



Spettroscopia Raman per l'industria della ceramica

18 Novembre 2021

Webinar

TECNICHE ANALITICHE INNOVATIVE IN CERAMICA

Barbara Bravo

Thermo Fisher Scientific s.p.a

Fabio Terzi, Sergio Marcaccioli

Sicer s.p.a.

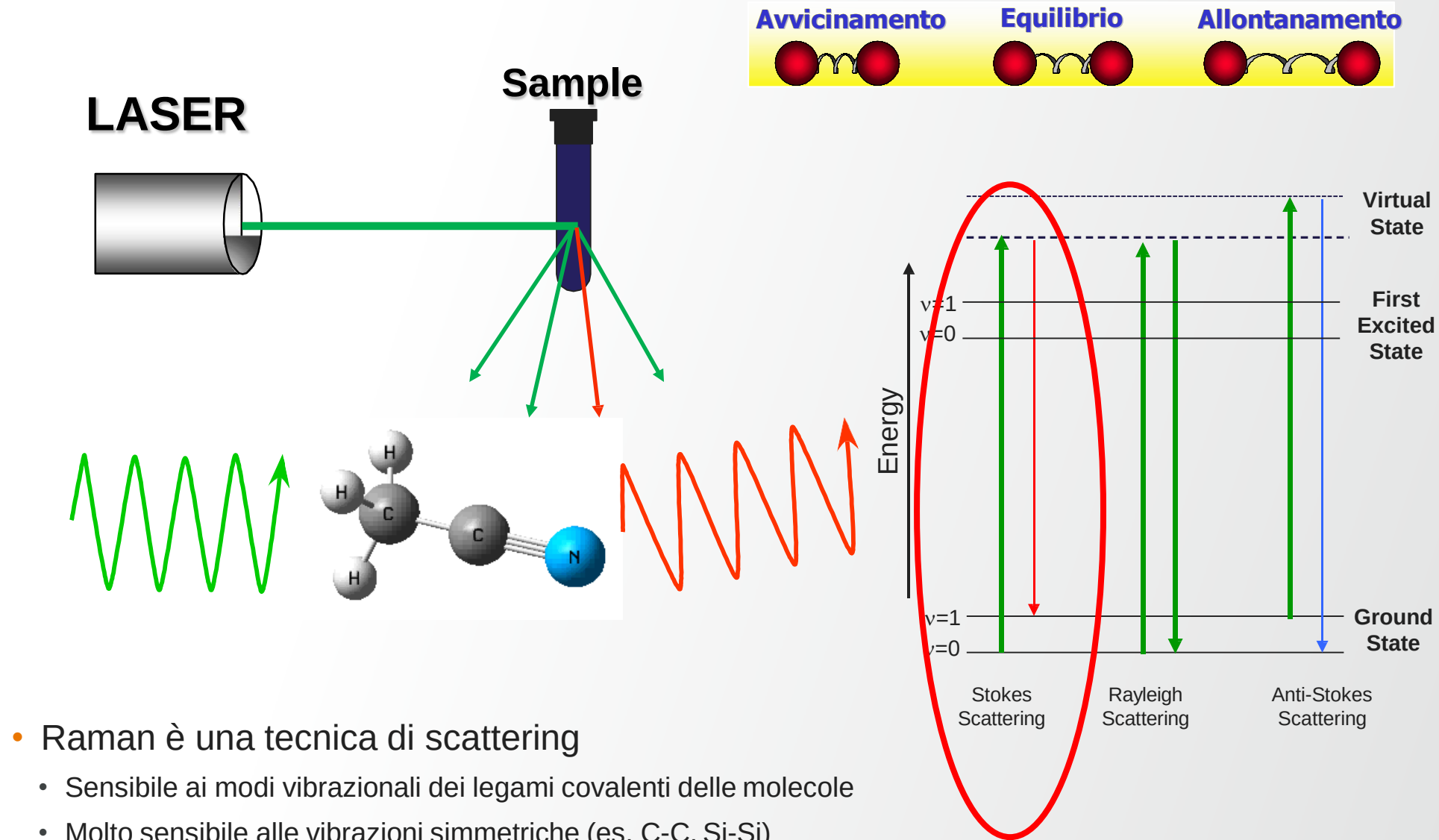


Spettroscopia Raman– Scattering anelastico della luce

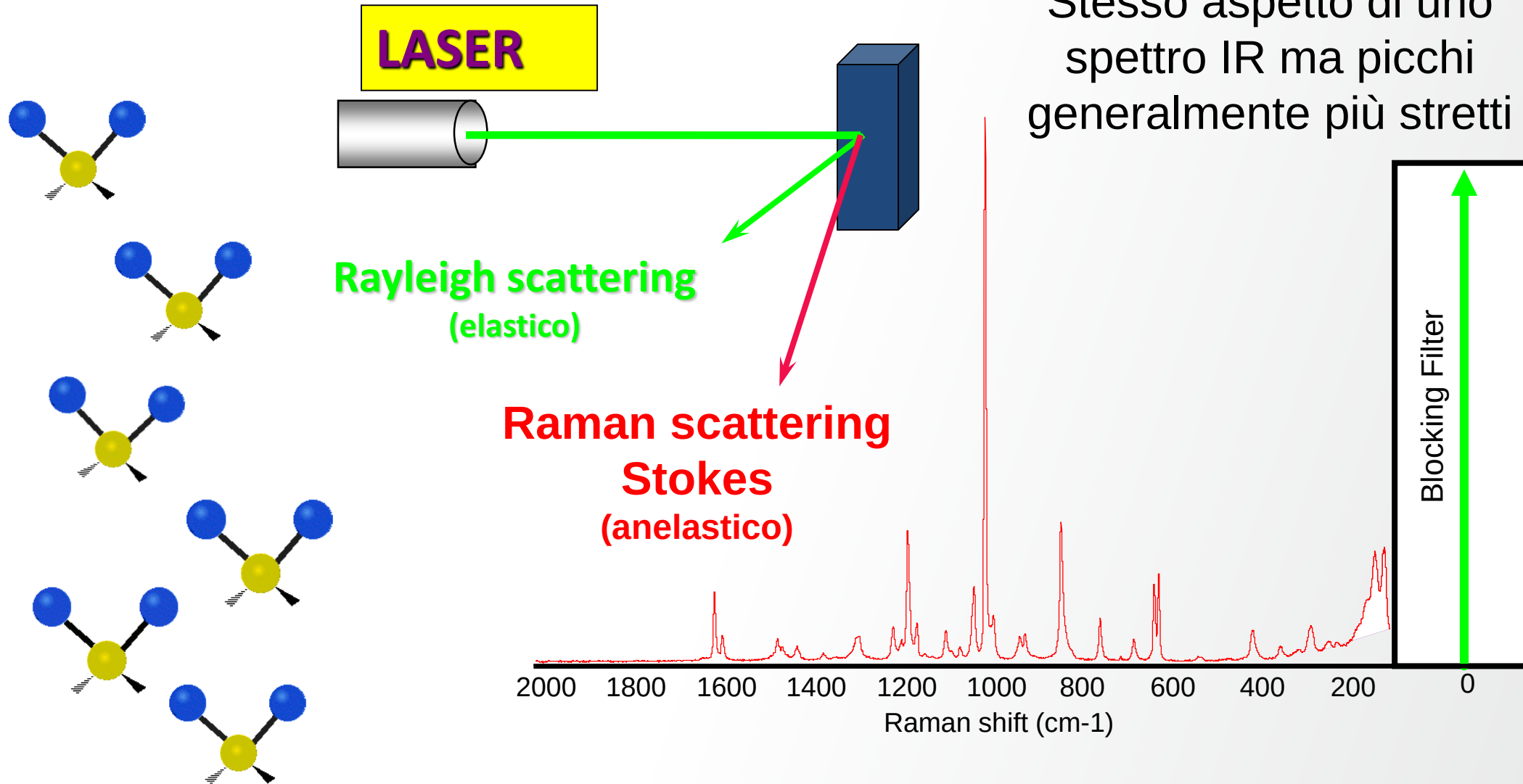


1928 C.V. Raman scoprì
l'effetto Raman durante
esperimenti di scattering
della luce

1930 Raman ricevette il
premio Nobel per la fisica



Spettro Raman



Spettroscopia Raman: un tempo per pochi scienziati

ThermoFisher
SCIENTIFIC

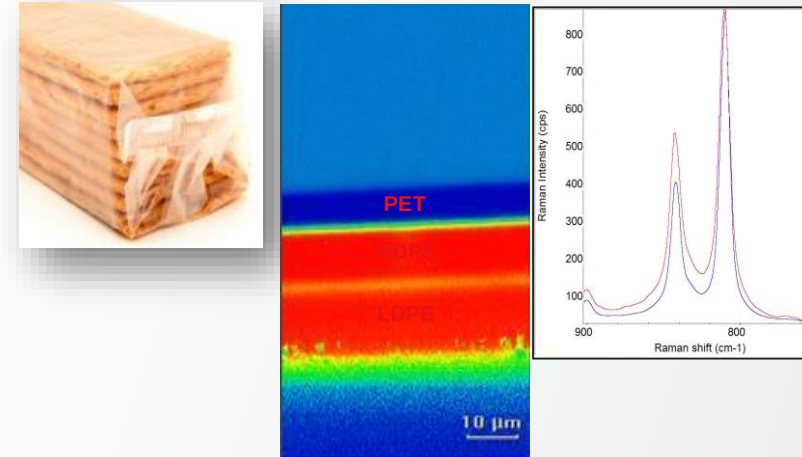


Spettroscopia Raman: un tempo per pochi scienziati



Raman come strumento da laboratorio

- **Raman è utile per risolvere problemi**
 - Non-distruttivo, non-invasivo
 - Identificazione, mappatura, imaging, analisi confocale
- **Spesso in accoppiamento con un microscopio**
 - Risoluzione spaziale e confocale dell'ordine dei micron
- **Vantaggi del Raman:**
 - Nessuna parazione del campione, o minima
 - Elevata risoluzione spaziale
 - Elevata sensibilità alle sostanze inorganiche

