

Microanaliză cu fascicul de electroni pentru restauratori

Partea II. Măsurătorile de raze X și interpretarea rezultatelor

Lajos Attila Tóth

1. Introducere

În prima parte a prezentei serii de articole ne-am familiarizat cu rezultatele obținute în cazul diferitelor interacțiuni care rezultă prin bombardarea probei, sau a unei părți a acesteia, cu un fascicul de electroni de 10 keV. Am tratat problema localizării cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj (SEM) a micro-volumului de analizat, respectiv selectarea acesteia în cazul obținerii unei valori medii raportate la o anumită suprafață. Am aflat, de asemenea, modul în care SEM se transformă în analizor cu sondă, prin cuplarea sa cu diferite spectrometre de raze X.

În decursul unor decenii s-au elaborat mai multe tipuri de detectoare cu raze X. În cele ce urmează vom detalia metodologia măsurătorilor cu raze X în cazul utilizării unuia din aceste detectoare, spectrometrul de dispersie energetică (EDS). EDS nu este nici cel mai vechi, nici cel mai bun detector, dar este unul optim, detașându-se de celelalte prin avantajosul său raport preț/calitate. Din aceste motive restauratorul va avea, probabil, de-a face cu un asemenea instrument sau cu rezultatele furnizate de acesta; din acest motiv am optat pentru prezentarea acestuia.

2. EDS ca unitate optimă de analiză a elementelor și prelucrare a datelor pentru SEM

Fiecare sistem de măsurare analitic (AMR) este constituit din unități simple. Unitatea de măsurare (ME), analizorul „propriu-zis”, excită proba și furnizează un semnal analitic al volumului de analizat, din care unitatea de interpretare a datelor furnizează informația analitică (fig. 2).

Într-un sistem format dintr-un microscop electronic de baleiaj cuplat cu un micro-analizor cu fascicul de electroni (SEM-EMA), excitarea se poate descompune – din considerente practice – în două etape: excitarea locală și cea integrală. Prima este reprezentată de fascicolul de electroni ai microscopului, a cărui interacțiune cu materia se resimte numai la nivelul volumului excitat, până ce restul radiațiilor care acționează integral pe întreaga probă sunt interpretate cumulativ ca și contextul probei (fig. 3).

În acest sens, EDS este un sistem de colectare și prelucrare a datelor, de la detector la afișaj (display). Prețul său de 5-10 milioane HUF (aprox. 75000 – 150000 RON) nu este inaccesibil, iar viteza lui depășește de 50x viteza vechiului spectrometru cu dispersia lungimilor de undă (WDS) – mai sensibil și mai scump. În plus, EDS se poate

adapta la un SEM existent, ceea ce permite o defalcare a sumelor necesare investiției. Toate acestea explică de ce EDS a eliminat, respectiv a împiedecat răspândirea pe piață a metodelor concurente. În cele ce urmează se va prezenta pas cu pas analiza calitativă și cantitativă prin EDS pentru cazul unei probe prelevate din secțiunea transversală a unei suduri.

3. Selectarea volumului de analizat – analiza calitativă.

În primă fază (pe cât posibil) realizăm o imagine prin retro-emisie de electroni (BEI COMPO) a suprafeței probei (fig. 6). Având în vedere că numărul electronilor retroemiși depinde de numărul atomic mediu al elementelor din punctul excitat, eventuala compoziție neomogenă se poate observa deja la această imagine (de exemplu, în partea dreaptă superioară a fig. 6).

Apoi vom înregistra spectrul întregii suprafețe (fig. 6, aria delimitată cu dreptunghiul galben).

Se recomandă alegerea unei energii E_0 care induce fiecărui element chimic din probă o emisie de raze X caracteristică și ușor detectabilă. În cazul unei probe cu compoziție necunoscută, se va utiliza pentru excitarea suprafeței un fascicul de 25-30 keV, care asigură obținerea unor date preliminare referitoare la compoziția probei (fig. 7).

În cazul nostru alegerea potrivită este 15 keV, pentru că fiecare element chimic al probei emite semnale (picuri) distincte sub 5keV. (În general excitarea se realizează cu un multiplu de 3, minimum 2, al energiei semnalului de analizat – „Overvoltage = 2-3”). În momentul când din fundalul semnalului – din ce în ce mai neted – ies în evidență și picurile mai mici (ceea ce la componentele chimice principale se întâmplă în 1-2 minute, dar la componentele în urmă poate dura chiar 20-30 minute) se poate trece la identificarea/atribuirea picurilor.

