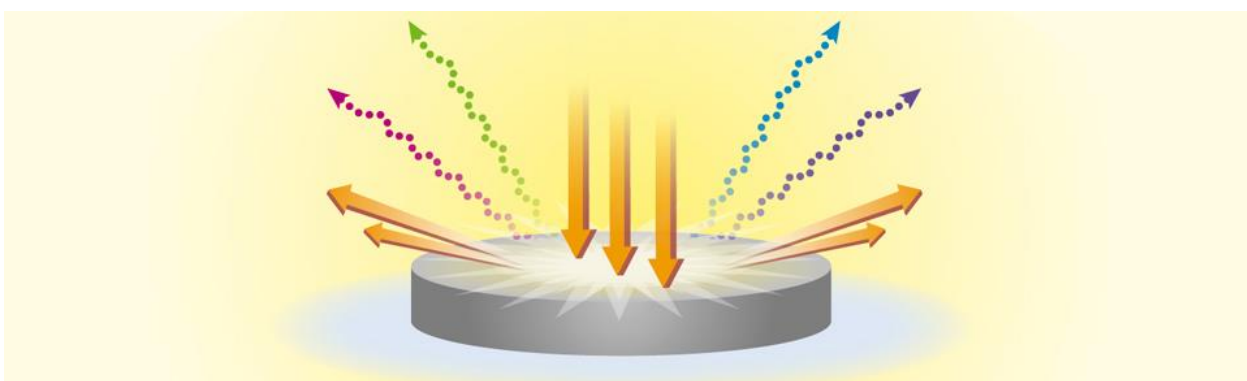


**Міністерство освіти і науки України
Центральноукраїнський національний технічний
університет**

**В.М. КРОПІВНИЙ, В.М.ОРЛИК, О.В.КУЗИК,
А.В.КРОПІВНА**

ФІЗИКО - ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ОБ'ЄКТІВ ІСТОРИКО – КУЛЬТУРНОЇ СПАДЩИНИ

Навчальний посібник



Кропивницький 2023

Фізико - хімічний аналіз об'єктів історико-культурної спадщини.
Навчальний посібник для студентів спеціальності 032 «Історія та археологія» /
В.М. Кропівний, В.М.Орлик, О.В.Кузик, А.В. Кропівна // Загальна редакція
В.М.Кропівного. – Кропивницький: ЦНТУ, 2023. – с. 265.

Навчальний посібник спрямований на формування розуміння спеціальних наукових методів та практичних методик фізико – хімічного аналізу історичних артефактів, обладнання для проведення аналізів, що застосовуються під час здійснення історичних та археологічних досліджень. Розглядаються конкретні приклади застосування фізико – хімічного аналізу пам'яток археології, історії і культури. Навчальний посібник призначений для використання у навчальному процесі студентами спеціальності 032 «Історія та археологія», а також може бути використаний дослідниками історичних артефактів та музейними працівниками.

Укладачі:

Кропівний В. М. – к.т.н., проф.кафедри матеріалознавства та ливарного виробництва ЦНТУ;

Орлик В.М. – д.і.н., проф., зав. кафедри історії, археології, інформаційної та архівної справи ЦНТУ;

Кузик О.В. - к.т.н., доц., в.о. зав. кафедри матеріалознавства та ливарного виробництва ЦНТУ.

Кропівна А. В. – к.т.н., доц. кафедри матеріалознавства та ливарного виробництва ЦНТУ.

Друкується згідно рішення вченої ради Центральноукраїнського національного технічного університету (протокол № 8 від 20.04.2023 р.)

Рецензенти:

1. Андрій Бойко-Гагарін, д. і. н., старший зберігач фондів відділу «Музей грошей» Національний Банк України; доцент кафедри мистецтвознавчої експертизи, Національна академія керівних кадрів культури і мистецтв (Київ, Україна)
- 2.Олександр Колибенко, к. і. Н., проф., заступник генерального директора НІЕЗ «Переяслав» з науково-методичної роботи.

