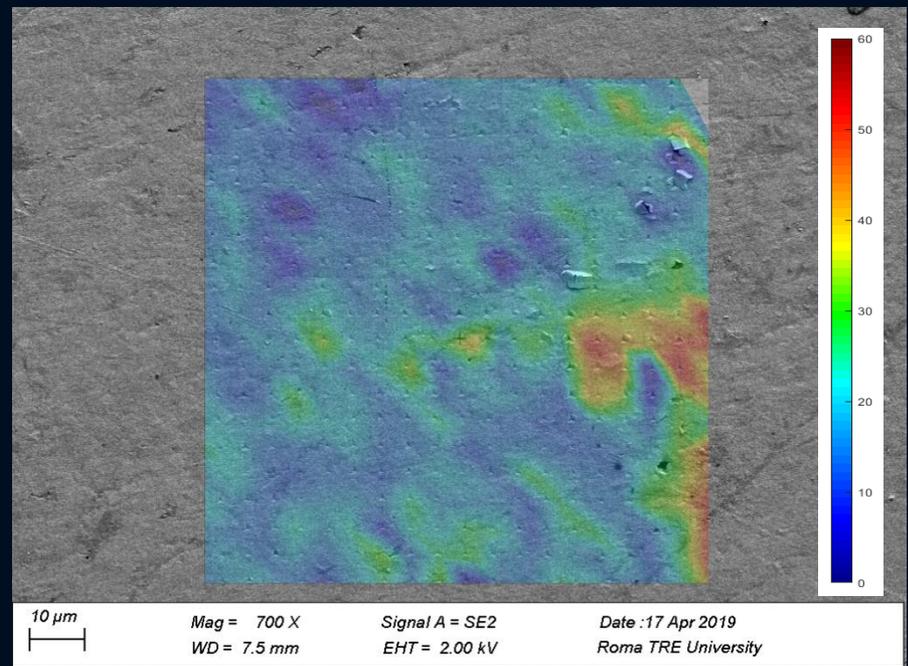
4003
Upper side



Correlazione mappa meccanica (Modulo Elastico):