Acest lucru va începe, de preferință, cu semnalele de intensitate mare, trecând de la energiile mai mari la cele mai mici, pentru că semnalele de mai mare energie ale unui element chimic se separă mai bine între ele, decât semnalele de joasă energie; astfel, spectrometrul le va distinge cu o mai mare probabilitate. Să nu ne mulțumim cu prezența unui singur semnal caracteristic; în cazul nostru concret, prezența semnalului Pb LA de înaltă energie va decide dilema atribuirii liniilor Pb MA sau S KA (fig. 7).

După aceasta putem delimita suprafața sau punctul de analizat (fig 8, triunghiul verde).

În timpul achiziționării următorului spectru, fascicolul va scana numai suprafața triunghiului selectat. Drept rezultat obținem spectrul roșu din figura 9 (care se suprapune peste spectrul albastru al compoziției generale).

Precum se vede, plumbul, Pb, detectat prin excitarea suprafeței probei (fig. 7) nu este prezent în compoziția triunghiului delimitat.

Aici trebuie menționate așa zisele „picuri de sistem” contaminări spectrale rezultate, uneori, prin excitarea indirectă a suportului probei sau a camerei pentru probă. Acestea se pot datora fluorescenței de raze X (în cazul în care radiațiile de mare energie emise de volumul excitat interacționează cu contextul acestuia) sau a retro-emisiei de electroni, când fenomenul are loc datorită electronilor retro-emși în repetate rânduri.

Dacă unghiul de captare al detectorului EDS este redus cu ajutorul unui colimator, adică detectorul nu mai este folosit în poziție retrasă față de probă, ci proba este excitată cu o energie nejustificat de mare, se poate preciza îmbunătățirea situației.

Totodată, materialul suportului probei și adezivul de fixare al probei trebuie și ele alese cu grijă. De exemplu, dacă o probă mai mică de 1 mm² se lipește pe un suport de aluminiu, Al de câțiva cm², astfel încât banda grafitată C să acopere numai jumătatea suportului, este foarte probabil să găsim în orice punct al probei peste 1% Al și C. Dacă poziționăm neglijent suportul pe măsura microscopului, vom mai obține suplimentar, datorită compoziției pe bază de cupru, Cu și zinc, Zn a măsutei și conținutul de fier, Fe al spațiului (camerei) în care se afla măsura, câteva zecimi de procente de masa de Cu, Zn și Fe.

Mai demult, EDS putea să detecteze numai elementele chimice situate în tabelul periodic după sodiu, Na, deci cu număr atomic peste 11, astfel, carbonul din suportul probei și din banda grafitată fiind practic inexistente pentru detector. EDS-urile moderne pot detecta, însă, toate elementele începând cu beriliul, Be, deci trebuie să fim precauți cu suprafețele cu conținut de C.

În cazul nostru concret, proba a fost una ideală, cu suprafață lustruită, ceea ce în practica uzuală nu se prea întâmplă. EDS oferă „voluntar” și spectre ale suprafețelor cu asperități, granulate sau poroase, dar în aceste cazuri trebuie să tratăm cu mare precauție inclusiv analizele calitative.

Figura 4 ilustrează cele ce se pot întâmpla la captarea datelor din apropierea unei mici granule sferice. Așa cum se observă în imagine, radiația de energie mare ce părăsește substratul va excita granula, deci constituenți chimici ai granulei „apar” în compoziția substratului (a) (deoarece aparatul reglează permanent poziția fascicolului). Din contră, elemente chimice pot „să dispară” din substrat, dacă granula absoarbe fracțiunea de energie joasă a radiației excitate (b) sau a fascicolului incident (c). Dacă o granulă sferică poate provoca asemenea probleme, ne putem imagina ce se poate întâmpla în cazul unui material spongios.

Să analizăm deci – pe cât posibil – probe compacte, pe care fascicolul de electroni și detectorul de raze X le poate „cuprinde”.

Trebuie să avem, de asemenea, în vedere că semnalul de raze X vine din tot domeniul excitat (fig. 5), după absorbția caracteristică a materialului.

În cazul probelor omogene în masă – după cum se va observa și la analiza cantitativă – această absorbție se poate corecta; în cazul probelor stratificate, însă, programele sistemului EDS vor furniza compoziția globală a straturilor cuprinse în volumul excitat. În aceste cazuri pot fi de ajutor erodarea cu fascicul de ioni sau analiza în puncte realizate cu energii mai mari, care se vor detalia în următorul volum al revistei.