© Центральноукраїнський національний технічний університет, 2023

© Кропівний В. М. , Орлик В.М. , Кузик О.В., Кропівна А. В.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	5
1. ХРОНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ АРХЕОЛОГІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	10
1.1. Радіовуглецеве датування	14
1.2. Дендрохронологія	20
1.3. Обладнання та методика проведення радіовуглецевого датування	24
1.4. Приклади використання радіовуглецевого датування.....	33
1.5. Датування за залишковою термонамагніченістю	35
2. АНАЛІЗ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ІСТОРИЧНИХ АРТЕФАКТІВ	38
2.1. Хімічні методи аналізу історичних артефактів	39
2.2. Спектрометричні методи аналізу хімічного складу речовин.....	42
2.2.1. Метод атомного емісійного спектрального аналізу	43
2.2.2. Метод лазерно - індукованої спектроскопії пробую.....	55
2.2.3. Спектроскопія комбінаційного розсіювання	64
2.2.4. Атомно - адсорбційний аналіз	69
2.2.5. Рентгенофлуорисцентний аналіз	73
2.2.6. Нейтронно - активаційний аналіз	92
3. ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ МЕТАЛЕВИХ ІСТОРИЧНИХ АРТЕФАКТІВ	99
3.1. Визначення властивостей металів і сплавів	103
3.2. Будова металів та сплавів. Основні положення.....	111
3.3. Дослідження структури металів та сплавів	118
3.4. Просвічувальна електронна мікроскопія	136
3.5. Сканувальна електронна мікроскопія	140
3.6. Рентгеноструктурний аналіз.....	146
3.7. Характеристика основних способів виробництва металевих історичних артефактів.....	153
3.8. Основи теорії металевих сплавів.....	165
3.9. Основні типи діаграм стану сплавів.....	168
3.10. Мідь та її властивості.....	181
3.11. Мідні сплави.....	183
3.12. Сплави заліза. Вуглецеві сталі.....	196
3.13. Будова та властивості чавуну.....	210
3.14. Аналіз будови історичних артефактів методом нейтронного просвічування.....	216

3.15. Структурні особливості кородованих шарів.....	220
3.16. Металографічне дослідження металевих історичних артефактів у відбитому поляризованому світлі.....	228
3.18. Рекомендації по підготовці та проведенню металографічних досліджень історичних артефактів.....	232
4. ДОСЛІДЖЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ТА СКЛЯНИХ АРТЕФАКТІВ	236
4.1. Дослідження будови керамічних матеріалів та металургійних шлаків.....	236
4.2. Дослідження матеріалу скляних артефактів.....	253
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	260

ВСТУП

До основних завдань археологічної науки відноситься процес реконструкції подій минулого за матеріальними залишками. Археологічні знахідки – це всі можливі залишки всієї минулої діяльності людини, що мають різні матеріали, форми та розміри. Терміном «артефакт» в археології позначають продукти людської діяльності, об'єкти матеріальної культури, що містять у собі певний зміст інформації про минуле: знаряддя праці, зброя, одяг, посуд, гроші, прикраси, предмети культу й поклоніння тощо. Цей термін походить від латинського слова «artefactum» з корінням «-arte-» - штучний, «factum» - зроблений. Відповідно до класифікації історичних джерел, археологічні артефакти належать до викопних пам'яток і складають окремий комплекс речових джерел. Існує декілька підходів до класифікації речових джерел, зокрема за функціональним призначенням, за характером матеріалу та за походженням. Речові джерела або пам'ятки матеріальної культури є невід'ємною складовою історико-культурної спадщини. Саме проблемам проведення фізико-хімічного аналізу предметів виготовлених представниками різних археологічних культур, давніх та середньовічних суспільств, державних (протодержавних) утворень присвячений даний посібник.

Всі археологічні розкопки можна розглядати як одномоментне здійснення збору вихідних даних із знищенням археологічної пам'ятки. Проте, вагомою складовою археологічного дослідження є камеральні (кабінетні) дослідження. Пояснення минулого має ґрунтуватися на ретельному вивченні археологічних артефактів, процесів їх виготовлення та використання. Після отримання і опису археологічних знахідок розпочинається проведення комплексу наукових досліджень для отримання розширеної інформації про історію створення та використання певного об'єкта. «З чого це зроблено, в який історичний період, на території якої країни?» – це є першими і найчастішими запитаннями при виявленні археологами історичного артефакту.

