METODY STUDIA A IDENTIFIKACE KAOLÍNU A RŮZNÝCH PIGMENTŮ V NÁTĚRU ELEKTRONOVÝM MIKROSKOPEM

Milena Vondráková

Vývojový a racionalizační ústav průmyslu papíru a celulózy, 170 00 Praha 7, Přístavní 1 Došlo 25. 4. 1977

Jsou diskutovány metody umožňující studium pigmentů v nátěrech, tj. leptání v doutnavém výboji a spalování v proudu kyslíku za nízkých teplot s následujícím pozorováním vzorku v sekundárním elektronovém záření, a jsou uváděny jejich výhody a nevýhody. Jako velmi výhodné se pro identifikaci a studium kaolínu a jiných pigmentů v nátěru ukazuje pozorování v charakteristickém rtg záření vzbuzeném ve vzorku společně s pozorováním v sekundárním elektronovém záření. Tímto způsobem lze identifikovat přítomnost i malych množství pigmentů v nátěrových pastách a získat současně informace o jejich rozmístění ve struktuře vzorku. Vhodnost této metody byla ověřována na modelové připravených nátěrech obsahujících kaolín, TiO₂, ZnO a CaCO₃ a jejich směsi.

ÚVOD

Identifikace samotných pigmentů pomocí elektronové mikroskopie, ať již přímým pozorováním nebo technikou replik, v mikroskopu prozařovacího nebo rastrovacího typu, je jednoduchá. Podle tvaru částice rozeznáváme snadno pseudohexagonální destičkovité krystaly kaolinitu, kuličkovité částice TiO₂, tyčinkovité částice CaCO₃ sráženého, velmi charakteristické tvary částic diatomitu či jiných pigmentů, používaných v průmyslu jako plnidlo nebo natírací materiál [1, 2 aj.].

Obtížnější je rozeznat pigment obsažený v nátěru. Částice jsou spojeny pojivem do souvislé struktury povrchu nátěru (obr. 1) a jsou popř. potaženy tenkým filmem pojiva, což znesnadňuje rozeznání jednotlivých částic podle tvarů, jde-li o směs pigmentů s podobným tvarem částice. V těchto případech lze použít různé speciální techniky elektronové mikroskopie, které buď zpřístupní kontury částic pro pozorování, nebo rozliší složky nátěru na základě charakteristických fyzikálních vlastností. Některé z těchto metod budou v dalším textu diskutovány.

TECHNIKA ŘEZŮ

Tato metoda informuje o rozložení pigmentu v tlouštce nátěru. Vyžaduje však velmi komplikovanou a hlavně časově náročnou přípravu preparátu. Preparát je nutno vyztužit vhodným zalévacím médiem (většinou na bázi umělých pryskyřic), aby se struktura nedrtila při krájení, a je mu nutno dodat kontrast pro elektronové záření speciálními postupy, a to impregnací solemi těžkých kovů nebo stínováním [3]. Ultratenké řezy, které pak pozorujeme v elektronovém mikroskopu, smí mít maximální tlouštku 200. 10⁻¹⁰ m a krájení těchto ultratenkých řezů pigmentového nátěru je velmi obtížné, i když použijeme diamantového nože. Pigmenty kladou podstatně větší odpor noži než pojivo je obklopující a dochází k vytrhávání částic. To platí obzvláště v případě kaolínových nátěrů.

Další nevýhodou této metody je skutečnost, že během odvodňování a prosycování vzorku zalévacím médiem může dojít k rozpuštění a vyplavení některé ze sledovaných složek nátěru, či impregnace zkoumaného vzorku.

TECHNIKA LOMU

Nesnáze s krájením ultratenkých řezů nátěrem lze obejít použitím techniky lomu. V případě, že se vzorek špatně láme (je-li nanesen kupř. na měkkém podkladě), je výhodné použít metody lámání ve zmrazeném stavu. Vzorek se nasytí vodou, zmrazí v kapalném dusíku a zlomí. Lomová plocha se pak pokoví ve vakuové pokovovací aparatuře a pozoruje nejlépe v rastrovacím elektronovém mikroskopu v modu sekundárního elektronového záření. Částice plnidla na ploše lomu vyniknou a pigment lze snáze identifikovat podle tvaru částic než z plochy nátěru, kde jsou částice zality pojivem. Současně získáváme informaci o jeho rozmístění v tloušťce nátěru. Tato technika byla u nás ověřována a je diskutována v jiné práci [4] podrobněji.