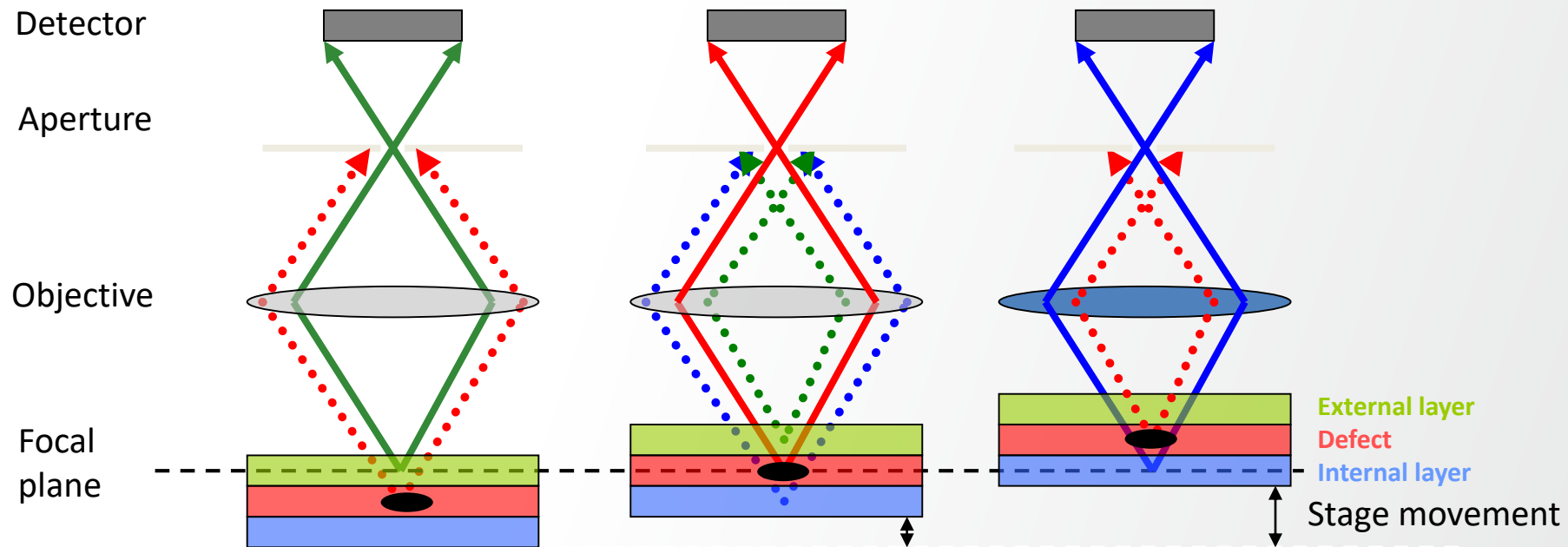


Analisi confocale

Analisi confocale non distruttiva

Movimentazione dell'asse Z del piano motorizzato

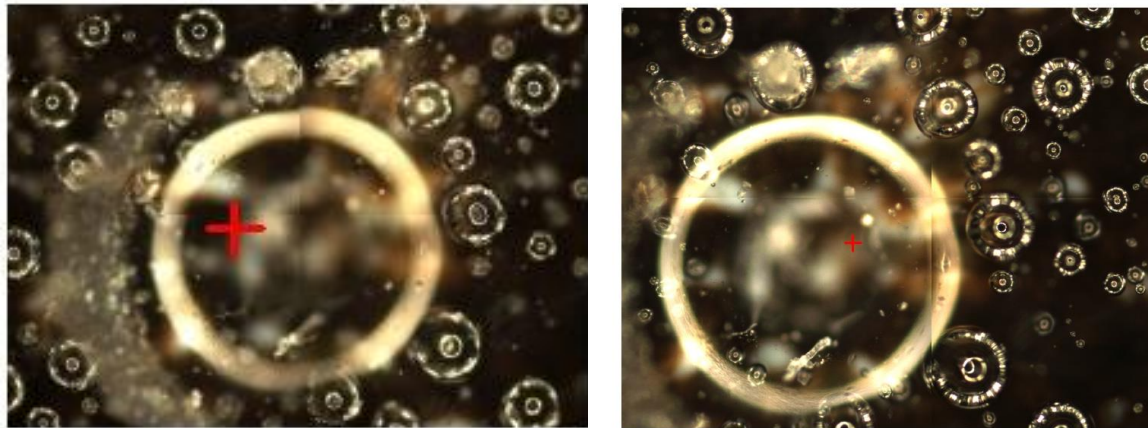
Risoluzione spaziale lungo l'asse z $2\text{ }\mu\text{m}$



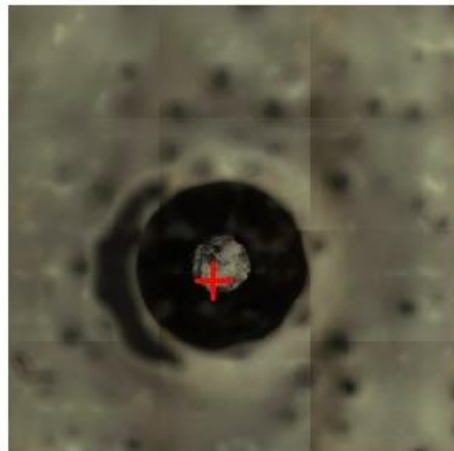
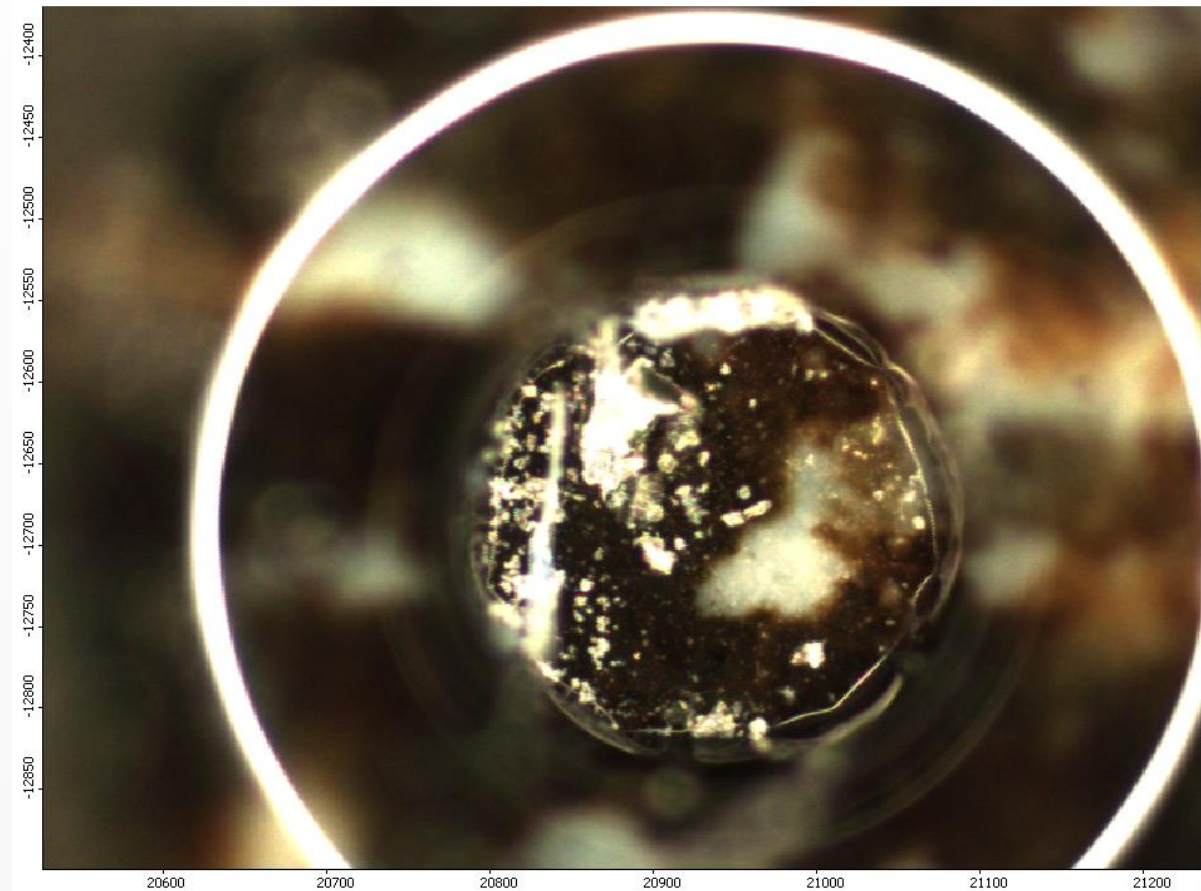
Microscopio Ottico/Raman: illuminazione campo chiaro e campo scuro

Si abbina alla microscopia ottica ad uno strumento in grado di identificare i materiali in esame, le molecole non solo gli elementi (SEM)