На основі дослідження фрагментів битого скла, кераміки, металевих виробів (знарядь праці, зброї, прикрас), монет та інших речових джерел виготовлених в певному місці, але знайдених в іншому, встановлюються давні торговельні шляхи. У цьому відношенні археологія має багато спільного з криміналістикою, в якій події,

хронології, зв'язки та мотиви реконструюються на основі ретельного та детального вивчення широкого спектру речових доказів.

Аналіз історичних артефактів передбачає вивчення хронології їх створення, елементного складу та структури, визначення походження сировини і технології виробництва з відповідним статистичним опрацюванням. Інформація про структуру матеріалів і технологію виготовлення об'єктів історико-культурної спадщини може дати уявлення про дату їх створення, місце походження та ймовірне використання. Не зважаючи на статус окремої науки, археологія має ряд рис притаманним субдисциплінарним напрямкам досліджень, які базуються на використанні фундаментальних принципів природничих наук. Комплексне вивчення археологічних об'єктів із залученням природничо-наукових підходів стає провідною тенденцією у розвитку сучасних археологічних досліджень. Це саме стосується і ряду спеціальних галузей історичної науки, зокрема, нумізматики та сфрагістики.

Основною метою навчальної дисципліни «Фізико - хімічний аналіз об'єктів історико-культурної спадщини» є формування у студентів компетентностей щодо використання фізико - хімічних природничих лабораторних методів археологічних досліджень. Навчальна дисципліна «Фізико - хімічний аналіз об'єктів історико-культурної спадщини» спрямована на формування у студентів знань щодо :

- фізико – хімічних методів лабораторних досліджень різних видів історичних артефактів;
- вибору фізико – хімічних методів для проведення досліджень історичних артефактів з обраної теми;
- особливостей збору історичних артефактів та взяття зразків для подальших досліджень за допомогою фізико – хімічних методів;
- отримання об'єктивних результатів досліджень історичних артефактів на основі застосування фізико – хімічних методів аналізу;
- практичних навичок для успішної роботи по охороні та використанню пам'яток історії та культури України.

Для забезпечення точності в описі історичних артефактів та фрагментарних останків, знайдених під час археологічних розкопок, матеріали, з яких вони були виготовлені, повинні достовірно ідентифікуватися за допомогою якісних тестів. Визначення кількісного хімічного складу артефакту може бути основою для визначення віку об'єктів, а також підказкою щодо їхнього походження та джерел

сировини, з яких були виготовлені металеві, керамічні чи скляні вироби.

Серед дослідників існує практична та моральна вимога отримувати максимум можливої інформації із наявних музейних колекцій археологічних знахідок кісток, кам'яних знарядь, уламків розбитих горщиків, кородованих металевих виробів тощо. Використання для проведення досліджень сучасного аналітичного обладнання дозволяє отримувати розширені обсяги інформації від кожного досліджуваного артефакту, який було знайдено археологами у попередні періоди. Музейні працівники цікавляться складом старовинних металевих предметів для вирішення таких практичних проблем, як визначення автентичності старовинних артефактів. Цю проблему часто вирішують шляхом порівняння результатів кількісного аналізу зразків підозрілих об'єктів з інформацією про хімічний склад історичних артефактів. Також, застосування відповідних методів реставрації та збереження може залежати від знання складу певних стародавніх металевих предметів та механізмів їх корозійного руйнування. Бажано, щоб вибраний метод фізико – хімічного аналізу мав неруйнівний характер.

Багато невизначеностей і питань виникає, коли студенти та дослідники починають вивчати масив історичних артефактів, зібраних під час археологічних розкопок.

Основною метою даного навчального посібника є проведення широкого огляду основних сучасних загальнонаукових і спеціальних фізико - хімічних методів, які доцільно використовувати при вивченні історичних артефактів. У даному навчальному посібнику автори розкривають можливості та результативність застосування основних фізико – хімічних методів досліджень, які широко використовуються для дослідження історичних артефактів. У посібнику наводяться короткі пояснення основних принципів, що лежать в основі певних фізико – хімічних методів дослідження, і розглядається їх застосування в археології. Дається пояснення основної термінології, описуються процедури, яких слід дотримуватися для отримання якісних даних. Ця інформація має забезпечити молодих науковців знаннями, з якими вони можуть розпочати проведення власних історичних та археологічних наукових досліджень, а також засвоєння методик і технологій, які використовуються для вивчення, збереження пам'яток археології, історії і культури.