Controlul prin calculator al deplasării fascicolului incident și prelucrarea spectrelor asistată de calculator au ușurat măsurarea repartiției intensităților. În aceste cazuri se reprezintă grafic, de-a lungul axei cantitatea impulsurilor de raze X (semnale + fond) dintr-un anumit interval de energie (fig. 11); reprezentarea se poate face și bidimensional (XRI: imagistică de raze X) prin integrare în puncte (fig. 12 a-b).

4. Analiza cantitativă

4.1 Prelucrarea spectrelor

În cazul analizei cantitative SEM-EMA, vom parcurge calea reprezentată în figura 2, care duce de la probă la informația analitică (material de analizat → unitate de măsurare → semnal analitic → unitate de prelucrare a datelor → informație analitică).

Informația analitică este concentrația în volumul excitat, C_x a elementului chimic X. Semnalul analitic îl constituie intensitate caracteristică de raze X rezultată din spectrul probei și spectrele etalonului (pentru cazurile clasice când se utilizează etalon). Data brută, intensitatea relativă k_x , este un semnal analitic numeric care reprezintă raportul intensităților nete dintre picurile probei și ale etalonului („purificate” de zgomotul de fond, de spectrele artificiale și de interferente):

$$k_x = I_x / I_x^{\text{etalon}} = (P_x - B_x)_{\text{probă}} / (P_x - B_x)^{\text{etalon}}$$

Drumul parcurs de la spectru la rezultat este bine ilustrat de schema din figura 1, care permite ca utilizatorul să combine programele într-un mod care, să sperăm, duce la rezolvarea optimă a problemei.

Interpretarea spectrelor începe cu eliminarea spectrelor artificiale, care apar, vrând nevrând, în spectru în timpul proceselor de detectare și prelucrare a datelor, și care arată picurile unor elemente care nu există în probă. În acest context se corectează locul picurilor (peak), cumulara incompletă de sarcini care are loc în dioda EDS (tail și shelf), respectiv se adaugă picul „fugitiv”, acesta însemnând extragerea spectrelor artificiale care apar sub picurile mari la 1,74 eV (care apar din cauză că radiația Si

KA emisă de materialul detectorului „scapă” – escape – din sistem, energia lui lipsind din acumularea de sarcini) și adăugarea lor la picul mamă. Programul nu se ocupă de picurile cumulate care apar la măsurarea cu mare precizie a unei radiații de mare intensitate și când electronica măsoară simultan două impulsuri consecutive, rezultând astfel un pic fals, cu energie dublă față de picul mamă. Faptul că energia picului cumulat depășește energia radiațiilor primare nu denotă modificarea principiului conservării energiei, ci neatenția utilizatorului.

Următorul pas, identificare elementelor chimice, se realizează ca și în cazul analizei calitative. Este posibilă și identificare automată, care se poate alege în funcție de preferințele utilizatorului.

În cazul WDS eliminarea zgomotului de fond este simplă: se ia media aritmetică a intensităților măsurate simetric de o parte și de cealaltă parte a semnalului (fig. 15a).

În cazul EDS, datorită rezoluției sale mai slabe, trebuie utilizate atât de-convoluția de pic (15b), cât și modelarea (d), luând în considerare și muchiile de absorbție (15c).

Programul permite calculul fondului prin două metode: interpolarea, respectiv calcularea cu formula Kramers și asamblarea spectrului de fond prin utilizarea punctelor care în mod cert nu dau picuri. La măsurători pe probe corect pregătite se recomandă utilizarea primei metode, cea de-a doua pretându-se mai bine pentru probe neregulate. Proba noastră test fiind șlefuită corespunzător, am inserat fondul modelat (fig. 16, semnalele din cele 3 domenii grii).

După ce unitatea de măsurare a terminat ceea ce avea de făcut, avem intensitatea de picuri din care s-a eliminat zgomotul de fond, adică avem semnalul analitic, putem trece la corecție, etapă realizată de unitatea de interpretare a datelor. Semnalul analitic corectat ne va furniza informația analitică, adică compoziția cantitativă pe elemente a volumului analizat.

4.2. Corecția

Ipoteza de bază a analizei cantitative este ca în zona excitată: $k_x = C_x$ adică intensitatea relativă este egală cu concentrația componentelor, exprimată în procente de masă.

