

# APLICACIÓN DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO CON HAZ DE IONES FOCALIZADO-MICROANÁLISIS DE RAYOS X A COLECCIONES NUMISMÁTICAS

Carla Álvarez Romero<sup>1</sup> y María Teresa Doménech Carbó<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio de la Universitat Politècnica de València.

**Autor de contacto:** María Teresa Doménech Carbó, tdomenec@crbc.upv.es

**RESUMEN:** *Los objetos metálicos, y en particular, las colecciones numismáticas, han sido el objeto de estudio de numerosas investigaciones arqueométricas centradas en el conocimiento de las sociedades del pasado, ya que de éstos es posible obtener una gran cantidad de información relativa a los usos y desarrollo tecnológico de esas civilizaciones a través de su procedencia, el proceso de manufactura o las materias primas empleadas. Las técnicas de análisis aplicadas para este fin han ido evolucionando con el tiempo, de forma que, actualmente, además del estudio metalográfico, se dispone de un amplio abanico de técnicas instrumentales que proporcionan información acerca de la composición, estructura y morfología del objeto metálico. En este trabajo se ha explorado las posibilidades de un nuevo método de análisis de colecciones numismáticas basado en el uso del Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo con Haz de Iones Focalizado y Microanálisis de Rayos X (FESEM-FIB-EDX). Entre las ventajas que ofrece esta técnica, aplicada por primera vez en el estudio de objetos de metal arqueológico, está su carácter mínimamente invasivo para las piezas ya que no requiere toma de muestra y la alteración producida en el objeto se sitúa en la escala nanoscópica.*

**PALABRAS CLAVE:** monedas, bronce, FESEM-FIB-EDX, arqueometría.

## 1. INTRODUCCIÓN

En general, la composición química de la superficie de las monedas, entendida como la capa de átomos y moléculas situada en los primeros micrómetros, es significativamente diferente al interior de las mismas debido a los procesos de corrosión a los que se han visto sometidas. Dependiendo del lugar de procedencia de la moneda y de las condiciones en las que estuvo preservada, esta capa de corrosión exhibe una morfología y composición diferente. En el caso concreto de los objetos de cobre o bronce, por ejemplo, se suelen encontrar capas de corrosión secundaria ricas en minerales del grupo de los carbonatos de cobre en objetos procedentes de enterramientos, los oxiclóruros de cobre predominan en ambientes marinos mientras que los sulfatos de cobre son notables en objetos expuestos a atmósferas contaminadas.

Para realizar estudios sobre el tipo de corrosión que se da en la superficie de los metales y estudiar su evolución y composición, el Microscopio Electrónico de Barrido combinado con microanálisis de rayos X (SEM-EDX) es una herramienta altamente eficiente. Es por eso que el SEM-EDX ha sido utilizado en numerosos trabajos para el estudio de monedas y de patrimonio metálico en general, y en la bibliografía se encuentran numerosos estudios. Por citar algunos casos mencionaremos el trabajo de Abdel-Kareem *et al.*, 2016

en el que se analizan monedas de un depósito funerario de Arabia Saudí mediante Difracción de Rayos X (DRX) y SEM-EDX, el estudio de Borges *et al.*, que investiga el enriquecimiento superficial de Ag que se produce en los *dinheiros* portugueses combinando diferentes técnicas de análisis, entre ellas el SEM-EDX, o el trabajo de Oudbashi y Davani, 2014 en el que mediante SEM-EDX se ha podido conocer los procesos metalúrgicos y el proceso de fabricación empleado para la realización de unas vasijas de bronce fechadas en el I Milenio a.C. encontradas en la zona oeste de Irán.

Cuando se realiza un estudio analítico en patrimonio cultural es esencial alcanzar una solución de compromiso entre el respeto a la integridad del objeto y la fiabilidad de los resultados proporcionados por los análisis (Doménech-Carbó y Osete-Cortina, 2016). Por este motivo, no siempre existe la posibilidad de analizar el objeto de modo no invasivo. En estos casos en los que la toma de muestras es necesaria, se intenta utilizar técnicas nano o microinvasivas.