У науковій літературі описується значна кількість результатів фундаментальних фізико – хімічних досліджень історичних артефактів, але складно знайти опис сутності цих методів та інтерпретацію їх результатів на рівні доступному для студентів – гуманітаріїв з метою виконання аналітичних процедур чи використання результатів таких аналізів у своїх дослідженнях. В навчальному посібнику приведено короткий огляд положень, знання яких допоможе молодим дослідникам, насамперед студентам, магістрантам та аспірантам, які не мають глибоких знань з хімії та фізики зорієнтуватися у масиві наукових публікацій, розібратися у загальній проблематиці вивчення історичних артефактів. Розглянуто підходи, методи та оригінальні методики дослідження, а також технології виробництва історичних артефактів. Навчальний посібник проілюстровано багатьма прикладами застосування методів фізико – хімічного аналізу різноманітних історичних артефактів.

Особлива увага у посібнику приділяється висвітленню результатів дослідження старовинних металів і сплавів, у тому числі таких, що вийшли з використання на сучасному історичному етапі. Правильна ідентифікація та точний кількісний аналіз металів і сплавів, з яких виготовлено стародавні предмети, часто ускладнюється проблемами, які не зустрічаються при дослідженні сучасних металів і сплавів. Стародавні металеві предмети майже завжди піддаються значній корозії, а тривале перебування у захороненому стані суттєво змінює їх хімічний склад. Матеріали, з яких виготовлено історичні артефакти, часто складно ідентифікувати візуально. Прикладом може бути монета із металу сріблястого кольору. Матеріалом для її виготовлення може бути сплав, що містить понад 95% срібла, або це може бути сплав срібла з вмістом до 30% міді, який також має схожий сріблястий вигляд. Нагадувати сріблястий вигляд також може мати сплав, який не містить компонентів з дорогоцінних металів, наприклад, нікелевий сплав мельхіор. Це також може бути монета зі срібним покриттям на поверхні, яке природно утворилося в результаті електрохімічної корозії під час перебування у вологих шарах ґрунту. Для кожного з цих варіантів не достатньо застосування лише візуального дослідження.

Дослідження внутрішньої будови також може бути дуже важливим для документування історичних артефактів, стратегії їх збереження або консервації.

При виборі фізико – хімічних методів, які описані у навчальному посібнику до рівня робочих деталей, перевага надавалася методам,

які проводяться з використанням поширених аналітичних приладів, оскільки дослідник, який працює в музейній лабораторії, а особливо на місці розкопок, не завжди має у своєму розпорядженні повноцінний комплекс лабораторного обладнання. Системно розглянуто такі дослідницькі методи, як оптична мікроскопія, рентгенофлуоресцентний та електронно - мікрозондовий аналіз, атомно - абсорбційна спектрометрія тощо. Як правило, інформація, отримана за допомогою однієї методики, обмежена і недостатня для забезпечення більшої значущості висновків про природу історичних артефактів. Дослідники повинні враховувати взаємодоповнюваність, яка існує між різними методиками досліджень, які зазвичай застосовуються при проведенні комплексного аналізу матеріалів.

При написанні цього посібника враховано досвід викладання для студентів спеціальності 032 «Історія та археологія» навчальної дисципліни «Фізико - хімічний аналіз об'єктів історико-культурної спадщини» у Центральнотериторіальному національному технічному університеті, систематизовано світовий досвід проведення фізико - хімічного аналізу історичних артефактів, а також результати наукових досліджень українських та зарубіжних вчених. Автори сподіваються, що цей навчальний посібник буде корисним для студентів, дослідників та музейних працівників.

Розділи 1,4 написані к.т.н., доц.Кропівною А.В., розділ 2 написано к.т.н., проф Кропівним В.М. та д.і.н., проф. Орликом В.М. спільно, розділ 3 написано к.т.н., проф Кропівним В.М., д.і.н., проф. Орликом В.М.та к.т.н. Кузиком О.В. спільно.

Автори вдячні рецензентам за цінні вказівки і будуть вдячні всім, хто надасть відгуки та зауваження, спрямовані на поліпшення змісту даного навчального посібника.

1. ХРОНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ АРХЕОЛОГІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Важливим елементом історичної та археологічної науки є хронологія. Будь-який розгляд історичного процесу втрачає сенс, якщо немає відліку часу, в якому відбувалися певні події. При проведенні археологічних досліджень застосовують хронологічні методи, за допомогою яких проводиться оцінка віку археологічних об'єктів. Зазвичай розрізняють відносну та абсолютну хронологію.

Таблиця 1

Основні типи хронологічних методів

Типи хронології	
Абсолютна	Відносна
Радіоізотопні методи: - свинцевий - аргонний - радіовуглецевий Дендрохронологічні методи Термолюмінесцентний метод Археомагнітний метод	Типологічний метод Стратиграфічний метод

В археології найбільш широко використовують методи відносної хронології. Відносні дати вказують на послідовність у часі створення артефактів, споруд, поховань, сліди яких виявляються при розкопках. При цьому встановлюється, яка подія відбулася раніше, а яка пізніше або одночасно. Схеми періодизації палеоліту, неоліту епохи бронзи, які були створені на межі XIX - XX ст., повністю базувалися на методах відносної хронології. Наприклад, датування стоянок епохи палеоліту в основному проводилося за їх розміщенням у шарах, що містять залишки четвертинної фауни, слідами наступу та відступу льодовиків. Основа цих періодизацій залишилася майже незмінною, хоча за останні десятиліття вдалося отримати достатньо багато підтверджуючих абсолютних датуваль.

Використовуючи метод стратиграфії археологи визначають порядок чергування нашарувань культурного шару по відношенню один до одного. Суть цього методу полягає у визначенні хронології

археологічних пам'яток за глибиною знаходження їх у землі та послідовністю залягання культурних шарів чи поховань щодо геологічних відкладень. Методика стратиграфії дозволяє встановити відносне датування ґрунтових шарів, фундаментів споруд, глибину поховань тощо). Наприклад, культурний шар на багат шарових стоянках, що залягає нижче, завжди вважається давнішим, ніж шари, які розміщуються вище. Результати досліджень методом стратиграфії дозволили успішно встановити хронологію кам'яної ери. Стратиграфічні датування є завжди відносними, причому датування значно ускладнюється у тому випадку, якщо природний порядок розташування шарів було порушено (перекопуванням, зсувами, ерозією ґрунту тощо).

В основу типологічного методу датування покладено визначення віку археологічного артефакту (зброї, посуду, прикрас) шляхом послідовного порівняння з іншими археологічними знахідками. Масив археологічних знахідок поділяють на типи речей з властивими лише їм ознаками. Типи речей поділяють на підтипи та інші номенклатурні одиниці за використаним матеріалом, способом обробки, формою, орнаментом. Типи речей з різних археологічних об'єктів порівнюють між собою, встановлюють їх відмінності, схожість або тотожність. Речі одного типу, а також одного і того ж призначення, які є однорідними за зовнішнім виглядом, розміщують в типологічні еволюційні ряди, зіставлення яких дає можливість виявити групи предметів, характерних для певної епохи. Наявність спільних характеристик у групи речей може свідчити про близький час створення цих пам'яток у місцях, де їх було виявлено. Використовуючи типологічні методи археологи відносять історичні артефакти до певного періоду кам'яної, бронзової або залізної ери. Гончарні вироби та знаряддя праці датують, за належністю до певних історичних періодів за характерними дизайном та конструкцією. Схожість речей визначається їх однаковим функціональним призначенням або схожими виробничими навиками майстрів, що виготовляли ці речі. Недоліком застосування типологічного методу є суб'єктивний характер встановлення подібності та відмінностей між артефактами, які вивчаються, а також складність врахування переміщення у просторі речей або їх виробників. Сучасна археологія все частіше звертається до природничих методів визначення абсолютного віку стародавніх об'єктів, роль методів відносної хронології набуває

допоміжний характер, проте як доповнення до абсолютних датувань вони ще довго будуть важливі.

