

Microanaliza cu fascicul de electroni pentru restauratori.

Partea III: Prepararea și prelevarea probei

*În ce măsură putem avea încredere în rezultatele de analiză
și ce putem face pentru a le crește credibilitatea?*

Attila Lajos Tóth

1. Introducere

Prin cele două articolele precedente ne-am familiarizat cu rezultatele obținute din interacțiunile dintre probă sau o parte a acesteia cu un fascicul de electroni de 10 keV cu care se bombardează proba. Am avut posibilitatea să vedem cum se completează spectrometrul de raze X de dispersie energetică (EDS) cu un microscop electronic prin baleiaj (SEM) transformându-se în microanalizator cu fascicul de electroni (EMA). Am aflat, de asemenea, pașii esențiali de urmat pe parcursul unei analize.

În prezentul articol vom analiza cât de reprezentativă este proba microscopică analizată pentru obiectul din care s-a prelevat, cum putem să creștem reprezentativitatea probei și dacă reușim, cum putem face – cu ajutorul unei documentații corect întocmite – ca rezultatul să fie credibil.

2. Prelevare de probă

O prelevare bine documentată este compusă din (minimum) trei părți:

- prelevarea unei părți (în mod obișnuit de 1 cm lungime) din materialul primit pentru analiză
- localizarea zonei (în mod obișnuit de 1-10 μm lungime) care se va analiza pe suprafața probei
- setarea adâncimii de măsurare (între 0.1-5 μm)

Prima parte se poate realiza prin inspecție vizuală, eventual cu ajutorul unui microscop optic sau a unei metode clasice de analiză, în a doua se apelează la un microscop electronic prin baleiaj (SEM), iar în a treia, la excitație ori la realizarea unei secțiuni transversale.

Dacă analizăm una dintre neomogenitățile probei (de ex. incluziuni, segregări, depuneri) pentru obținerea unui rezultat reproductibil este foarte important reperarea lor în cât mai multe locuri. În caz contrar, dacă scopul este determinarea compoziției materiale a obiectului, reprezentativitatea se poate atinge prin măsurători realizate aleatoriu în mai multe puncte ale probei, din care se va calcula o medie (fizică sau numerică); astfel ne asigurăm ca rezultatele să fie caracteristice întregului material și nu doar unor incluziuni de dimensiuni micrometrice.

3. Prepararea probei pentru analiză

Alegerea suprafeței de analizat este o etapă intermediară de preparare a probei, în cazul unor probe de dimensiuni mai mari, acesta se face prin fragmentare.

Este important de știut că suprafața probelor analizate prin dispersia lungimilor de unda (WD) și prin dispersia energetică trebuie să prezinte următoarele caracteristici:

- să fie plană,
- să fie netedă și
- să aibă conductivitate electrică

Planul probei trebuie să cadă exact în planul focal al spectrometrului, perpendicular pe fasciculul de electroni. Din acest punct de vedere proba ideală, conține pe cât posibil o a doua suprafață plană, șlefuită, obligatoriu paralelă cu planul lustruit de analizat, care poate fi lipită pe placa suportului reglabil. Pentru lipirea probei pe suport se recomandă folosirea unei vopsele conductoare de grafit, și nu a pastei de argint, care poate genera poluări ale spectului. În cazul unor probe neuniforme, pentru poziționare se poate folosi plastilină de grafit, care ne oferă o fixare stabilă până la o mărire de 1000x. În cazul unor mărituri mai mari nu este recomandată folosirea plastilinei de grafit din cauza deformării sale plastice.

La înglobarea unor folii subțiri sau a unor fire se recomandă utilizarea rășinii siliconice; proba se poate fixa într-o tăietură aplicată pe rășină, prevenindu-se astfel deplasarea ei pe parcursul înglobării.