En esta corriente actual de trabajo se presenta un estudio inédito llevado a cabo para explorar las capacidades del Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo con Haz de Iones Focalizado y Microanálisis de Rayos X (FESEM-FIB-EDX) aplicado al análisis de colecciones numismáticas de cobre y bronce. Como se describirá más en detalle en las siguientes secciones este

método ofrece ciertas ventajas en el estudio de objetos metálicos frente a los sistemas SEM-EDX y FESEM-EDX convencionales:

- 1.- Permite el estudio de la capa de corrosión más externa en sección transversal sin necesidad de efectuar cortes con sierras u otros sistemas mecánicos de corte que conllevan la destrucción parcial de la moneda o el objeto de manera significativa.
- 2.- El corte transversal que se obtiene posee una superficie altamente uniforme, exenta de las irregularidades que habitualmente se producen con los sistemas de pulido metalográfico convencionales.
- 3.- Al efectuarse el análisis inmediatamente a continuación que el corte transversal y en alto vacío, se evita cualquier contaminación de la superficie a analizar.

Sus limitaciones pueden resumirse como sigue:

- 1.- El objeto a analizar debe poseer buena conductividad electrónica para que no se produzcan efectos de acumulación de carga. Por este motivo los objetos metálicos son uno de los bienes culturales especialmente indicados para ser analizados mediante este método.
- 2.- El objeto debe poder situarse en el interior de la cámara portamuestras del microscopio por lo que los objetos de gran tamaño no pueden ser analizados.
- 3.- La limitación en la profundidad de la sección transversal analizada viene impuesta por el tamaño del orificio denominado "trinchera" que se produce durante el bombardeo con iones Ga. A mayor profundidad mayor tamaño de la trinchera y mayor carácter invasivo de la técnica.
- 4.- Esta técnica es apta para muestras en estado sólido, ya que al funcionar en cámara de vacío las muestras líquidas o gaseosas se volatilizan.
- 5.- Existe una leve contaminación asociada a la deposición de iones Ga<sup>+</sup> durante el bombardeo.

## 2. EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO CON HAZ DE IONES FOCALIZADO Y MICROANÁLISIS DE RAYOS X.

El Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo con Haz de Iones Focalizado y Microanálisis de Rayos x (FESEM-FIB-EDX) es un microscopio de doble haz en el que se combina la imagen y el rendimiento analítico de una columna de Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) con un microscopio de iones Ga<sup>+</sup> focalizados (FIB).

En los microscopios electrónicos de barrido convencionales se genera un haz de electrones mediante un cañón, y éste se hace incidir sobre la muestra.

Cuando el haz interactúa se producen una serie de fenómenos en los que la intensidad de la emisión de los diferentes haces de electrones secundarios depende fuertemente del ángulo de incidencia sobre la superficie y de esta manera obtenemos diferentes imágenes topográficas de la muestra, de las que las más empleadas son las formadas mediante la emisión de electrones secundarios y electrones retrodispersados que proporcionan abundante información morfológica (González *et al.*, 1991).

La emisión de rayos X (Microanálisis de rayos X) es el fenómeno que permite obtener la composición elemental de la muestra de una forma cualitativa y cuantitativa.

En la Figura 1 podemos observar el esquema interno de un FESEM-EDX convencional. Las partes principales que lo componen son:

- El cañón de electrones, donde se generan los electrones.
- Las lentes magnéticas, que son las responsables de que el haz de electrones incida sobre la muestra focalizado y también del tamaño del mismo.
- La cámara portamuestras, donde se inserta el soporte con la muestra en alto vacío para lo cual se utilizan bombas de vacío de gran capacidad.
- El detector de electrones secundarios (SE). Este detector ofrece una imagen de alta resolución de la topografía de la muestra.
- El detector de electrones retrodispersados (BSE). Con este detector se pueden obtener imágenes con elevado contraste entre zonas o fases conteniendo material constituido por elementos de distinto número atómico (Z). Cuanto mayor sea Z mayor será la intensidad de la señal de electrones retrodispersados mientras que las zonas o fases ricas en elementos químicos con Z bajo aparecen más oscuras en la imagen al producir señal de electrones retrodispersados baja.
- El espectro de rayos X. Los rayos X fluorescentes emitidos por los átomos de la muestra al ser bombardeados con los electrones primarios proporcionan la composición elemental de la muestra.