Sopra al difetto



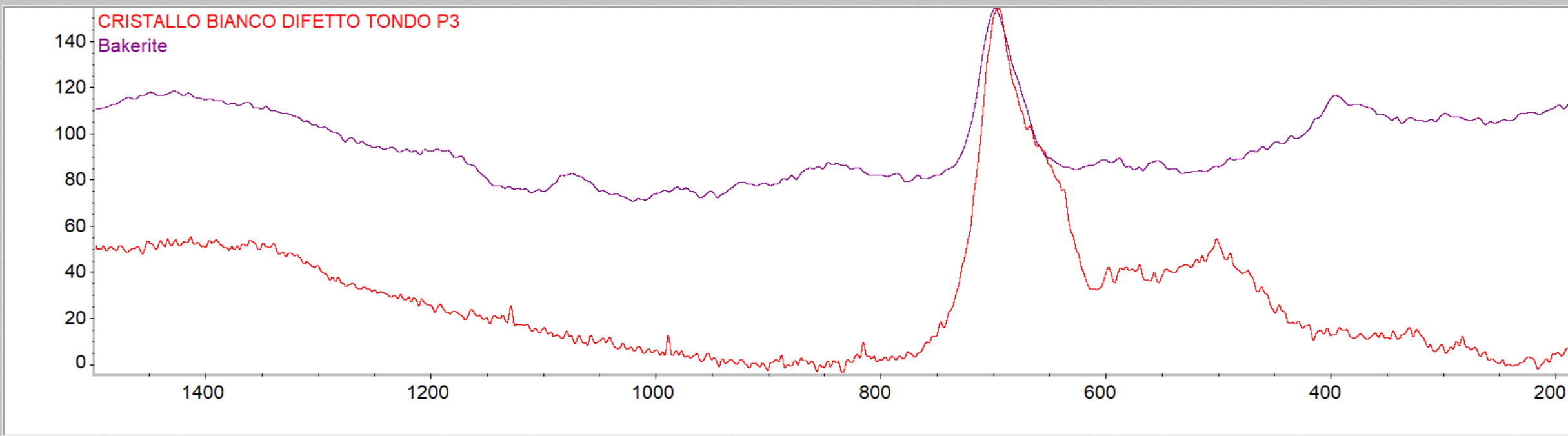
Difetto



Cristallo bianco difetto tondo: analisi puntuale



Idrossido di borosilicato di calcio idrato

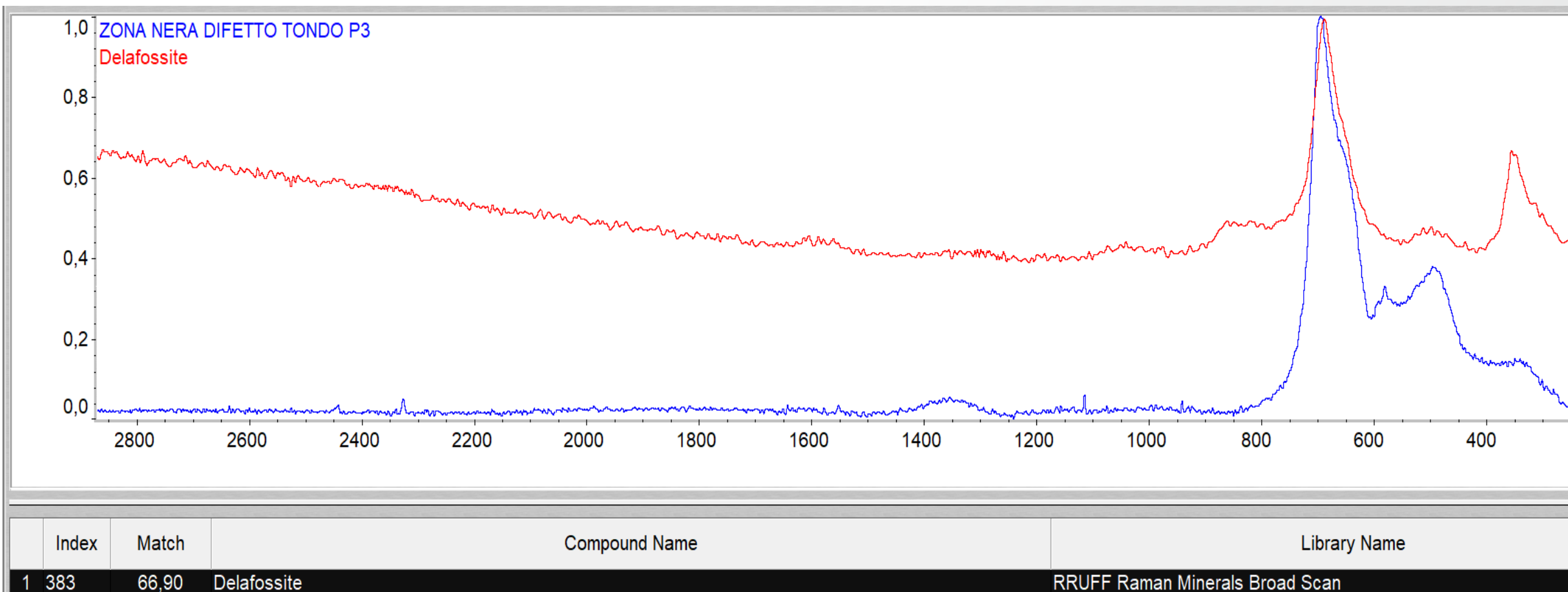


	Index	Match	Compound Name	Library Name
1	135	58,59	Bakerite	RRUFF Raman Minerals Broad Scan

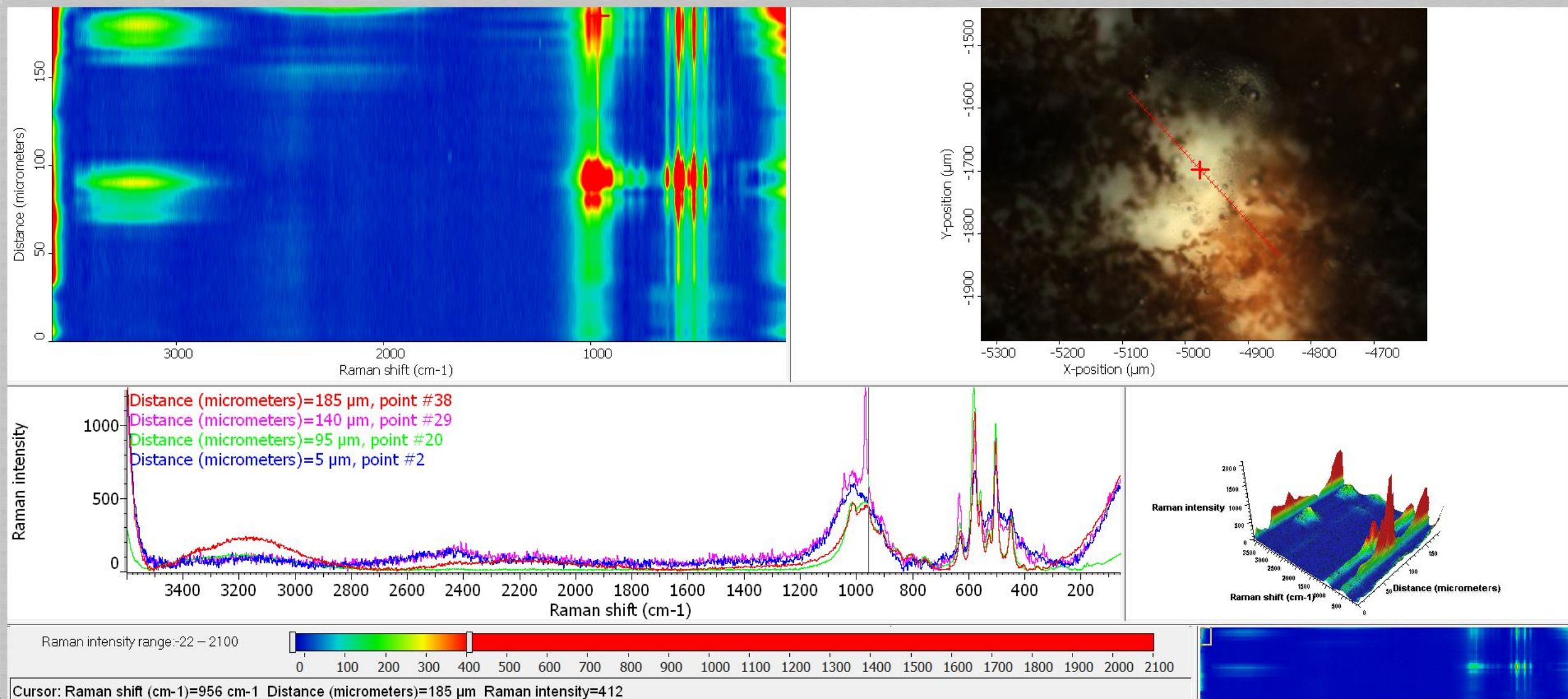
Zona nera difetto tondo: analisi puntuale



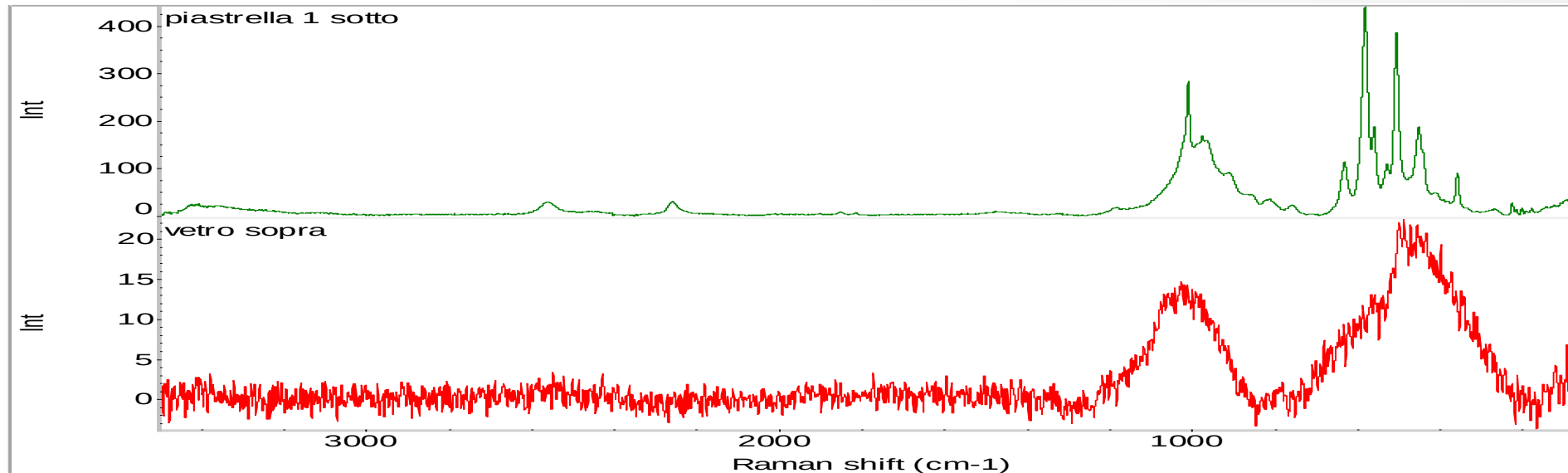
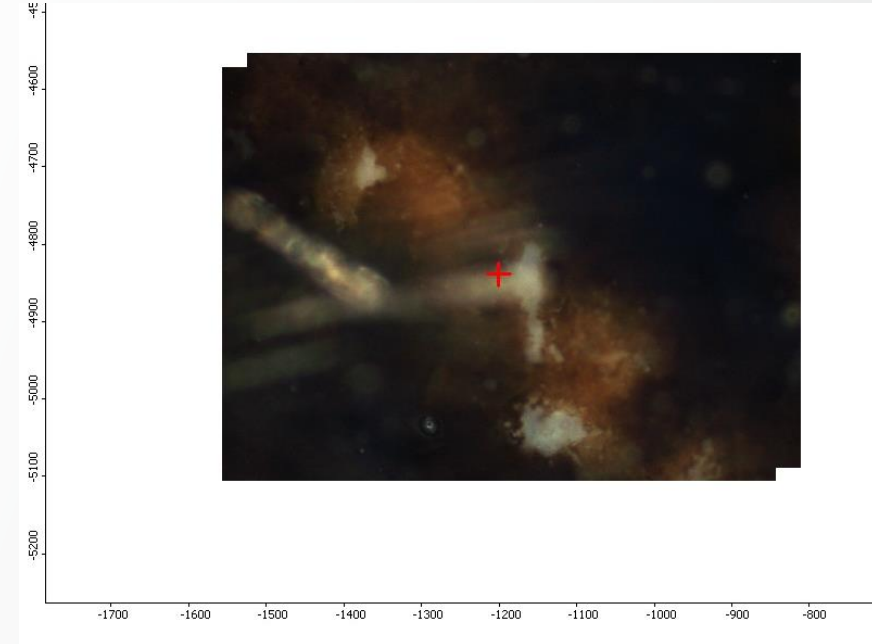
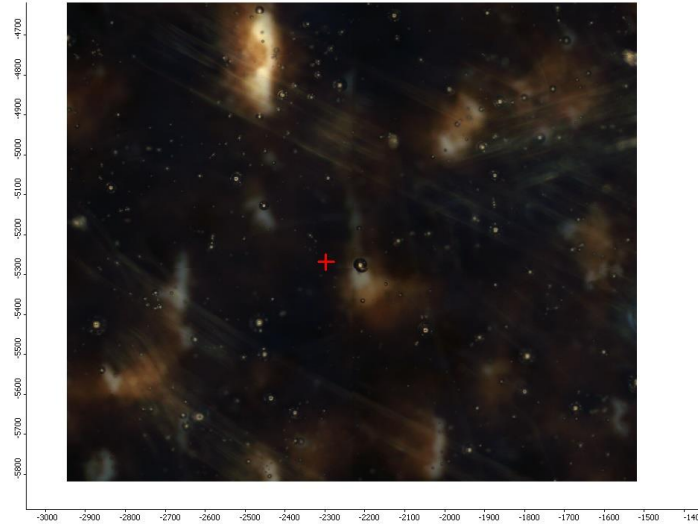
Delafossite: $\text{Cu}^{1+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2$