Ceea ce complică puțin lucrurile este faptul că excitația se face în interiorul materialului, iar măsurarea se face în exterior cu spectrometrul. Deci electronii trebuie să pătrundă în probă, acolo vor ioniza atomii, apoi radiațiile de raze X (continue și caracteristice) trebuie să iasă din probă, în timp ce se absoarb și eventual induc emisii secundare în materialul probei. Metodele „clasice” de corecție tratează separat aceste efecte:

$$C_x = Z * A * F * k_x$$

unde Z este corecția de număr atomic (din volumul excitat și din secțiunile transversale afectate de ionizare),

A este corecția de absorbție (pe traseul parcurs de raza X prin probă), iar F este contribuția la corecție a fluorescenței (interne).

Având în vedere că cei trei factori de corecție depind de compoziția pe care dorim să o determinăm, calculul conține aproximări și este iterativ. Luând în considerare că primele micro-sonde au apărut la începutul anilor '40, cu evoluția tehnicii de calcul, componentele programelor de corecție au utilizat aproximări din ce în ce mai fine și metode care presupuneau din ce în ce mai mult calcul.

Nici cele mai performante calculatoare, însă, nu pot concura materia propriu-zisă. Cel mai sigur sprijin al determinărilor cantitative îl constituie seriile de etaloane, de concentrație cunoscută, având o compoziție chimică apropiată de cea a probei (fig. 17).

Având însă în vedere că în majoritatea situațiilor probele au o compoziție foarte diversă, s-a impus, totuși, necesitatea unor programe de corecție universale.

Cele mai semnificative progrese s-au înregistrat la calculul dependenței dintre penetrare și ionizare (deoarece, în cunoștința acesteia, absorbția și fluorescența se pot calcula mai ușor). Bishop – făcând oarecum economie cu resursele de calcul – a definit o profunzime generală de penetrare în masă, și până la dublarea acesteia, a considerat ionizarea constantă. Mai apoi, curba – măsurabilă de altfel – care reprezintă dependența emisiei caracteristice de raze X de profunzime, a fost aproximată cu o curbă gaussiană deplasată, respectiv cu o curbă inserată (Philibert) (fig. 18).

Prin răspândire calculatoarelor cu viteza de operare mai mare, componentele A și Z au fost tratate împreună, ceea ce a revoluționat analiza elementelor ușoare (cu număr atomic mic). În cazul acestora, atât profunzimea de penetrare, cât și absorbția razelor moi este mare.

Eficiența acestor aproximări a fost dovedită de buna corelare a valorilor determinate prin calcul cu cele măsurate experimental în aluminiu (Al), sub acțiunea radiațiilor KA din magneziu (Mg) (fig. 19).

Iterarea se realizează prin înlocuirea în formule – în primă fază – a valorilor de concentrație cu intensități relative. Valorile de concentrație astfel calculate sunt apoi re-înlocuite, și procedeul se repetă până ce două valori ale concentrației calculate consecutiv ajung suficient de apropiate ca valoare, adică iterarea converge.

Dacă presupunem că suma concentrațiilor este 100% (adică fiecare component al probei a fost determinat în mod corect) devine posibilă măsurarea unui element chimic prin deducere din diferență, adică nu trebuie să se recurgă la măsurarea fiecărui element. În același timp, concentrația este un indicator principal al corectitudinii analizei, deci este recomandabil ca toate elementele să fie măsurate.

Detectoarele EDS nu conțin componente mobile, din acest motiv geometria și fizica în timpul măsurătorilor sunt constante. Acest fapt înseamnă că măsurătorile de intensitate realizate pe etaloane pot fi suplinite prin calibrare și calcul, iar prin raportarea concentrațiilor la 100%

se pot realiza analize cantitative fără etalon, numite no-standard.

Programul detectorului Bruker-Quantax P/B ZAF calculează repartizarea spectrală a radiației de frânare suficient de exact pentru a o putea introduce în corecție ca factor suplimentar, independent de măsurare, alături de intensitățile de picuri, în loc de simpla eliminare a zgomotului de fond. Astfel, și în cazul determinărilor fără etalon putem calcula din diferențe, respectiv putem conta pe verificarea prin însumarea concentrațiilor. Pentru exemplificarea acestora, vom finaliza determinarea compoziției medii a probei noastre, referitor la suprafața delimitată prin dreptunghiul galben din fig. 6:

Programul construiește, cu ajutorul bibliotecii de spectre și forma spectrelor calibrate, un spectru generat, pe care îl potrivește cu spectrul măsurat. Spectrul din fig. 20 arată (la scară logaritmică) cum se potrivesc picurile spectrului calculat cu linia neagră rezultată din măsurători, și dacă mai există pic măsurat care nu a fost luat în calcul (nu este colorat). Dacă acceptăm măsurătorile, atunci obținem compoziția reprezentată în fig. 21. Concentrația de 106% nenormalizată s-ar putea considera acceptabilă în cazul unei probe cu suprafață rugoasă, dar în cazul unei probe șlefuite – cum este și proba noastră – semnaleză o eroare.