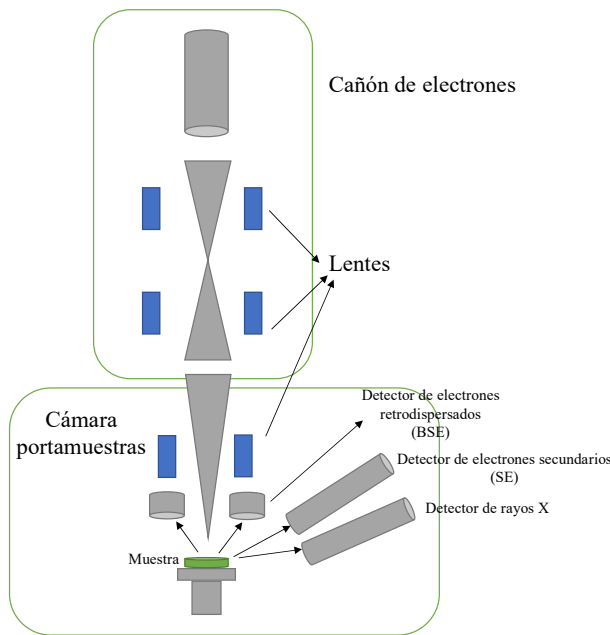


Figura 1. Esquema de Microscopio Electrónico de Barrido con Microanálisis de rayos X por dispersión de energías (FESEM-EDX)

Como muestra la Figura 2, en el FESEM-FIB-EDX se incorpora una nueva columna que emite un haz focalizado de iones  $Ga^+$ . Los iones  $Ga^+$  son más pesados que los electrones, por lo que la interacción con la muestra es más fuerte pero que su nivel de penetración es menor. Los iones  $Ga^+$  pueden romper los enlaces químicos e ionizar los átomos, y el haz puede ser enfocado y controlado con la suficiente precisión para realizar una sección transversal o trinchera en la muestra.

El esquema interno (Figura 2) del FESEM-FIB-EDX es muy similar al del FESEM-EDX (Figura 1), pero con la presencia de dos nuevos componentes:

- La columna de FIB. Es la fuente de iones  $Ga^+$  que genera un haz de iones, convenientemente focalizado, que incide en la superficie de la muestra según un ángulo apropiado para generar una sección perpendicular a la superficie de la muestra.
- El detector de electrones retrodispersados difractados (EBSD). Usado para obtener información cristalográfica de la muestra.

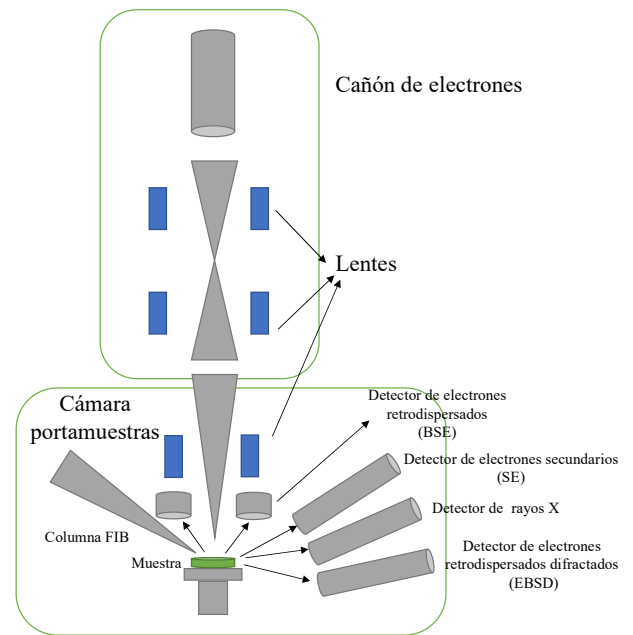


Figura 2. Esquema de Microscopio Electrónico de Emisión de campo con Haz de Iones Focalizado y Microanálisis de rayos X por dispersión de energías (FESEM-FIB-EDX)

### 3. APLICACIÓN DEL FESEM-FIB-EDX A COLECCIONES NUMISMÁTICAS

Se ha trabajado con un equipo FESEM-FIB-EDX Zeiss (Orsay Physics Kleindiek Oxford Instruments) modelo AURIGA Compact que dispone de una columna FIB que opera a 30kV con corrientes de intensidad de 500  $\mu A$  y 20 nA para generar sendos haces de iones  $Ga^+$ , fino y grueso, respectivamente. Las imágenes en electrones secundarios se han obtenido aplicando un voltaje de 3kV en la fuente de electrones. También dispone de un sistema EDX Oxford-X Max controlado por un software Aztec. Los espectros de rayos X se han obtenido operando a 20 kV y con el detector situado a 6-7 mm de la superficie de la muestra, el diámetro mínimo del haz es <5nm a 30 kV.

Para poner a punto el nuevo método de análisis se ha usado una colección privada de monedas de diferentes cronologías y procedencias.