TECHNIKA ODLEPTÁVÁNÍ V DOUTNAVÉM VÝBOJI

je speciální pracovní metoda, jejíž pomocí lze na povrchu vzorku rozložit a odstranit některou ze sledovaných složek (v daném případě pojivo). Práce se provádí ve vakuu s použitím speciální aparatury, kterou popisuje Pelzbauer [5]. Odstraníme-li touto cestou z povrchu struktury nátěru pojivo, zbývá anorganický skelet. Kontury jednotlivých částic jsou zřetelnější, jak je vidět na obr. 3 v porovnání s povrchem kaolínového nátěru, u něhož nebylo pojivo odleptáváno (obr. 2). Kontury jednotlivých částic již nejsou maskovány pojivem a pigment lze snáze rozeznat.

METODA SPALOVÁNÍ V PROUDU KYSLÍKU ZA NÍZKÝCH TEPLOT

Tato metoda má podobný účel, totiž odstranit organickou složku nátěru a zpřístupnit částice minerálního podílu pro pozorování v sekundárním elektronovém záření. Uvedený pracovní postup, jakož i aparaturu k němu potřebnou popsali Senneth a Brodhag [6] na konferenci Tappi o zkušebnictví v r. 1971. Autoři spalují za nízkých teplot v proudu kyslíku papírovou podložku pod nátěrem i pojivo, obsažené v nátěru, jehož pigmentový skelet zůstává neporušen pro pozorování v sekundárním elektronovém záření. Spalování lze seřídit tak, že je možno spálit i oboustranně natíranou podložku, při čemž skelety obou nátěrů zůstanou neporušeny a lze je prohlížet z obou stran. Podle uvedené metody je možné současně provádět i váhové stanovení obsahu organické a anorganické složky. Druh pigmentu je pak možno stanovit podle tvaru částice. Tato metoda byla vypracována pro studium kaolínových a jiných pigmentových nátěrů na papír, hodí se však velmi dobře pro studium struktury samotných pigmentových nátěrů nebo aplikovaných na jakémkoli organickém podkladě a pro studium vlivu různých faktorů natíracího postupu na strukturu nátěru.

METODA POZOROVÁNÍ V ODRAŽENÉM ELEKTRONOVÉM ZÁŘENÍ

Na rozdíl od obr. 1 až 3, pořízených v modu sekundárního elektronového záření, jsou další dva obrázky tvořeny elektronovým zářením, odraženým od povrchu vzorku. Do jednoho z dvojice detektorů přicházejí signály, dané kompozicí vzorku. Jsou-li sečteny, získáváme obraz, v němž je zvýrazněna kompozice a potlačen reliéf vzorku. Jsou-li naopak tyto signály odečteny, je zvýrazněn faktor povrchu a potlačena kompozice. Jednotlivé komponenty povrchu vzorku nátěru jsou zobrazeny jako skvrny, jejichž intenzita zbarvení je dána atomovým číslem příslušného prvku. Obrázek 4 reprezentuje povrch nátěru, obsahujícího kaolín, CaCO₃ a BaSO₄. Na obrázku 4a je zvýrazněna kompozice. Nejtěžší pigment je zobrazen jako bílé skvrny, lehčí pigmenty a pojivo jako skvrny šedé až černé. Pomocí této metody lze např. zjistit pravidelnost rozložení jednotlivých složek pigmentového nátěru [7]. Obrázek 4b reprezentuje totéž místo ve vzorku, je však v něm potlačena kompozice a zvýrazněn reliéf povrchu.

METODA POZOROVÁNÍ V MODU CHARAKTERISTICKÉHO RTG ZÁŘENÍ

Při dopadu primárního elektronového záření na preparát dochází mj. ke vzniku charakteristického rtg záření, jehož lze rovněž použít k tvorbě obrazu preparátu. Při tomto způsobu práce je obraz povrchu vzorku tvořen body a tyto jednotlivé body korespondují svou polohou na snímku s polohou ve vzorku, kde došlo k impulsu rtg záření zvoleného prvku na povrchu vzorku. Rozlišovací schopnost je dána rozměry emisní oblasti rtg záření. Čím lehčí je prvek, tím větší je oblast detekce, a tím horší rozlišovací schopnost. Primární svazek elektronů je fokusován na 250. 10^{-10} m a oblast, z níž vystupuje vybrané záření, je 5 µm.