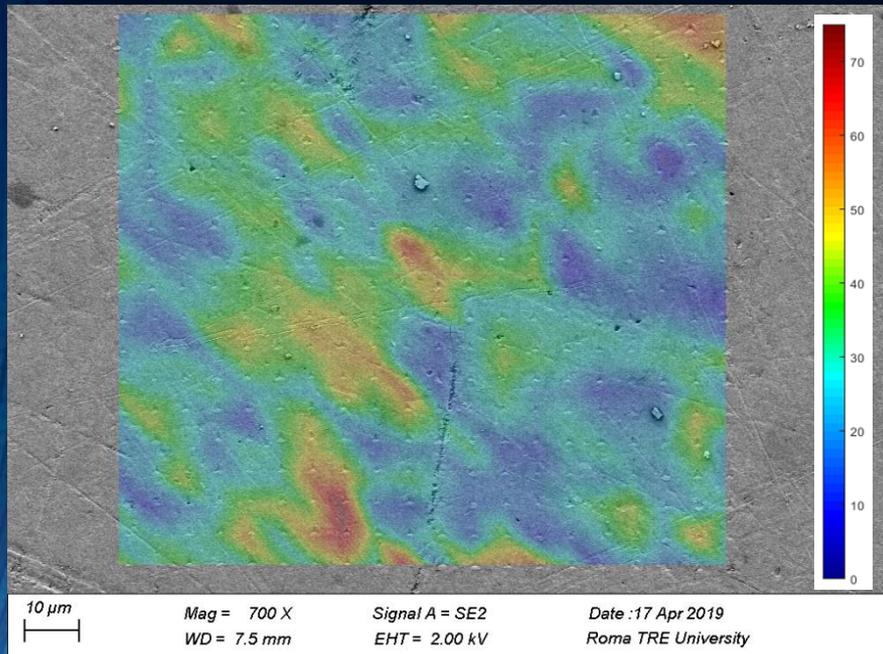


4003
Upper side

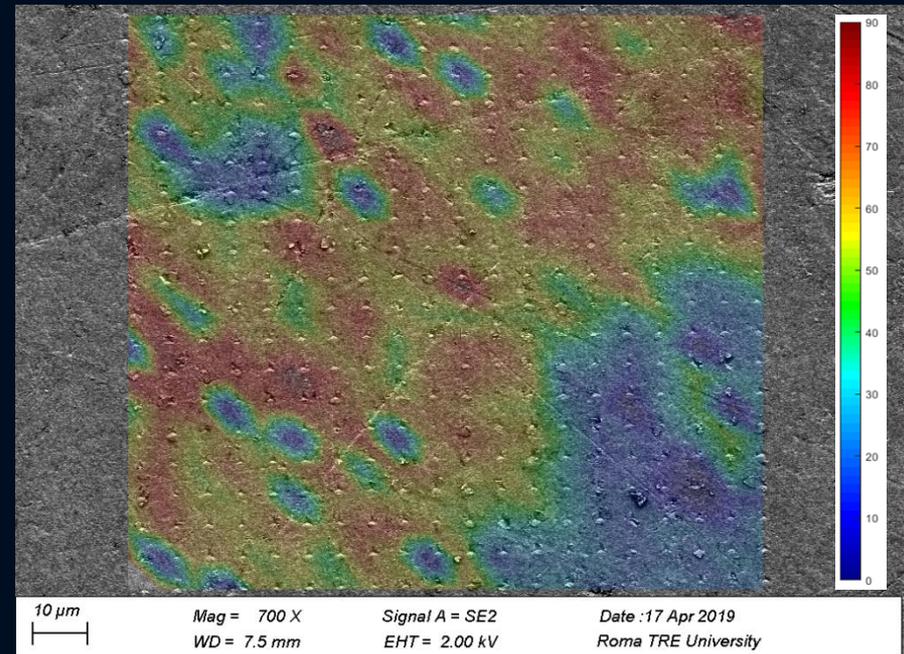


4003
Lower side

Correlazione mappa meccanica:



4005
Upper side

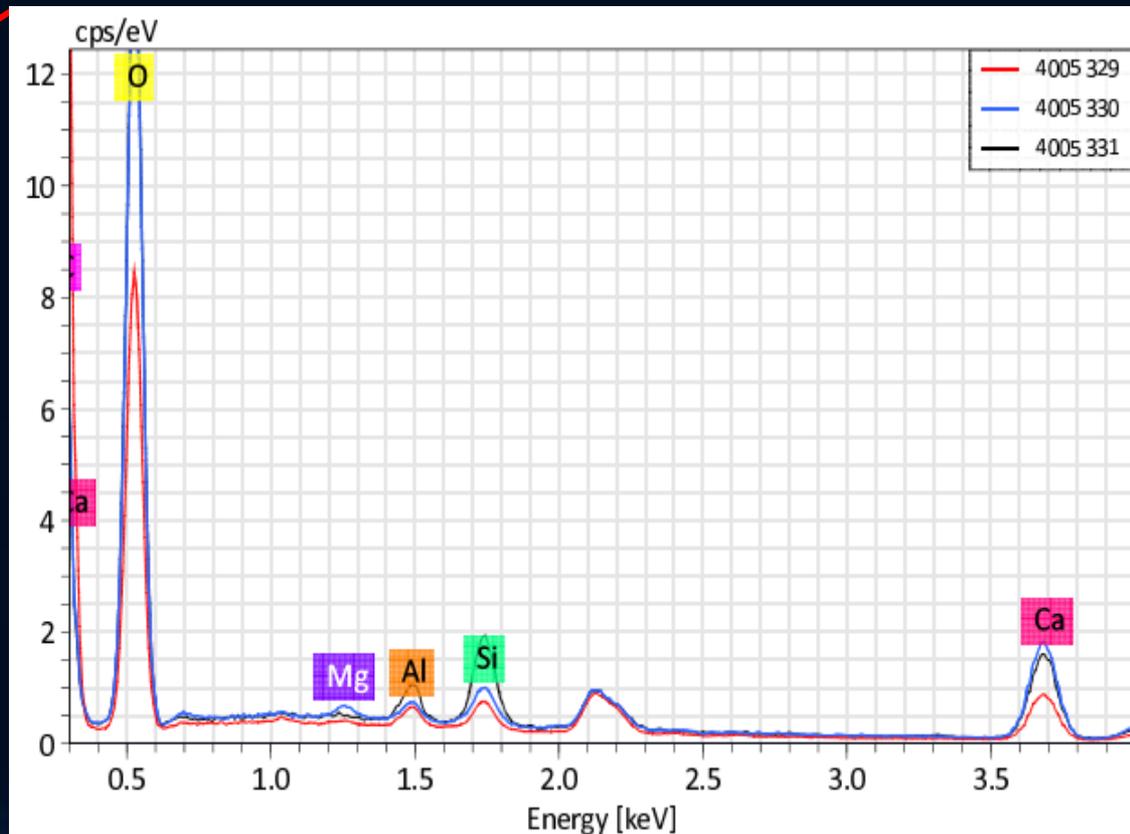
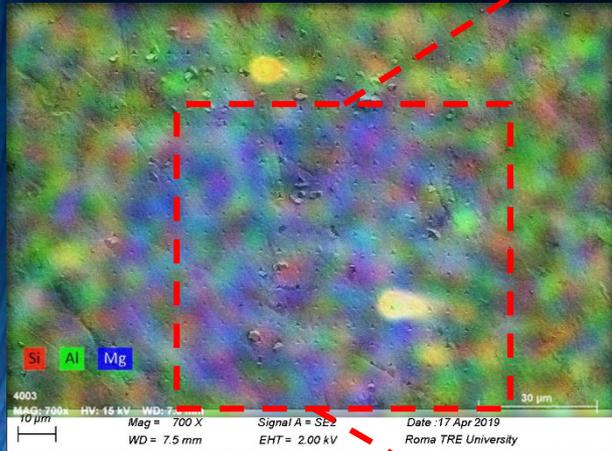