După solidificarea materialului de înglobare a probei urmează șlefuirea și lustruirea acesteia; pentru lustruire se folosește pastă de diamant sau suspensia apoasă a unor oxizi. Alegerea materialului de șlefuire depinde de elementele chimice din proba de analizat. Este oportună evitarea acelor materiale de șlefuire (de ex. carbură de siliciu, SiC) și lustruire (de ex. oxid de aluminiu, Al_2O_3) a căror elemente coincid cu elementele analizate, deoarece resturile acestor materiale se depun în rosturile sau în porii suprafeței, poluând spectrul cu semnalele unor faze secundare nedorite. Lustruirea se poate începe cu un material cu granulația de 1-3 μm , iar în ultima etapă granulația materialului să fie între 0.05-0.1 μm . Pentru crearea unei suprafețe uniforme netede – ca oglinda – proba înglobată se fixează într-un aparat de lustruit rotativ.

În cazul în care parțial, sau în totalitate avem de a face cu un material izolator electronic (de ex. rășină sintetică) pe suprafață se evaporă un strat subțire de carbon cu o grosime de aproximativ 20 nm. Preferabil este ca înainte de evaporare să se asigure legarea la pământ cu vopsele de grafit. În cazul analizei cu carbon se folosesc elemente cu număr atomic mic de ex. aluminiu sau titan.

4. Prelevare probei

Să discutăm, de exemplu, analiza unui fir metalic (bandă metalică înfășurată peste un miez textil). Se alege mai întâi zona de analizat, apoi se prelevează proba. După aceasta se pregătește banda metalică pe folie conductoare, astfel ca ambele laturi să fie accesibile de către fasciculul de electron (*fig. 1*).

Această etapă se face cu ochiul liber, eventual cu ajutorul unui microscop optic sau cu ajutorul unei metode analitice tradiționale, totodată este foarte important să se întocmească o documentație fotografică și să se întocmească un proces verbal pentru fiecare etapă în parte.

Este foarte importantă documentația macro și microfotografică (*fig. 2*) deoarece culorile vor lipsi din imaginile SEM și totodată stratul de carbon poate acoperi culorile!

5. Măsurătoarea

În prima fază, pe cât posibil, realizăm o imagine prin retro-emisie de electroni (BEI COMPO) a suprafeței probei, apoi se marchează suprafața de a cărei compoziție suntem interesați (*fig. 3*).

În cazul în care suprafața este compusă din amestecul mai multor faze, rezultatele sunt parțial cantitative. Metodele corective nu dau o corelare lineară între intensitățile cu raze X măsurate și între concentrație. Cu toate acestea, din cauza simplității, este frecvent folosită „media de întindere/suprafață”, totodată este important să se cunoască caracterul de aproximație.

În cazul nostru, proba analizată este o bandă de argint aurit, care din lateral (x,y) poate fi numit omogen, iar din spre latura z prezintă o stratificație (*fig. 4*).

În cazul acesta trebuie verificat raportul adâncimilor de analiză care se poate deduce, dacă determinăm extinderea laterală și în adâncime a volumului excitat, cu simulația Monte Carlo (*fig. 5*). Folosindu-ne de programele de calculator putem determina orbita electronilor de pătrundere cu ajutorul unui generator de număr aleator (de aici provine numele)¹.

Există trei posibilități pentru determinarea compoziției startului de suprafață:

- prin scăderea energiei unei fascicul de electroni se poate micșora adâncimea volumului excitat în așa

măsură ca acesta să rămână în totalitate în stratul de suprafață

- prin prepararea unei secțiuni (prin șlefuire și lustruire), care apoi se analizează; analiza laterală este mult mai maniabil decât cea de adâncime
- prin metode de măsurare și evaluare speciale (prin măsurarea a mai multor adâncimi de pătrundere) cu scopul de a determina simultan adâncimea și compoziția.

Pentru configurarea exactă a adâncimii este necesară cunoașterea densității și a mediei numărului atomic. Dacă reușim să alegem linii spectrale care au o energie suficient de mică și pot fi excitate cu o cantitate de energie astfel încât volumul excitat să rămână în stratul de poleire atunci avem noroc (*fig. 6*). În caz fericit cele două analize laterale pot caracteriza poleirea cu aur și metalul de baza. (*fig. 7*).