El procedimiento analítico completo incluye las siguientes fases:

1. Observación mediante lupa-binocular de la pieza a estudiar para seleccionar el lugar concreto en donde se desea realizar la trinchera.
2. Montaje de la moneda en la cámara portamuestras.

3. Localización de la zona seleccionada para realizar la trinchera.
4. Elección de la forma y dimensiones de la trinchera y realización de la misma mediante el bombardeo con iones de  $\text{Ga}^+$ .
5. Obtención de imágenes de la trinchera con electrones secundarios y/o electrones retrodispersados.
6. Análisis de la zona con el sistema de microanálisis de Rayos X para obtener espectros de rayos X puntuales y a lo largo de una línea (*linescan*).

En la Figura número 3, tomada con cámara fotográfica, podemos observar el lugar seleccionado para realizar la trinchera mientras que la Figura 4 muestra ampliada esa zona a través de una imagen en electrones secundarios tomada con FESEM antes de practicar el bombardeo con iones  $\text{Ga}^+$ .



Figura 3. Fotografía de la moneda en la que se realizó la trinchera con FESEM-FIB. La flecha señala el lugar exacto donde se bombardea con  $\text{Ga}^+$ .

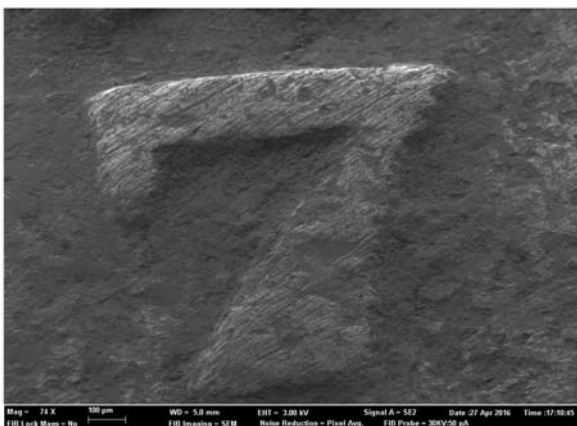


Figura 4. Imagen tomada con FESEM en el lugar en el que posteriormente se realizará la trinchera.

En la Figura 5 se muestra la trinchera excavada con iones de  $\text{Ga}^+$ . En este caso se selecciona una forma trapezoidal pudiendo que permite apreciar la capa de corrosión, el núcleo interno de la moneda en el que se aprecian los granos característicos de una aleación de Cu-Sn-Zn. El tamaño de la trinchera también puede ser ajustado. En el caso de monedas expuestas a la atmósfera, con capas de corrosión poco desarrolladas, el tamaño medio usado es de  $(10 \times 10 \times 5) \mu\text{m}$ .

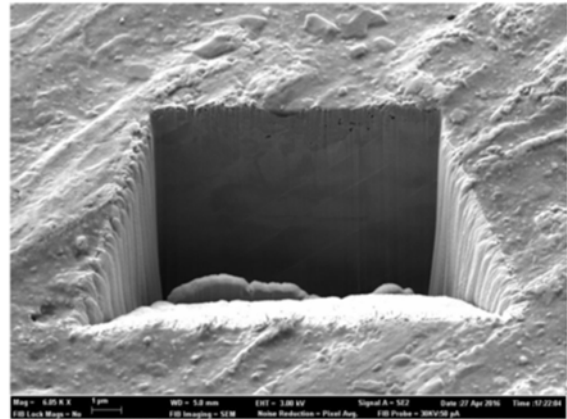


Figura 5. Imagen tomada con FESEM de la sección transversal/trinchera.

En la Figura 6 se muestra una imagen ampliada de la trinchera en la que se aprecian dos zonas bien diferenciadas. En la parte superior de la imagen se puede observar la capa de corrosión, mientras que en la parte inferior se puede ver el núcleo metálico que exhibe granos o fases metálicas características de las aleaciones de Cu-Sn-Zn.

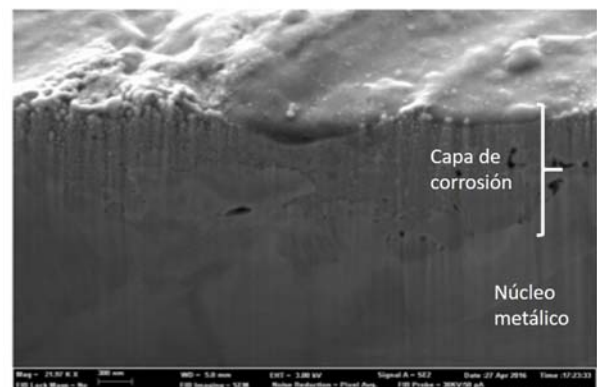


Figura 6. Detalle de la trinchera.