Методи абсолютного датування мають визначальне значення для датування артефактів дописемних епох історії. Як правило, результати дослідження мають вигляд інтервалів календарних дат, наприклад 2000-1700 до н.е. - пізньє Трипілля. Для визначення віку історичних артефактів розроблено ряд апаратних методів, які засновані на явищі радіоактивного розпаду нестабільних ізотопів. Різні методи радіометричного датування відрізняються за часовими рамками, в яких вони дають достатньо точні результати, та матеріалами, до яких вони можуть бути застосовані.

В даний час найбільш широке поширення знайшли методи радіовуглецевого та дендрохронологічного визначення абсолютного віку історичних артефактів за результатами вимірів фізичних параметрів матеріалів, з яких було їх виготовлено. Ці методи датування було перенесено з фізико-хімічних та біологічних наук, де вони почали застосовуватися раніше.

Всі матеріали, які людина використовувала для виробництва історичних артефактів, являються комбінацією хімічних елементів. Кожен хімічний елемент має відповідний атомний номер, який вказує на кількість протонів в його атомному ядрі. Кількість протонів в ядрі атома для будь-якого хімічного елемента є незмінною і дорівнює кількості електронів. В той же час хімічні елементи існують у вигляді кількох ізотопів. Ізотопами називають різновиди атомів одного й того ж хімічного елемента, які мають різну атомну масу. Ізотопи певного хімічного елемента мають однаковий заряд атомного ядра, тобто однакову кількість протонів, але відрізняються один від одного кількістю нейтронів.

Фактично всі природні речовини у певній мірі є радіоактивними. Природна радіоактивність була виявлена французьким фізиком Г. Беккерелем у 1892 році за радіацією, яку радіоізотопи урану утворюють при своєму розпаді. Радіоактивний розпад є процесом, незалежним від фізичних та хімічних умов середовища. Швидкість радіоактивного розпаду конкретного ізотопу характеризується періодом його напіврозпаду, який зазвичай визначається в одиницях років. Період напіврозпаду T - це характерний час, за який число атомів конкретного радіоактивного ізотопу розпадається наполовину.

Методи радіоізотопного датування ґрунтуються на визначенні співвідношення між кількістю атомів певного радіоактивного ізотопу та

кількістю його стабільних продуктів розпаду. В основу методу радіоізотопного датування покладено закономірність, яка визначає протікання процесу радіоактивного розпаду нестабільного ізотопу за експоненціальним законом (рис.1).

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

де N_0 – кількість атомів радіоактивного ізотопу у початковий момент часу;

N – кількість ядер радіоактивного ізотопу, що не розпалися впродовж певного проміжку часу t ;

λ - постійна розпаду, яка характеризує ймовірність розпаду кожного ядра за одиницю часу (знак мінус перед показником ступеню вказує, що число ядер радіоактивного ізотопу зменшується з часом).