4005
Lower side

Correlazione mappa EDS:

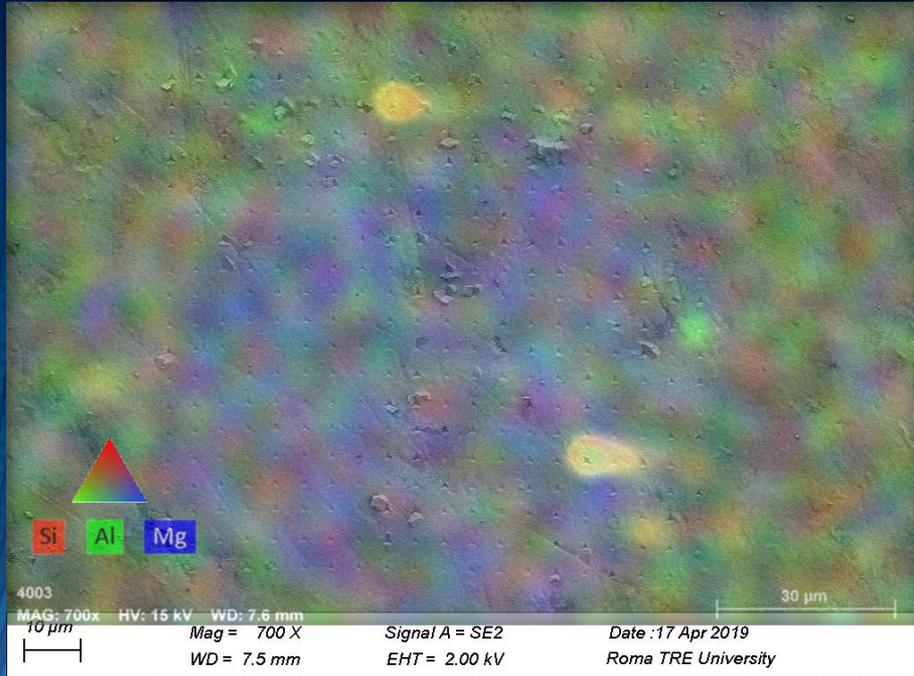
- 3 fasi chimiche individuate (ricche in CaO, MgO, Al-Silicato)