Cauza acestei erori este faptul că factorii de corecție nu sunt – desigur – liniari, deci compoziția rezultată din corecția aplicată intensităților medii nu este egală cu media corecțiilor aplicate la intensitățile determinărilor punctiforme. Rezultatele obținute prin baleiajul pe suprafață nu corespund cu determinările totale cantitative („full quantitative analysis”) reale.

5. Concluzii

Pentru a înțelege posibilitățile P/B ZAF (sau a unui alt program modern) în condiții de măsurare optimizate cu grijă să observăm o analiză punctiformă efectuată tot pe această probă (fig. 22).

Corecția P/B ZAF aplicată intensităților măsurate într-un punct central al fig. 22 duc la rezultatele prezentate în fig. 23, dovedind că, în cazul pregătirii corespunzătoare a probei și cunoașterea particularităților metodei folosite, SEM-EMA este realmente o metodă de analiză cantitativă.

Dr. Tóth Atilla PhD, Csc
fizician

Academia Maghiară de Științe, Institutul Tehnic
și de Știința Materialelor
H-1121 Budapesta
Konkoly-Thege u 29-33
Tel.:+36-1-392-2691
mobil:+36.30.984-3763
E-mail: tothal@mfa.kfki.hu

Lista ilustrațiilor

- Fig. 1.* Rezolvarea picurilor suprapuse ale spectrului EDS al sulfurii de plumb, PbS (albastru) cu ajutorul spectrului WDS (roșu).
- Fig. 2.* Componentele sistemului analitic de măsurare (AMR) (texte în schemă: material de analizat → unitate de măsurare → semnal analitic → unitate de prelucrare a datelor → informație analitică).
- Fig. 3.* SEM-EMA ca sistem de măsurare analitic (texte în schemă: sistem electrooptic, prelevare de probă, contextul probei, stocare; texte sub schemă: comandă → captare de date → prelucrarea datelor).
- Fig. 4.* Spectre artificiale: (a) excitarea indirectă, (b) umbra de detectare (c) umbra de excitare.
- Fig. 5.* Diferitele semnale emise de volumul excitat (traducere de la stânga, în sensul acelor de ceasornic: raze X, electroni retroemiși, radiație primară de electroni, electroni Auger (de la adâncime de 1 nm), electroni secundari, domeniul de culegere a informațiilor furnizate de electronii secundari, SE (10 nm), domeniul de culegere a informațiilor furnizate de electronii retroemisi, BE (100 nm), domeniul de culegere a informațiilor furnizate de razele X (100 nm), profunzimea volumului excitat.
- Fig. 6.* Secțiunea sudurii, imagine BEI (generată de electronii retroemisi).
- Fig. 7.* Spectrul suprafeței totale al zonei delimitate cu dreptunghi galben din Fig. 4., înregistrat cu scopul identificării elementelor chimice.
- Fig. 8.* Delimitarea suprafeței de analizat (triunghi).
- Fig. 9.* Spectrul triunghiului din Fig. 8. (roșu).
- Fig. 10.* Măsurarea repartiției de-a lungul axei.
- Fig. 11-13.* Reprezentarea bidimensională (XRI) pe elemente și reprezentarea compozit, rezultată din suprapunerea reprezentărilor pe elemente.
- Fig. 14.* Pașii parcurși la determinările cantitative (Bruker Quantax).
- Fig. 15 a-d.* Modelarea eliminării zgomotului de fond.
- Fig. 16.* Inserarea fondului modelat pe spectrul măsurat.
- Fig. 17.* Curbe de calibrare pentru determinarea carbonului, C în aliajele fier-nichel, Fe-Ni.
- Fig. 18.* Calculul prin curbă măsurată a dependenței ionizării de profunzimea penetrării (Bishop și Philibert).
- Fig. 19.* Calculul simultan al absorbției și al ionizării în programul PAP.
- Fig. 20.* Potrivirea spectrului generat de calculator peste spectrul măsurat.
- Fig. 21.* Rezultatele cantitative obținute prin potrivirea din Fig. 20. (total 106,70%!!!).
- Fig. 22.* Selectarea unui punct de măsurare (în loc de un domeniu).
- Fig. 23.* Rezultatul analizei în puncte (total: 100,12%).

Traducere: Márta Guttmann