V oblasti analytiky pigmentových nátěrů se velmi osvědčilo kombinovat obraz v modu sekundárních elektronů s obrazem v modu charakteristického rtg záření. Tímto způsobem získáme přesnou identifikaci přítomných prvků, a tedy i druhu pigmentu spolu s informací o rozmístění pigmentu ve struktuře vzorku.

Na následujících obrázcích jsou zachyceny struktury modelově připravených nátěrů, nanesených na papíru. Nátěry byly připraveny laboratorně. Bylo použito rastrovacího elektronového mikroskopu JSM 50A a JXA 50A. Na obrázku 5a je zobrazena řezná hrana papíru i kaolínového nátěru v sekundárním elektronovém záření při zvětšení $500 \times$. Řez byl proveden mechanicky bez vyztužení struktury zalévacím médiem. Na obrázcích 5b a 5c je zachyceno totéž místo a při stejném zvětšení jako na obr. 5a, ale v modu rtg záření charakteristického pro křemík a hliník. Z obrázků je dobře patrno, že jsou oba prvky přítomny v celé ploše vzorku papíru jako plnidlo a že zvýšená koncentrace bodů odpovídajících křemíku po jedné straně papíru identifikuje kaolínový nátěr.

Na další trojici obrázků 6a—6c je zachycen oboustranný nátěr, $TiO_2 + ZnO$ na jedné straně papírové podložky a ZnO na druhé straně. První nátěr měl tlouštku 8—10 g/m², druhý 15 g/m². Je zobrazen jednak v sekundárním elektronovém záření (obr. 6a), jednak v rtg záření charakteristickém pro Ti (obr. 6b) a Zn (obr. 6c). Rozdílná tloušťka obou nátěrů je vidět již na obr. 6a; obr. 6b a 6c identifikují druh pigmentu tvořícího nátěr. Na trojici obrázků 7a—7c je zobrazen stejným způsobem nátěr obsahující $CaCO_3 v$ tloušťce 20 g/m². Ze šířky pásma bodů odpovídajících výskytu zvoleného prvku v nátěrech na obr. 6c a 7c je patrný rozdíl v tloušťce nátěru. Obrázek 7b identifikuje přítomnost kaolínu jakožto plnidla ve vzorku papírové podložky (5 % plnidla), a obr. 7c přítomnost Ca ve formě nátěru CaCO₃. Hustota bodů závisí na koncentraci sledovaného prvku na povrchu vzorku. Body charakteristické pro výskyt hliníku ve formě kaolínového plnidla jsou řídce roztroušené po ploše řezu, zatím co body identifikující vápník ve formě CaCO₃ nátěru na povrchu papíru jsou tak hustě koncentrovány, že dávají téměř bílou plochu.

DISKUSE

Je-li kaolín nebo jiný pigment přítomen v nátěru a jeho částice jsou obklopeny zaschlým pojivem, je jeho rozeznání v elektronovém mikroskopu obtížnější než rozeznání samotného pigmentu. V práci byly probírány různé techniky elektronové mikroskopie, hodící se pro identifikaci pigmentu v takovém případě.

⁷ Ťechnika řezů a lomů přináší sice informace o rozmístění jednotlivých částic v tloušťce nátěru, krájení řezů je však časově i manipulačně velmi obtížné.

Technika odstraňování pojivové složky z nátěru, ať již leptáním v doutnavém výboji nebo spalováním v kyslíku za nízkých teplot, zpřístupňuje anorganický skelet pro pozorování v sekundárním elektronovém záření a hodí se velmi dobře pro studium struktury nátěru a vlivu různých technologických faktorů procesu natírání na tuto strukturu, a tím na vlastnosti hotového výrobku i pro identifikaci pigmentu v nátěru podle tvaru částice. Tyto metody však vyžadují speciální aparaturu.

Ze srovnávaných metod se nejlépe hodí pro analytické účely metoda pozorování v charakteristickém rtg záření, kombinovaně s pozorováním v sekundárním elektronovém záření, i když je rozlišovací schopnost této pozorovací techniky ve srovnání s prozařovací elektronovou mikroskopií nebo s technikou SEM horší. Tato metoda přináší nejen informace o přítomnosti určitého prvku ve zkoumaném vzorku, ale i o jeho rozmístění ve struktuře nátěru, což je zvláště výhodné, jde-li o směs dvou či více pigmentů. Uvedeným způsobem je možno též zjistit, zda byly pigmenty aplikovány ve směsi nebo ve formě po sobě jdoucích nátěrů. Intenzitu vzniklého záření lze též měřit a provádět tak aspoň přibližně kvantitativní rozbor vzorku [4].