4003
Upper side



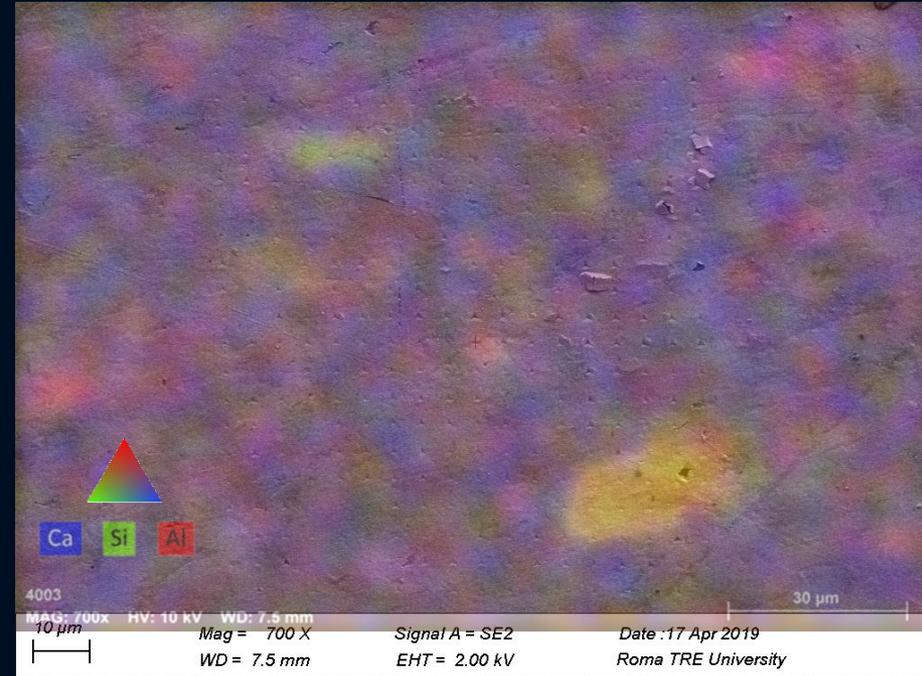
Correlazione mappa EDS

4003
Upper side



Mg Oxide, Al Oxide, Al-Si Oxide

4003
Lower side

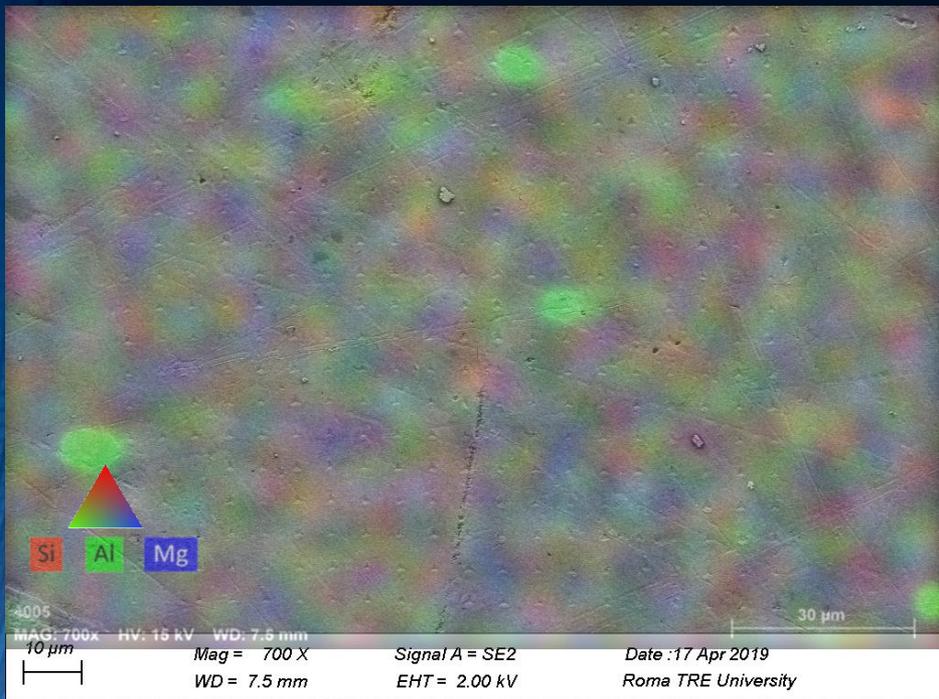


Calcium aluminates, Aluminum silicate

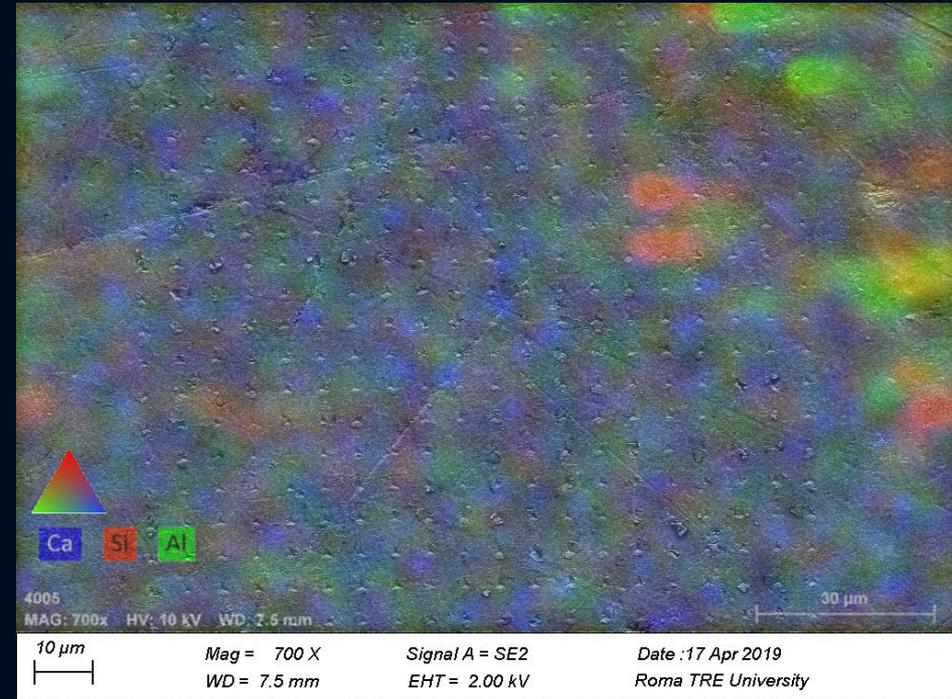
Correlazione mappa EDS

4005
Upper side

4005
Lower side



Al Oxide, Mg Silicate



(Ca Oxide, SiO₂, Si-Al)

Conclusioni Generali

- L'attività svolta nell'ambito del progetto ADAMO, propone delle procedure per il trasferimento tecnologico delle metodologie di caratterizzazione, comunemente impiegate nell'ambito della Scienza dei Materiali, ai Beni Culturali.
- Le tecniche sono state sviluppate con l'obiettivo di ridurre al minimo l'alterazione dei reperti.

Conclusioni (Analisi FIB)

- Le cross section FIB riescono a evidenziare lo spessore dello strato esterno fino ad una profondità di circa 23 μm .
- Non sono state rilevate differenze microstrutturali tali da identificare eventuali diverse stratificazioni sia nella zona chiara che in quella scura della superficie decorata.
- Visto lo spessore in gioco, eventuali analisi EDS possono produrre informazioni solo sulla composizione dello strato più esterno.

Conclusioni (Mapping Nanoindentazione)

- La microscopia correlativa ha consentito di mettere in relazione a livello micrometrico la morfologia superficiale con le proprietà meccaniche e con la composizione chimica (High Speed Nanoindentation - SEM-EDS);
- Nei due campioni analizzati e all'interno degli stessi (upper e lower zones) sono state individuate fasi meccaniche diverse;
- E' stato possibile discriminare gli elementi chimici presenti nelle zone testate e correlarli qualitativamente alle fasi meccaniche.

Next Steps

- Miglioramento della preparativa dei campioni (riduzione rugosità, incremento delle zone testabili e aumento della risoluzione delle mappe meccaniche);
- Interazione con Dip.Scienze per individuazione composti e correlazione con le proprietà meccaniche.

Grazie per l'attenzione!