En la Figura 7 se pone de manifiesto el carácter microinvasivo de la técnica FESEM-FIB-EDX ya que la trinchera excavada en la moneda es prácticamente inapreciable al microscopio óptico y en un examen con ojo desnudo.

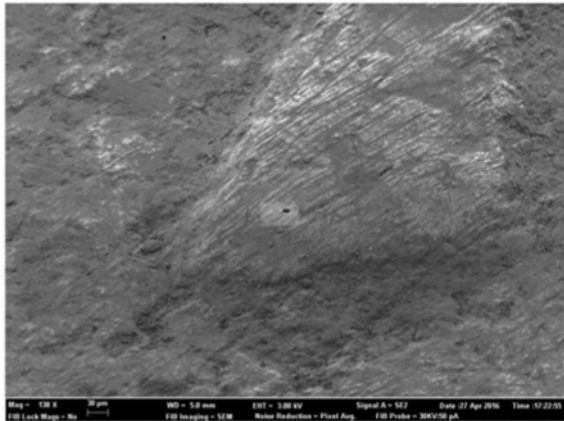


Figura 7. Imagen tomada con FESEM de la trinchera vista desde lejos.

En el perfil de composiciones elementales o LineScan realizado a lo largo de la capa de corrosión y el núcleo metálico (Figura 8) se aprecia cómo en ésta última zona el valor de Cu es mayor, mientras que, en la capa de corrosión, el contenido en O, C, Cl y S, asociado a materia orgánica y compuestos de azufre (probablemente sulfatos del tipo brochantita o calcantita) y cloro (probablemente oxicloruros de cobre) es mayor.

#### 4. CONCLUSIONES

La microscopía electrónica es una de las técnicas más utilizadas para realizar estudios morfológicos y composicionales de patrimonio metálico.

A las ventajas de la técnica FESEM-EDX, la técnica FESEM-FIB-EDX añade su carácter mínimamente invasivo para efectuar estudios en sección transversal de la capa de corrosión y del núcleo metálico.

La técnica FESEM-FIB-EDX, como se ha puesto de manifiesto en el presente trabajo, está especialmente indicada para el estudio de colecciones numismáticas preservadas en ambiente aéreo ya que, en este caso la capa de corrosión es de unos pocos micrómetros de espesor lo cual permite su estudio con una pérdida escasa de material y una alteración del objeto despreciable. En el caso de colecciones numismáticas preservadas en enterramiento o en entornos subacuáticos, la técnica FESEM-FIB-EDX es un complemento apropiado a las técnicas más convencionales que requieren la preparación mecánica de una sección transversal ya que permite el estudio de la capa externa de corrosión con un mínimo daño a la pieza proporcionando datos muy fiables gracias a la ausencia de contaminaciones durante la preparación de los cortes.