ZÁVĚR

V případě, kdy je pigment aplikován v nátěru, je běžná elektronově mikroskopická identifikace druhu pigmentu podle tvaru částic spojena s obtížemi a je nutno používat speciální postupy přípravy nebo pozorování vzorku. Z diskutovaných postupů se jako nejvýhodnější v tomto případě ukazuje rozbor struktury vzorku pomocí rtg záření, excitovaného ve vzorku dopadem primárního elektronového záření a charakteristického pro ten který určitý prvek přítomný ve vzorku. Toto záření je snímáno selektivně pro každý prvek zvlášť a indikuje přítomnost prvku ve vzorku. Ve spojení s rozborem struktury obrazu v sekundárním elektronovém záření lze tak získat informace o přítomnosti a rozmístění i malých množství různých pigmentů ve struktuře nátěrů. Literatura

- [1] Beutelspacher H., Van der Marel H. W.: Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures, 1. vyd., 33-272. Elsevier, Amsterodam, London, New York 1968.
- [2] Woodward L., Lyons S. C.: Tappi 34, 438 (1951).
- [3] Kay D.: Techniques for electron microscopy, 1. vyd. 167-193. Blackwell Scientific Publications, Oxford 1961.
- [4] Vondráková M.: připravovaná publikace.
- [5] Pelzbauer Z.: Plaste u. Kautschuk 20, 382 (1975).
 [6] Senneth E. E., Brodhag H. H.: Proc. 22nd Tappi Testing Conf. 87—100 (1971).
 [7] Vondráková M.: Papír a celulósa 4, 62 (1976).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ Н ИДЕНТИФИКАЦИИ КАОЛИНА И РАЗЛИЧНЫХ ПИГМЕНТОВ В ПОКРЫТИИ С ПО МОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

Милена Вондракова

Инсти тут рациснализации и прогнезирования целлюлезно-бумажной промышленности

При иденти фикации вида нигмента в готовом и сухом покрытии с помощью электронного микроскопа необходнмо пользоваться специальными методами наблюдения и подготовки препаратов. Данные методы позволяют уточнит контуры частиц пигментов: для дальнейших наблюдений и их идентификацию по форме. Препарат можно наблюдать при излучении разного вида, что позволяет идентифицировать составные части пигмента на основе различия фризических свойств.

В работе описываются преимущества и недостатки техники сечений и изломов покрытий, а также различных методов удаления связывающего компонента. Приводятся методы наблюден ий в отраженном и возбужденном характеристическом рентгеновском излучении. Данн ый метод весьма пригоден для определения очень небольших примесей различных пигме нтов в покрытиях. Одновременно при наблюдении препарата во вторичных электрон ах можно получить результаты как о составе покрытия, его структуре, так и о распреде лении пигмента в препарате.

Приводятся результаты исследований о покрытнях, содержащих каолин и смеси каолина с TiO₂, ZnO₂, CaCO₃, BaSO₄, у обеих сторон бумажной основы различной толщины.

- Рис. 1. Струк тура поверхности покрытия, содержащего каолин и TiO2. Вторичное электр онное излучение, сканирукщий электронный микроскоп.
- Рис. 2. Струк тура поверхности покрытия, содержащего каолин и крахмальные вяжущие еещест ва. Вторичное электронное извлучение.
- Рис. 3. Струк ту ра поверхности покрытия, содержащего каолин. С поверхности покрыти я отстранили вяжущий компснент. Вторичное электронное излучение.
- Рис. 4. Струк тура поверянссти попрытия, содержащего каолин, CaCO3 и BaSO4; а) подчеркиваєтся фактор композиции пробы, б) подчеркивается фактор рельефа пробы. Отраженные электронные лучи.
- Рис. 5. Грань сечения бумаеи, покрытой и пропитенной каолином; a) Во вторичном электр онном излучении, б) в рентгеновском излучении, характеристическом для кремни я, в) для алкминия.
- Рис. 6. Грань сечения покрытий TiO₂ + ZnO (8—10 г/м²) и ZnO (15 г/м²); а) во вторичном элект роннсм излучении, б) в рентгенсвском излучении, характеристическом для Ті, в) Эля Zn.
- Рис. 7. Грань сечения бумаги, ссдер жащей СаСО3 (20 г/м²); а) во вторичном электронном излуче нии, б) в рентеснососком излучении, характеристическом для алюминия, в) для кальция.