Mappa lineare difetto: spettri diversi lungo la linea



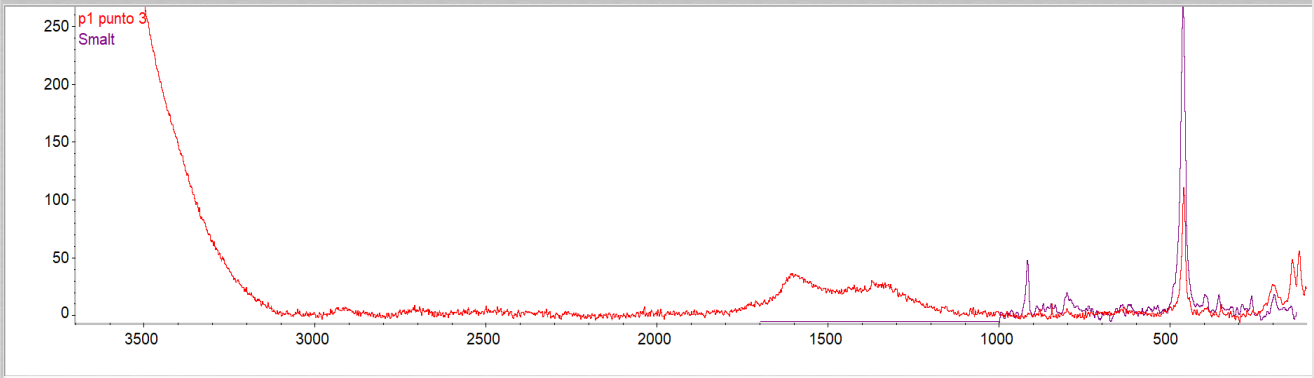
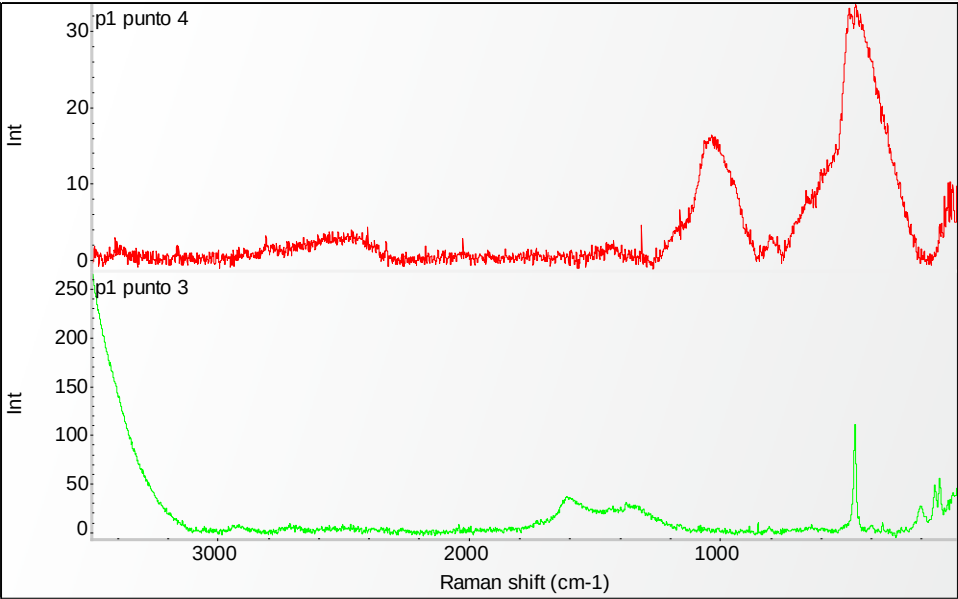
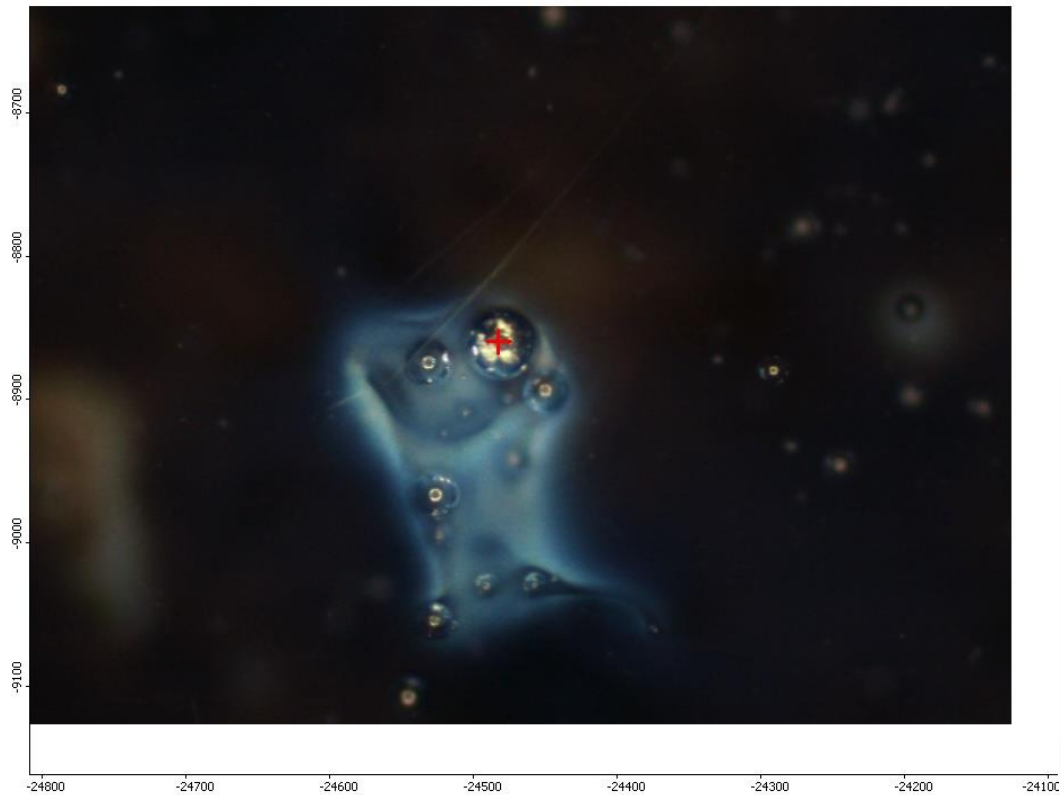
Piastrella: analisi confocale pigmenti sotto uno strato di vetro, analisi non distruttiva sul campione t.q.



- Pigmento sotto il vetro
- Il vetro amorfo ha poco segnale

Piastrella analisi confocale pigmenti

Vetro e pigmento sotto: smalto



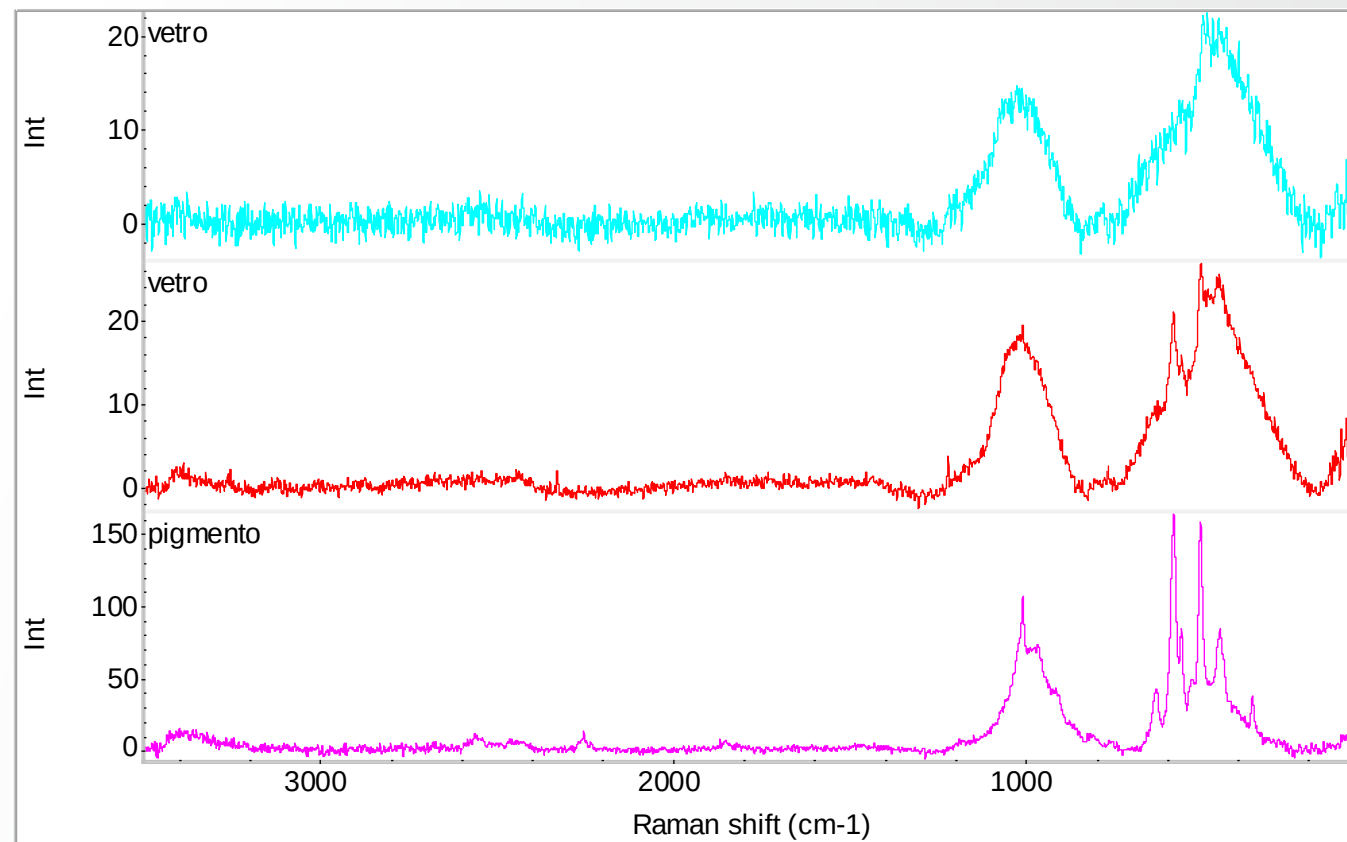
Index	Match	Compound Name	Library Name
1 7	84,49	Smalt	Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigment
2 4047	81,21	Trattnerite	RRUFF Raman Minerals
3 960	80,97	Claudetite	RRUFF Raman Minerals
4 2418	80,61	Leiteite	RRUFF Raman Minerals
5 185	79,17	Calcium chloride, CaCl2, 10043-52-4	FDM Raman Inorganics
6 3681	78,20	Sodalite	RRUFF Raman Minerals
7 3682	78,15	Sodalite	RRUFF Raman Minerals