În cazul în care adâncimea de excitare este mai mare decât grosimea startului superior – poleirea cu aur prin proces electrochimic – în rezultatul obținut vor intra și elementele metalului de bază. Astfel se recomandă analiza în puncte (*fig. 8*). Vom obține diferite compoziții aparente în cazul dacă se face analiză în diferite adâncimi. La o pătrundere mai mică stratul de poleire, iar în cazul unei pătrunderi mai mari compoziția metalului de baza influențează compoziția medie. În etapa următoare prin compararea unor curbe simulate, sau cu ajutorul programului STRATAgem, putem obține grosimea și compoziția stratului. Detalii tehnice ale programului se găsesc pe site-ul producătorului (http://www.samx.com/microanalysis/products/stratagem_us.html)

În cazul nostru rezultatele arată prezența unui strat de aur pur, de grosime 36 +/- 10 nm (*fig. 9*).

6. Concluzie: incertitudini și certitudini

În general rezultatele obținute cu ajutorul calculatoarelor se bucură de o credibilitate mult prea mare, în cazul acesta este o întrebare legitimă dacă rezultatele analizei sunt într-adevăr caracteristice obiectului de artă. Răspunsul este, în cazul în care alegerea zonei analizate, prepararea și prelevarea probei s-au făcut minuțios, da. Întrebarea este, cum putem convinge clientul și – ceea ce este și mai greu – pe noi înșine despre acesta.

Accentuăm încă o dată importanța documentației întocmite riguros pe parcursul întregului proces. Totodată ne sunt de ajutor jurnalul și fotografiile digitale făcute pe parcursul analizei (se recomandă să se facă cât mai multe imagini; cele nereușite în final se pot șterge cu ușurință)

Pe parcursul prelevării se recomandă să se facă fotografii macro și microscopice la minim 3 mărimi:

- despre întreaga probă, respectiv despre locul de prelevare
- despre poziția suprafeței care va fi analizată
- despre obiectivul care va fi analizat prin microscopul optic la mărirea maximă posibilă, evident cu specificarea exactă a măririi.

¹ Programul care generează *fig. 5*. se poate găsi – prin bunăvoința lui David C. Joy, cel care l-a conceput – la pagina web <http://web.utk.edu/~srcutk/htm/simulati.htm>

Cu ajutorul acestor date se poate localiza cu ușurință suprafața analizată pe obiectul de artă.

Se recomandă documentarea parametrilor de excitarea și de detectare, după cum urmează:

- energia fasciculului de electroni (keV)
- și dacă este posibil intensitatea lor (nA)
- tipul fotografiilor electronice (SEI, BEI, ...)
- direcția detectorului pe fotografii

chiar dacă aceste date nu sunt în totdeauna menționate în procesul verbal. Cu ajutorul acestor date fotografiile SEM devin clare și pentru persoanele care nu au fost prezente pe parcursul măsurărilor și se întâlnesc cu rezultatele noastre în rapoarte sau publicații.

În cazul în care ținem cont de toate acestea rezultatele noastre vor avea credibilitate, și, ceea ce este și mai important, chiar noi putem avea încredere în rezultatele obținute!

Vă doresc mult succes!

Mulțumiri

Mulțumiri d-ei dr. Járó Márta pentru materialele ilustrative.

Dr. Attila Lajos Tóth PhD, Csc

Fizician

Academia Maghiară de Științe,

Institutul Tehnic și de Știința Materialelor

H-1121 Budapest, Konkoly-Thege u. 29–33.

Tel.: +36-1-392-2691, Mobil: +36-30-984-3763

E-mail: tothal@mfa.kfki.hu

LISTA ILUSTRĂȚIILOR

- Fig. 1.* Documentarea locului de prelevare (ilustrație)
Fig. 2. Documentarea locului analizat
Fig. 3. Marcarea suprafețelor analizate (ilustrație)
Fig. 4. Dimensiunile caracteristice al unei benzi de metal aurit pe o singura latura
Fig. 5. Modelarea volumului de excitare cu simularea Monte Carlo
Fig. 6. Repartiția în profunzime a volumului excitat și a semnalelor generate de acesta
Fig. 7. Analiza părții interioare și exterioare a unei benzi de metal aurit pe o singura latura (ilustrație)
Fig. 8. Prezentarea compoziției virtuale a unei benzi de metal aurit în start subțire în funcție de energia excitantă (ilustrație)
Fig. 9. Determinarea grosimii de aurului depus pe o banda de metal aurit în start subțire prin compararea curbilor de calibrare obținute cu ajutorul programului STRATA

Traducere: Beatrix Mago