Vondráková M.:

METHODS FOR THE STUDY AND IDENTIFICATION OF KAOLIN AND VARIOUS PIGMENTS IN COATINGS WITH THE USE OF ELECTRON MICROSCOPE

Milena Vondráková

Research and Rationalization Institute of Paper and Pulp Industry, Prague

Special sample preparation procedures or special modes of examination have to be employed for the purpose of indentifying the respective types of pigments in dried coatings by means of the electron microscope. In these procedures the contour of the pigment particles is rendered accessible for observation and possible identification according to shape, or the sample is examined uder various sorts of radiation and its components are distinguished on the basis of their physical properties.

The paper deals with the advantages and disadvantages of sections or fracture surfaces of coatings, with various methods for removing the binding component from the coating, as well as with the methods of examination using reflected electron radiation or excited characteristic X-radiation. The latter method has proved very successful in the identification of even small amounts of various pigments in coatings and together with examination of the sample in secondary electrons provides information not only on the coating composition but also on its structure and distribution of its components throughout the sample structure. A study is presented of paint coatings containing mixtures of kaolin with TiO₂, ZnO, CaCO₃ and BaSO₄ applied to both sides of a paper support in various thicknesses.

- Fig. 1. The surface structure of a coating containing kaolin and TiO₂. Secondary electron radiation, scanning electron microscope.
- Fig. 2. The surface structure of a coating containing kaolin and starch binders. Secondary electron radiation.
- Fig. 3. The surface structure of a kaolin-containing coating. The binder component has been removed from the coating surface. Secondary electron radiation.
- Fig. 4. The surface structure of a coating containing kaolin, CaCO₃ and BaSO₄;
 a) with accentuated sample composition factor, b) with accentuated sample relief factor. Reflected electron radiation.
- Fig. 5. Cut edge of a paper coated and filled with kaolin; a) in secondary electron radiation, b) in X-radiation characteristic for silicon, c) for aluminium.
- Fig. 6. Cut edge of coatings containing $\text{TiO}_2 + \text{ZnO}$ (8 to 10 g/m²) and ZnO (15 g/m²); a) in secondary electron radiation, b) in X-radiation characteristic for Ti, c) for Zn.
- Fig. 7. Cut edge of a paper containing CaCO₃ 20 g/m²;
 a) in secondary electron radiation, b) in X-radiation characteristic for aluminium, c) for calcium.

Meto dy studia a identifikace kaolínu a různých pigmentů v nátěru …



Obr. 1. Struktura povrchu nátěru obsahujícího kaolín a TiO2. Sekundární elektronové záření, rastrovací elektronový mikroskop.



Obr. 2. Struktura povrchu nátěru obsahujícího kaolín a škrobová pojiva. Sekundární elektronové záření.

Vondráková M.:



Obr. 3. Struktura povrchu nátěru obsahujícího kaolín. Pojivová složka byla z povrchu nátěru odstraněna. Sekundární elektronové záření.



a)

b)

Obr. 4. Struktura povrchu nátěru obsahujícího kaolín, CaCO3 a BaSO4; a) zvýrazněn faktor kompozice vzorku, b) zvýrazněn faktor reliéfu vzorku. Odražené elektronové záření.

Metody studia a identifikace kaolínu a různých pigmentů v nátěru ...



a)





c)

Obr. 5. Řezná hrana papíru natíraného a plněného kaolínem; a) v sekundárním elektronovém záření, b) v rtg záření, charakteristickém pro křemík, c) pro hliník. Vondráková M.:







b)



c)

Obr. 6. Řezná hrana nátěrů $\text{TiO}_2 + \text{ZnO} (8-10 \text{ g/m}^2)$ a ZnO (15 g/m²); a) v sekundárním elektronovém záření, b) v rtg záření charakteristickém pro Ti, c) pro Zn.

Metody studia a identifikaçe kaolínu a různých pigmentů v nátěru ...



a)



Ь)



Obr. 7. Řezná hrana papíru obsahujícího CaCO3 (20 g/m²); a) v sekundárním elektronovém záření, b) v rtg záření, charakteristickém pro hliník, c) pro vápník.