Piastrella: analisi confocale difetto

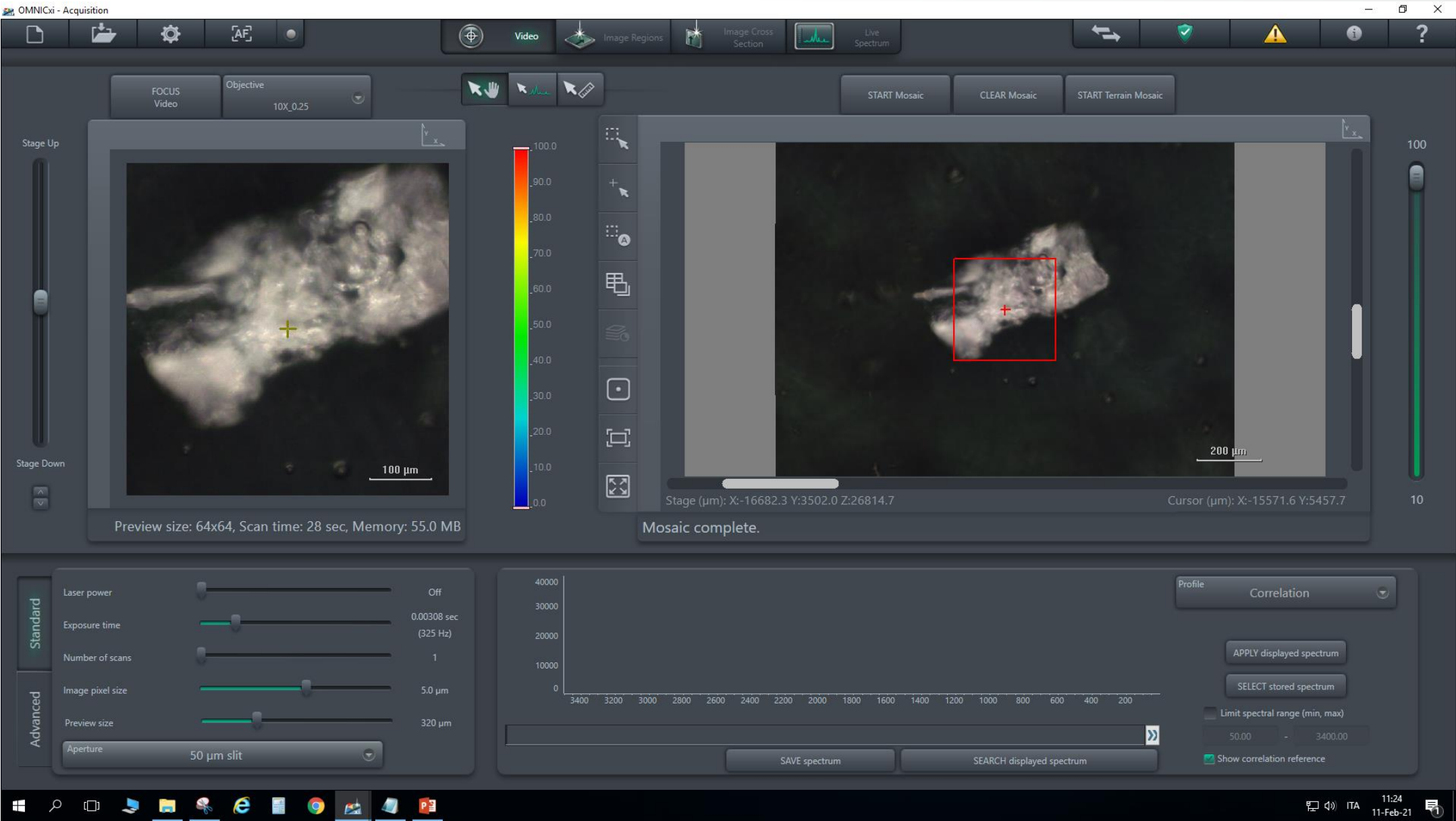


- Il difetto bianco è dovuto a mancanza di pigmento

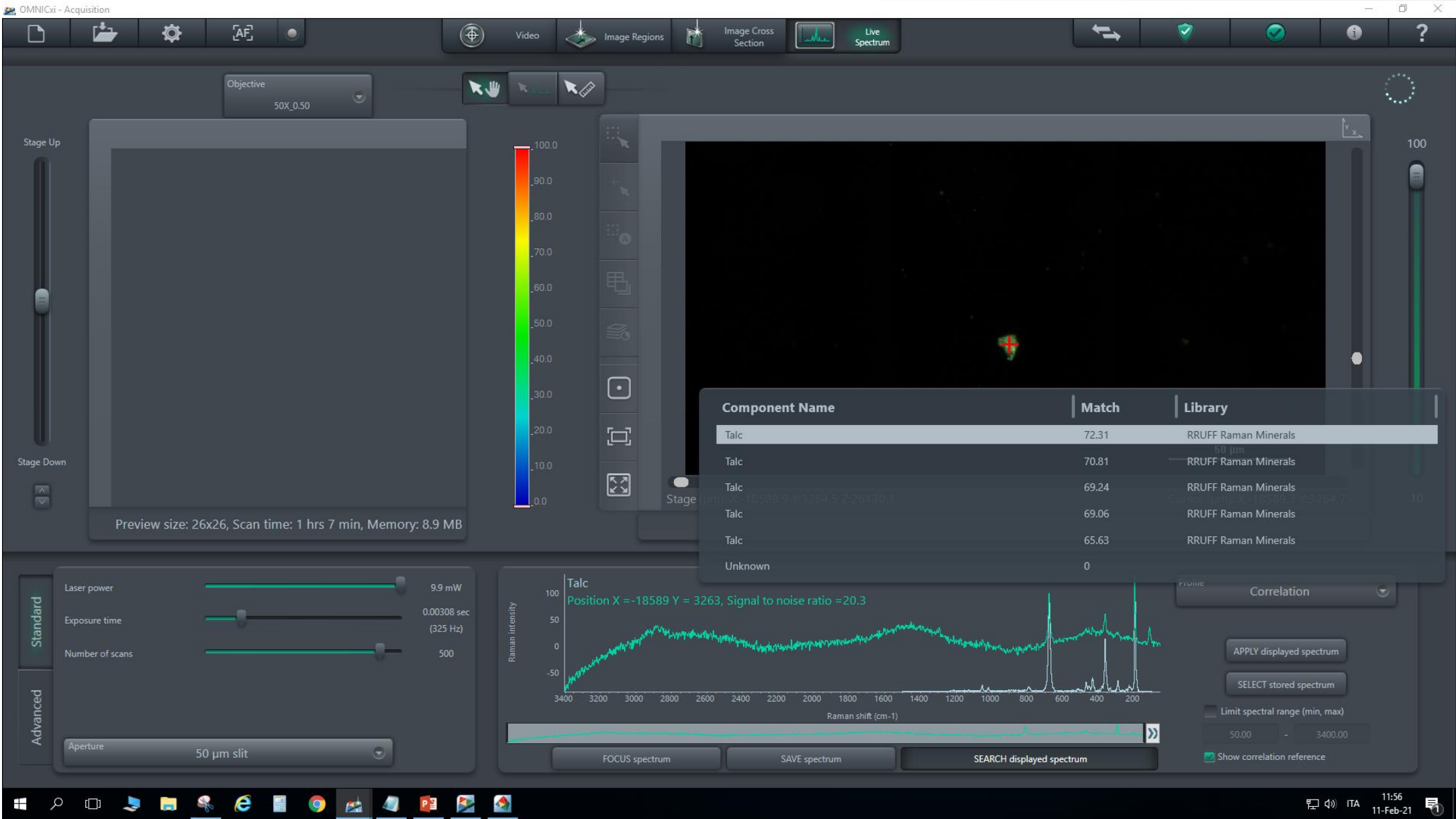
- Analisi in superficie e sotto il vetro