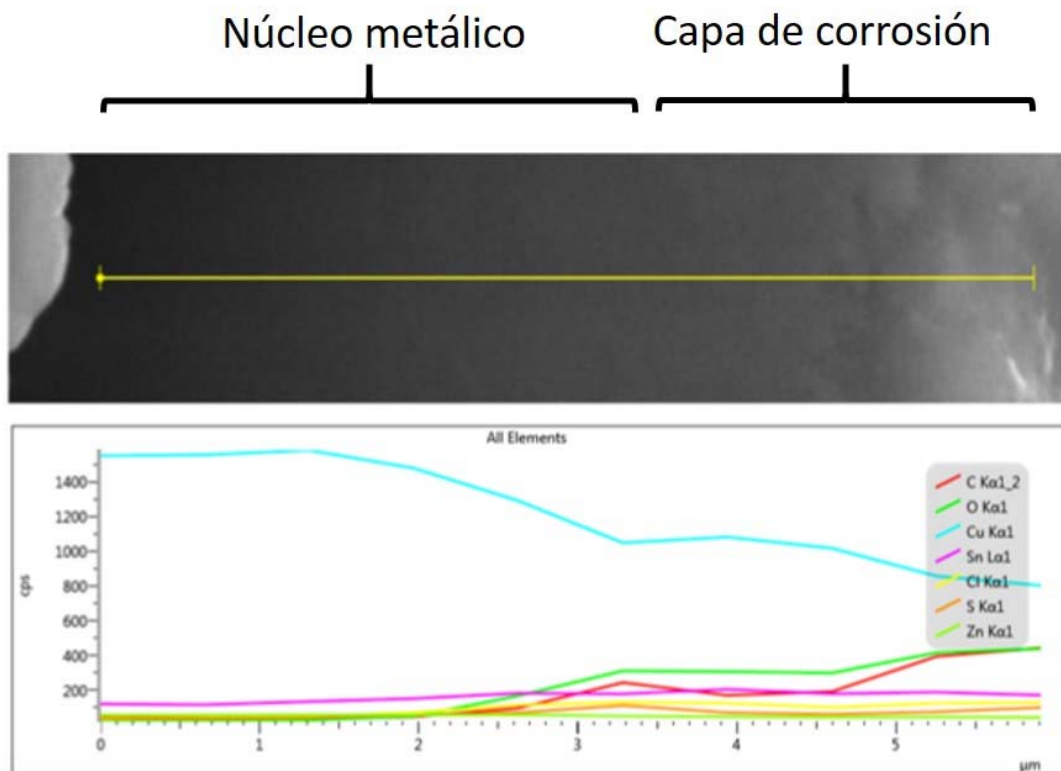


Figura 8. Perfil de composiciones elementales o LineScan de la trinchera. Fotografía y gráfica en la que aparecen representados los distintos elementos presentes.

## AGRADECIMIENTOS

La presente investigación está financiada con el proyecto I+D: “Aplicación de las técnicas nanoelectroquímicas y biotecnologías en el estudio y conservación del patrimonio en metal” Referencia: CTQ2014-53736-C3 cofinanciado con fondos FEDER adscrito al Programa estatal de fomento de la investigación científica y técnica de excelencia, subprograma estatal de generación del conocimiento, MINECO. (2015-2017). Los autores agradecen la colaboración de Dr. José Luis Moya y Manuel Planes, técnicos responsables del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel – Kareem, O.; Al-Zahrani, A.; Arbach, M. (2016) “Authentication and conservation of corroded archaeological Qatabanian and Himyarite silver coins” in *Journal of Archaeological Science: Reports*, Vol. 9, pp. 565 – 576.
- Álvarez Romero, C. (2015): “La conservación de objetos metálicos” en *Arché*, Vol.10, pp. 219-232.
- Álvarez-Romero, C; Doménech Carbó, M.T., Martínez Bazán, M.L.; Pasíes Oviedo, T.; Buendía Ortuño, M. y Doménech Carbó, A. (2016): “Aportación de las técnicas de microscopía electrónica y nanoelectroquímicas al estudio histórico de una colección numismática” en *Emerge 2016. Jornadas de Investigación Emergente en Conservación y Restauración de Patrimonio*, pp. 157-164.
- Borges, R.; Alves, L.; Silva, R.J.C.; Araújo M.F.; Candeias, A.; Corregidor, V.; Valério P.; Banulas, P. (2017) “Investigation of Surface silver enrichment in ancient high silver alloys by PIXE, EDXRF, LA-ICP-MS and SEM-EDS” in *Microchemical Journal*, Vol. 131, pp. 103 – 111.
- Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.T.; Montagna, E.; Álvarez-Romero, C.; Lee, Y. (2017): “Electrochemical discrimination of mints: The last Chinese emperors Kuang Hsü and Hsüan T'ung monetary unification” in *Talanta*, 169, pp. 50-56.
- Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.T.; Álvarez-Romero, C.; Montoya, N.; Pasíes-Oviedo, T.; Buendía-Ortuño, M.: “Electrochemical characterization of coinage techniques the 17<sup>th</sup> century: The maravedis case” aceptado en la revista *Electroanalysis*.
- Doménech-Carbó, M.T. and Osete-Cortina, L. (2016) “Another beauty of analytical chemistry: chemical analysis of inorganic pigments of art and archaeological objects” in *ChemTexts*, 2:14.
- González, R.; Pareja, R. y Ballesteros, C. (1991) *Microscopía Electrónica*. Udema Universidad Complutense, Madrid.
- Oudbashi, O. and Davani, P. (2014) “Metallography and microstructure interpretation of some archaeological tin bronze vessels from Iran” in *Materials Characterization*, Vol. 97, pp. 74 – 82.
- <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html> [Accesado el día 27 de junio de 2017]
- <http://www.upv.es/entidades/SME/info/859073normalc.html> [Accesado el día 26 de junio de 2017]
- <https://www.zeiss.com/microscopy/us/products/fib-sem-instruments/crossbeam/crossbeam-technology.html> [Accesado el día 26 de junio de 2017]