Infusioni bianche

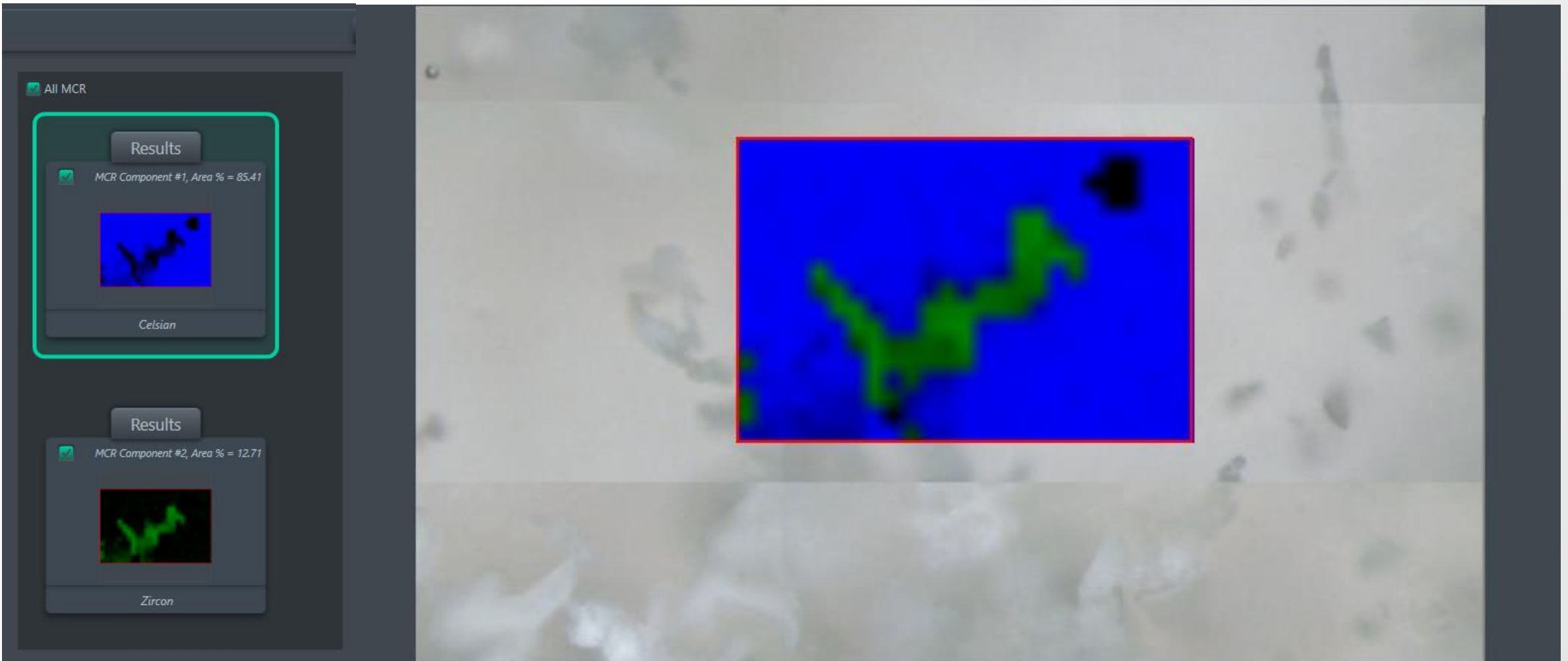


infusioni bianche - fuoco sotto - talco



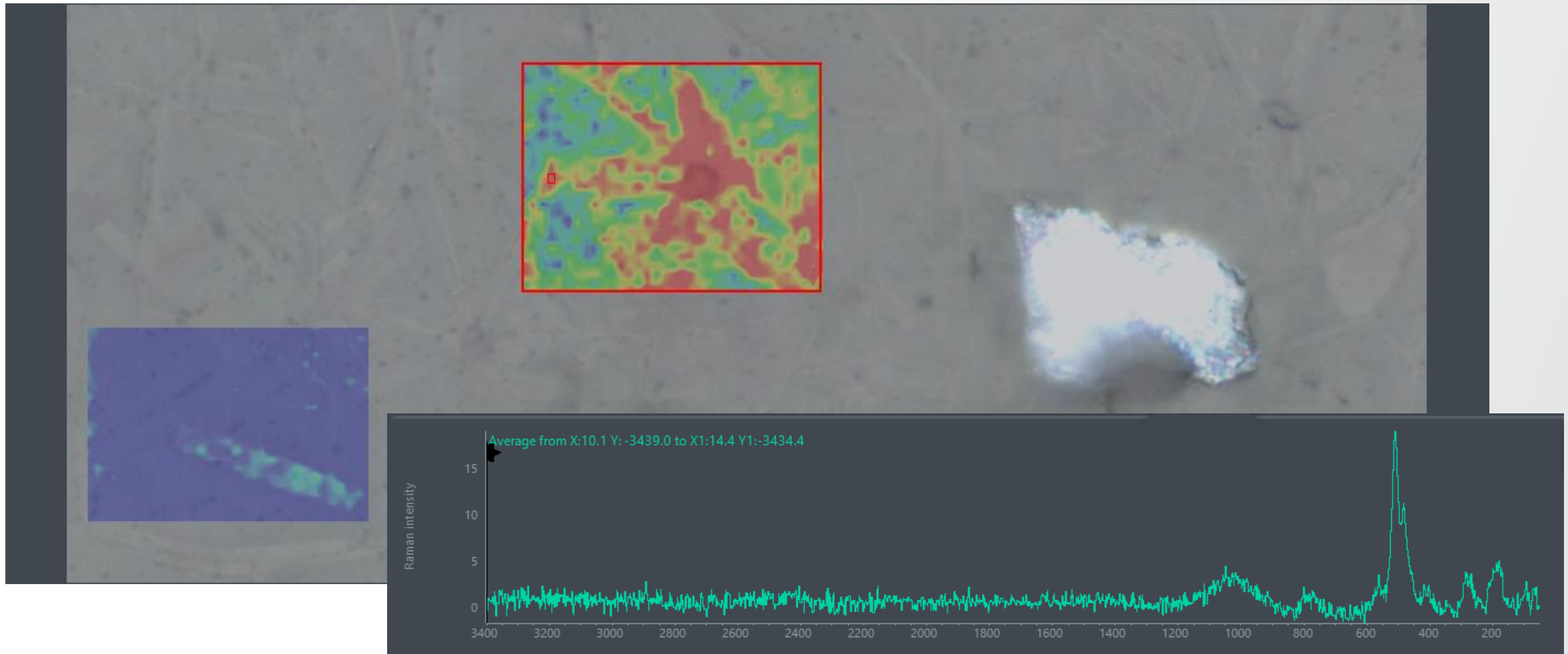
Campione bianco mappa superficiale

Multivariate Curve Resolution: in verde mullite, in blu vetro

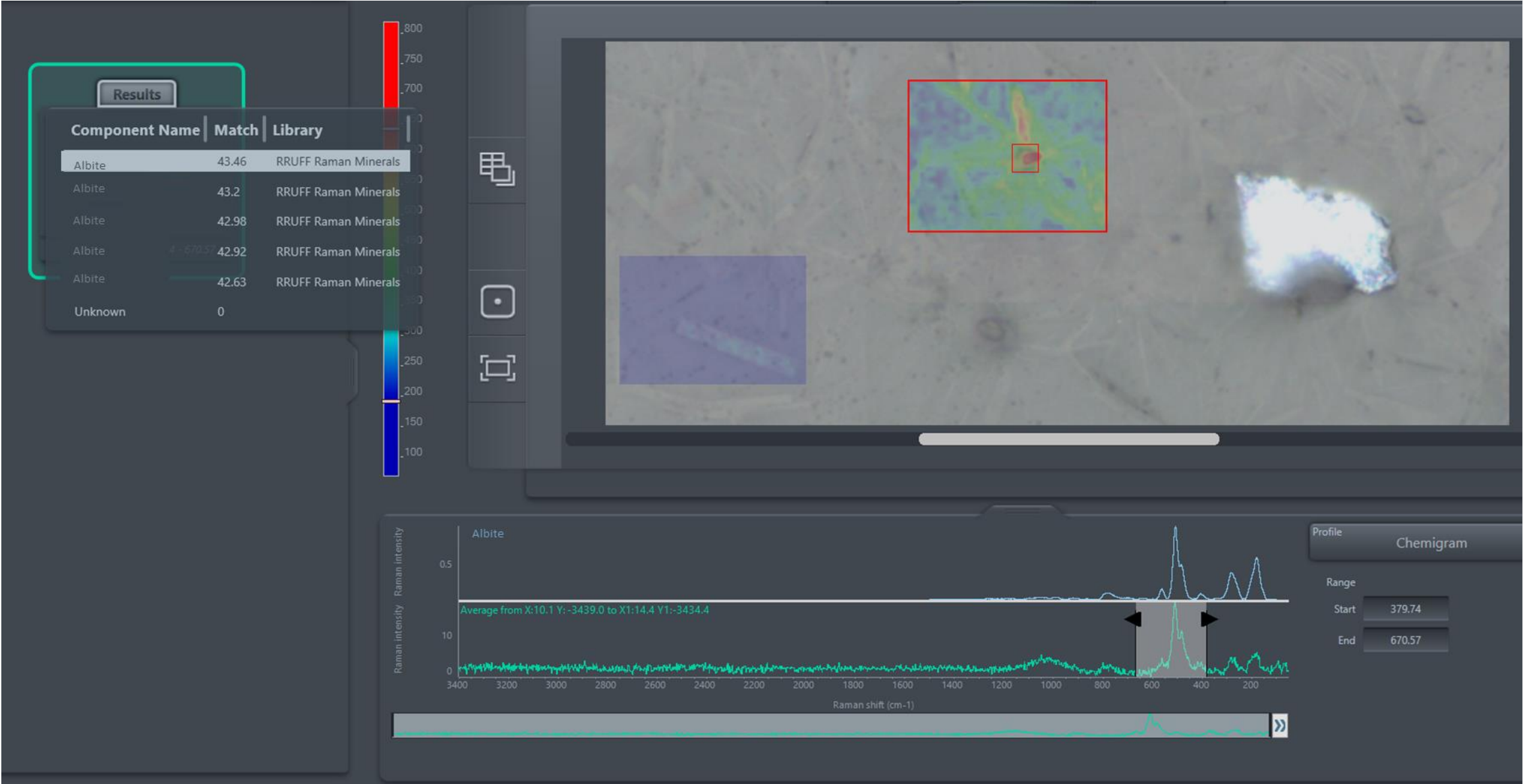


Analisi di due mappe distinte in sequenza dove si evidenziano difetti

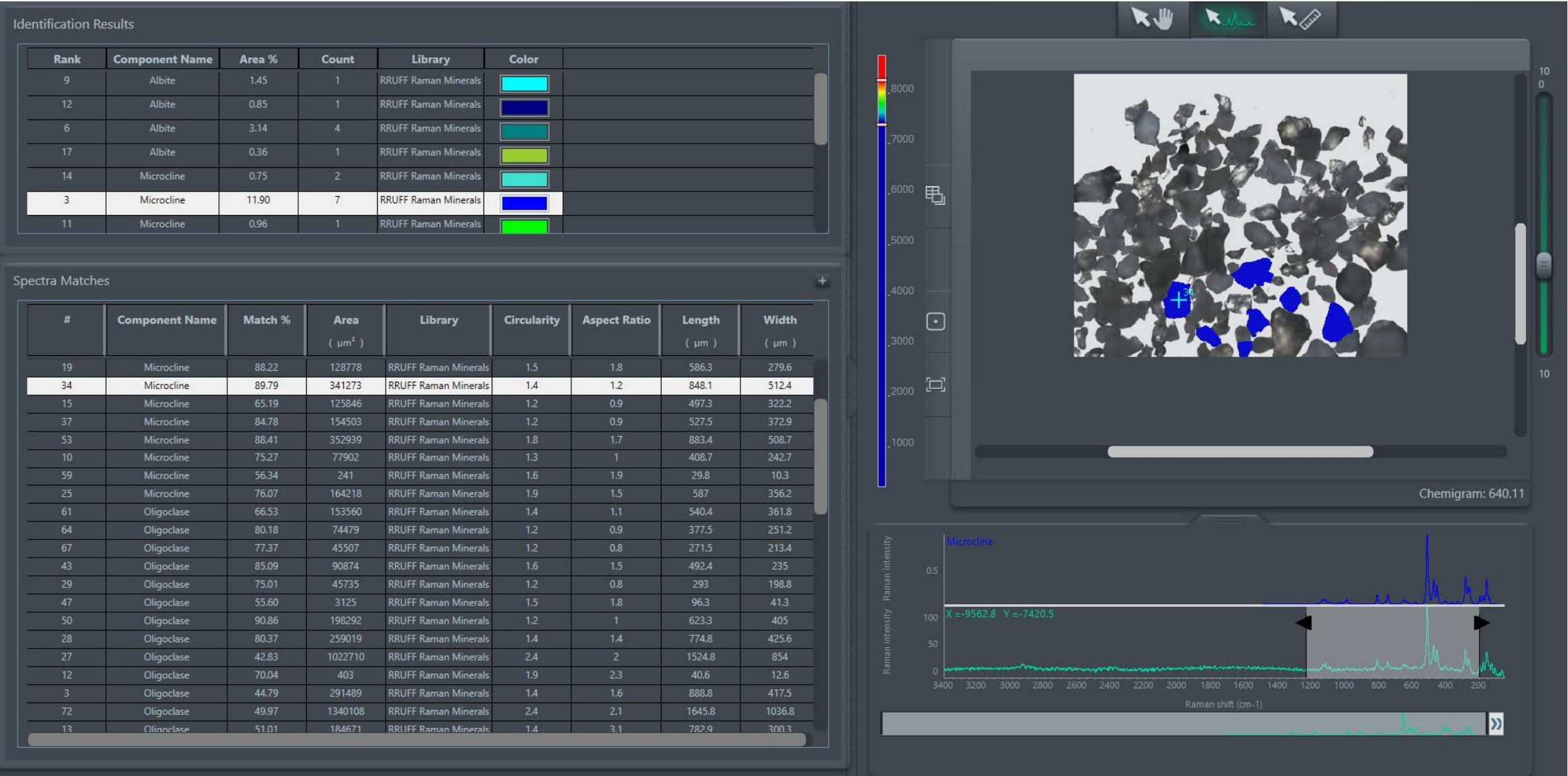
In rosso le zone con la massima correlazione con lo spettro evidenziato, in blu la minima. Si vede che i cristalli aghiformi sono correlabili con lo stesso spettro (albite), cambia il colore perché cambia l'intensità del segnale probabilmente per effetto di diversi spessori



Identificazione natura difetti: albite



Identificazione particelle tramite software di riconoscimento automatico – microclino in blu



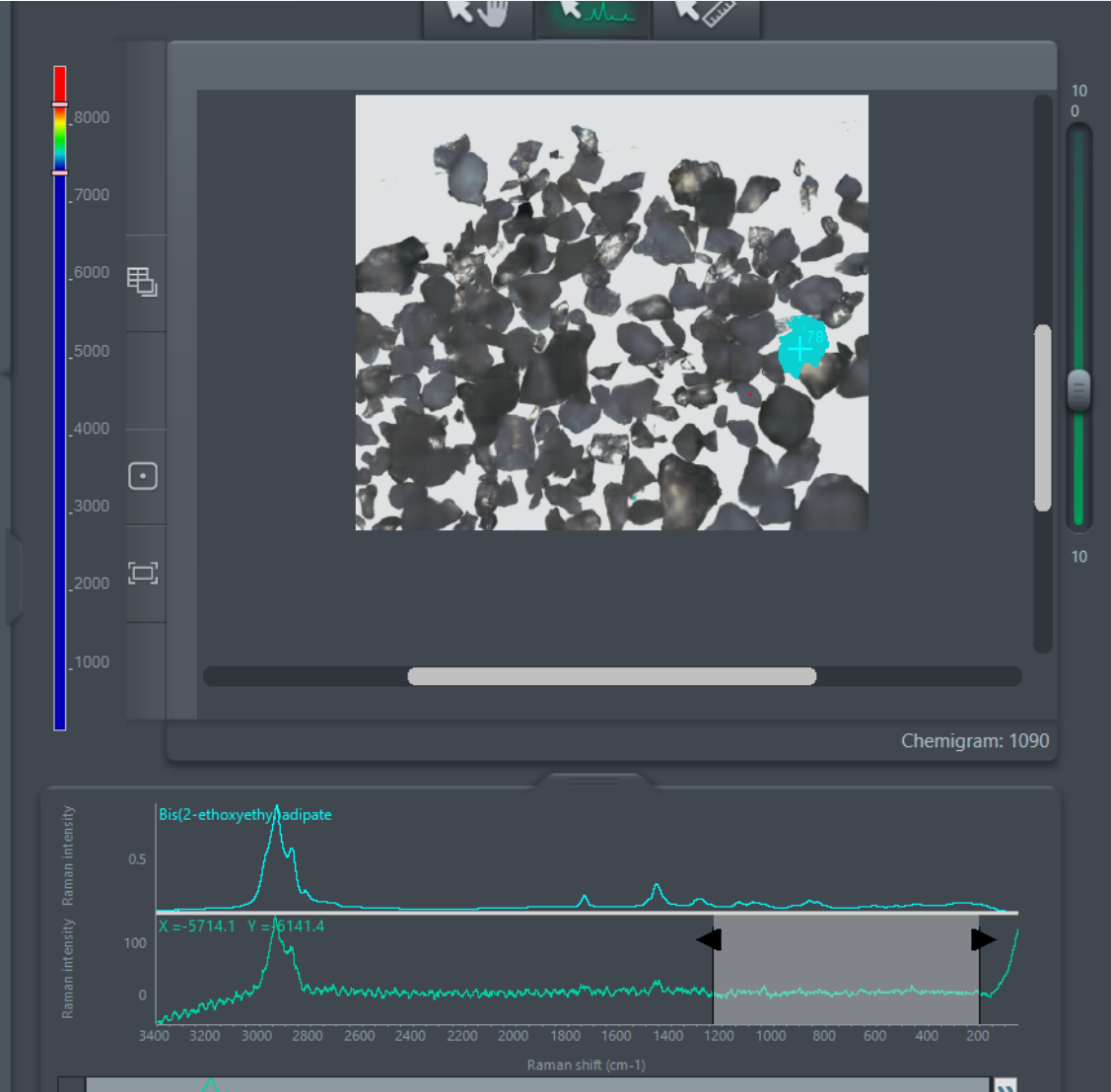
Identificazione particelle tramite software di riconoscimento automatico – presenza sostanze organiche in azzurro

Identification Results

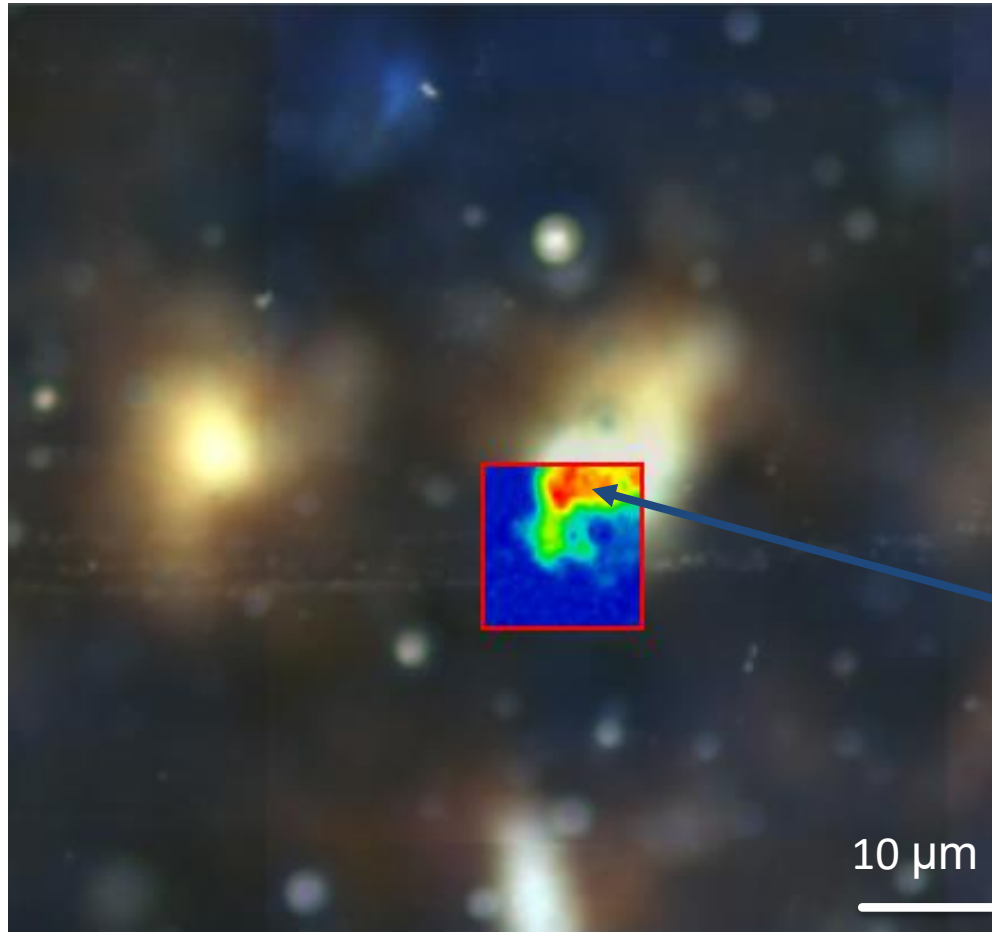
Rank	Component Name	Area %	Count	Library	Color
1	Oligoclase	30.91	15	RRUFF Raman Minerals	
10	Orthoclase	2.76	2	RRUFF Raman Minerals	
16	Orthoclase	0.79	1	RRUFF Raman Minerals	
19	Orthoclase	0.37	1	RRUFF Raman Minerals	
13	Orthoclase	1.06	1	RRUFF Raman Minerals	
11	Quartz	2.50	4	RRUFF Raman Minerals	
5	Quartz	6.22	10	RRUFF Raman Minerals	

Spectra Matches

#	Component Name	Match %	Area (μm^2)	Library	Circularity	Aspect Ratio	Length (μm)	Width (μm)
51	Albite	89.96	47006	RRUFF Raman Minerals	1.3	1	309.3	193.5
77	Albite	60.09	172471	RRUFF Raman Minerals	1.4	1.1	588.6	373.1
78	Bis(2-ethoxyethyl)adipate	63.79	371236	Organics by RAMAN	2.8	2.3	869.6	543.6
24	Bis(2-ethoxyethyl)adipate	56.54	399	Organics by RAMAN	1.5	1.8	34.8	14.6
52	Carbitol acetate	77.65	320	Organics by RAMAN	1.7	2.9	35.6	11.4
23	Microcline	68.17	343583	RRUFF Raman Minerals	1	0.9	835.9	523.4
53	Microcline	88.41	352939	RRUFF Raman Minerals	1.8	1.7	883.4	508.7
22	Microcline	85.08	98057	RRUFF Raman Minerals	1.2	0.8	422.5	295.5
37	Microcline	84.78	154503	RRUFF Raman Minerals	1.2	0.9	527.5	372.9
25	Microcline	76.07	164218	RRUFF Raman Minerals	1.9	1.5	587	356.2
15	Microcline	65.19	125846	RRUFF Raman Minerals	1.2	0.9	497.3	322.2
34	Microcline	89.79	341273	RRUFF Raman Minerals	1.4	1.2	848.1	512.4
10	Microcline	75.27	77902	RRUFF Raman Minerals	1.3	1	408.7	242.7
59	Microcline	56.34	241	RRUFF Raman Minerals	1.6	1.9	29.8	10.3
19	Microcline	88.22	128778	RRUFF Raman Minerals	1.5	1.8	586.3	279.6
61	Oligoclase	66.53	153560	RRUFF Raman Minerals	1.4	1.1	540.4	361.8
43	Oligoclase	85.09	90874	RRUFF Raman Minerals	1.6	1.5	492.4	235
47	Oligoclase	55.60	3125	RRUFF Raman Minerals	1.5	1.8	96.3	41.3
64	Oligoclase	80.18	74479	RRUFF Raman Minerals	1.2	0.9	377.5	251.2
50	Oligoclase	90.86	198292	RRUFF Raman Minerals	1.2	1	623.3	405



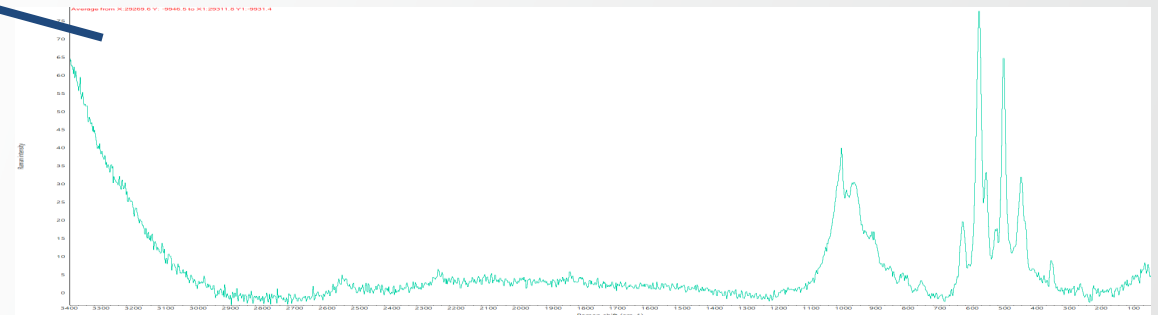
Difetto Piastrella: mappatura superficiale



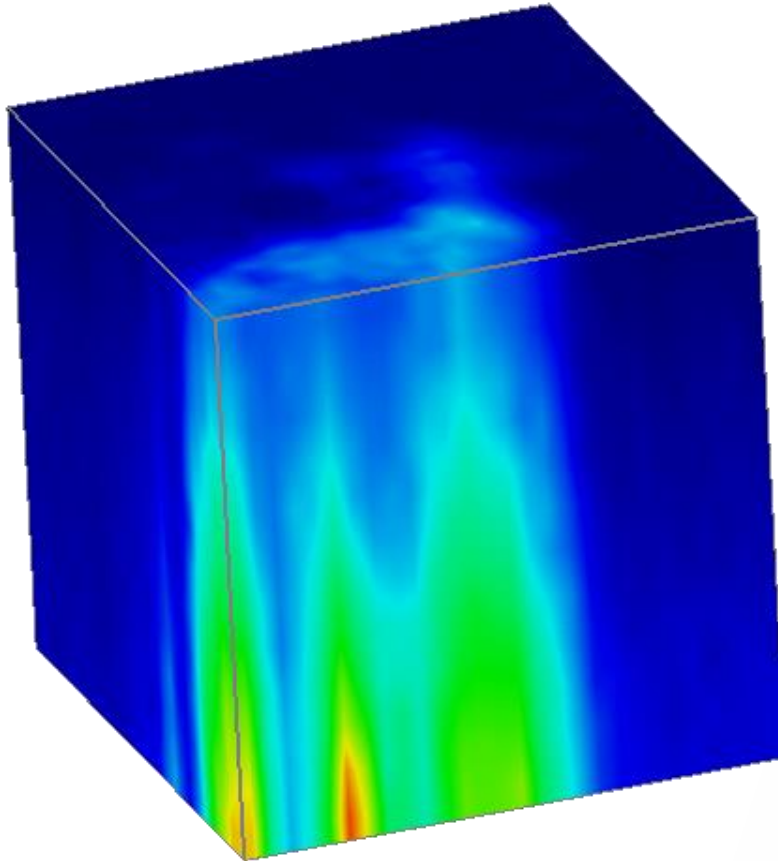
L'analisi è fatta sulla superficie e non risente del materiale al di sotto.

Contrariamente a quanto ci saremmo aspettati si può osservare lo **spettro del pigmento** (in rosso nella mappa a falsi colori) **anche in superficie**.

Le zone blu indicano invece il vetro

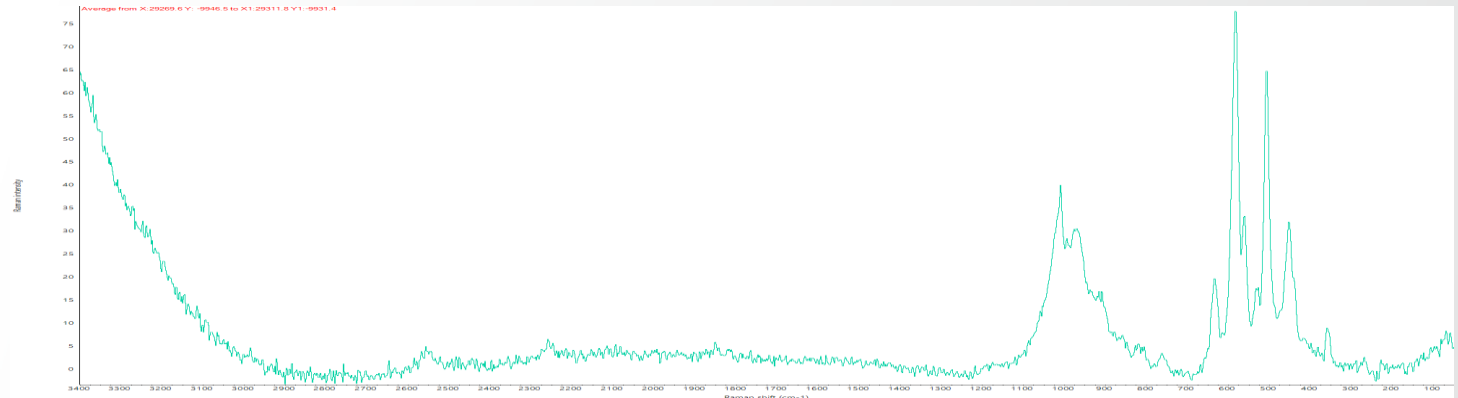


Difetto Piastrella: mappatura 3D in confocale

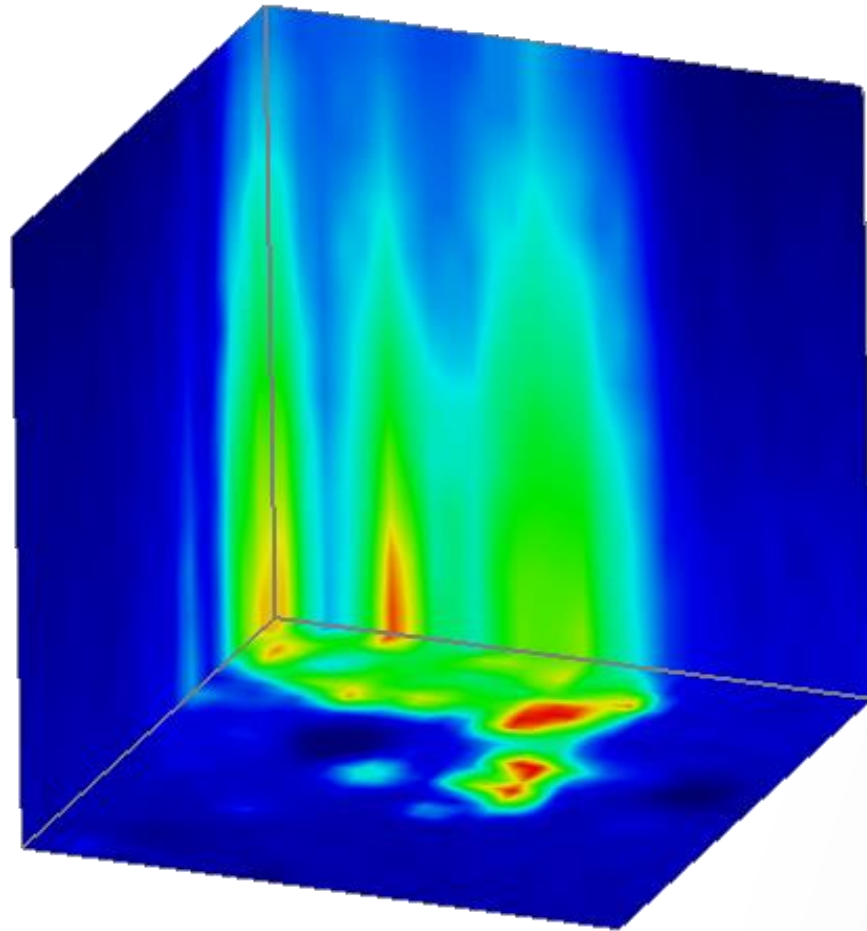


L'analisi 3D (volume 10 x 10 micron) permette di vedere meglio la **distribuzione del pigmento** (sempre in rosso e in blu il vetro).

Si osserva che **non è omogeneo** e che ci sono delle dissoluzioni solide verso l'alto

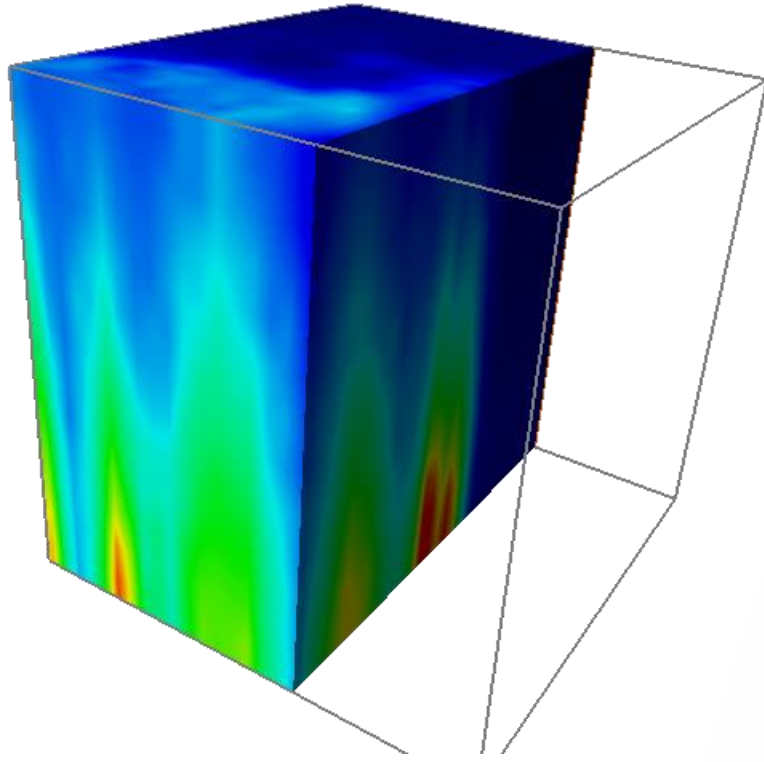


Difetto Piastrella: mappatura 3D in confocale



Vista dal basso del volume

Difetto Piastrella: mappatura 3D in confocale

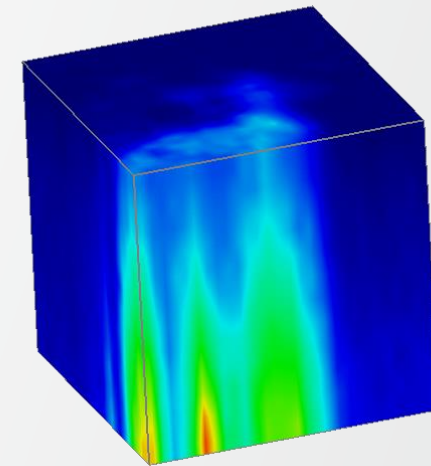
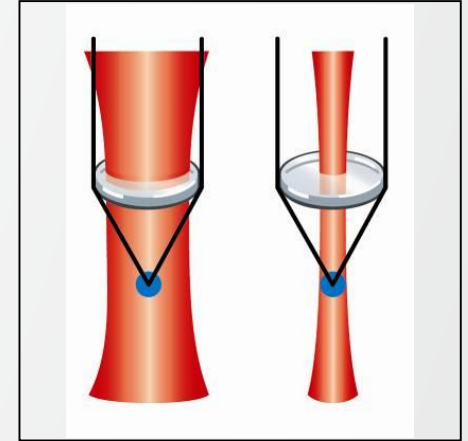


Vista all'alto con cross-section lungo l'asse x

Grazie all'analisi in 3D è possibile valutare **come il difetto è disperso nella piastrella**

Conclusione: vantaggi della microscopia Raman

- Nessuna preparazione del campione
- Elevata risoluzione spaziale
- Identificazione sostanze inorganiche
- Informazioni sull'organizzazione spaziale
 - Elevata sensibilità per strutture cristalline
- Analisi Confocale
- Mappatura 3D
- Mappatura terrain per campioni non piani
- Identificazione difetti



Grazie per l'attenzione

barbara.bravo@thermofisher.com

[thermofisher.com](https://www.thermofisher.com)