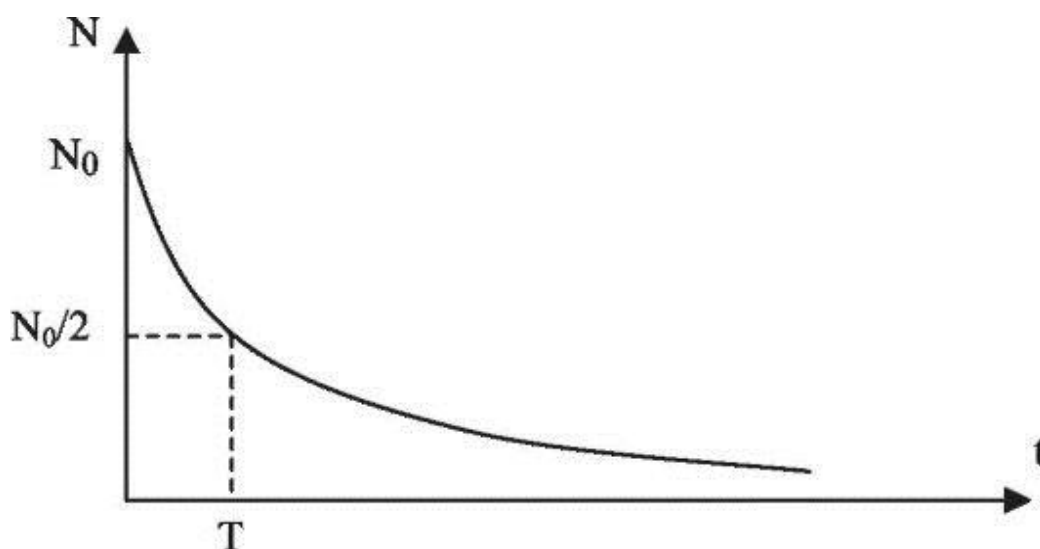


Рис.1. Крива, яка характеризує розпад радіоактивних ізотопів

Раціональним застосуванням у природничих науках закономірностей радіоактивного розпаду є їх використання у якості природного «годинника» для встановлення дати створення історичних артефактів. Для проведення точного датування використовують радіоактивні ізотопи з періодом напіврозпаду того ж порядку, що і вік гірничих порід або артефактів, що досліджуються. Відомі різноманітні природні радіоактивні ізотопи з періодами напіврозпаду в інтервалах від наносекунд до 10^{10} років. Для прикладу, період напіврозпаду ізотопів торію Th^{232} складає 14 млрд. років, торію Th^{230} - 75 тис. років, калію K^{40} - 1,25 млрд. років, урану U^{238} - 4,5 млрд. років, урану U^{235} - 700 тис. років. Відповідно, датування радіоізотопними методами можливе у досить широких межах, включаючи проведення оцінки віку

формування нашої планети. Вимірювання радіоактивності зразків гірських порід дозволило встановити, що вік Землі складає 4,5 млрд. років. Близькі результати були отримані при визначенні віку зразків місячного ґрунту та деяких кам'яних метеоритів.

Момент часу, коли відбудеться розпад ядра радіоактивного ізотопу є непередбачуваним, сукупність атомів радіоактивного ізотопу розпадається за експоненціальним законом зі швидкістю, яка визначається періодом напіврозпаду. Радіоактивні елементи з періодами напіврозпаду у мільярди років, прийнятні для датування геологічних нашарувань та не використовуються для визначення віку історичних артефактів.

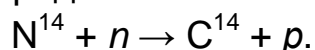
В геологічних дослідженнях для датування широко використовують калій-аргоновий радіоізотопний метод. Калій має три ізотопи: K^{39} , K^{40} , K^{41} , з них лише ізотоп K^{40} має природну радіоактивність. Вміст ізотопу K^{40} у природній суміші ізоотопів калію складає 0,012%. Радіоактивний ізоотоп K^{40} з періодом напіврозпаду 1,25 млрд років, розпадається до стабільного ізоотопу аргону Ar^{40} . Мінімальний вік породи, який можна встановити за допомогою цього методу складає 100 тисяч років, що дозволяє датувати нижньопалеолітичні зразки. Використання цього методу дозволило встановити вік скам'янілостей і осадових порід. Цей метод допоміг датувати шари епохи палеоліту в європейських печерах.

Для археологічних датувань історичних артефактів найбільш широке застосування отримав радіовуглецевий метод.

1.1. Радіовуглецеве датування

Радіовуглецевий аналіз – різновид радіоізотопного датування, що застосовується для визначення віку біологічних останків, предметів і матеріалів біологічного походження (кісток, тканин, вугілля, рослинних залишків) шляхом вимірювання вмісту у матеріалі радіоактивного ізотопу C^{14} по відношенню до стабільних ізоотопів вуглецю. Радіовуглецевий метод датування віку зразків речовин органічного походження на даний час є основним для геології, археології, палеонтології. Розробником методу є американський хімік Віллард Франк Ліббі, який у 1946 році запропонував цей спосіб датування різноманітних зразків.

Сутність радіовуглецевого методу датування базується на існуванні у природі трьох ізотопів вуглецю – двох стабільних з атомними масами 12 та 13 (C^{12} , C^{13}) та радіоактивного (нестабільного) з атомною масою 14. Атмосфера Землі пронизується космічними променями, які безперервно бомбардують земну атмосферу і є причиною утворення радіоактивного ізотопу вуглецю C^{14} . Під дією потоку нейтронів зі складу космічних променів атоми стабільного атмосферного ізотопу азоту N^{14} у верхніх шарах атмосфери Землі за рахунок протікання реакцій ядерного синтезу частково перетворюються в радіоактивний ізотоп C^{14} :



Атом ізотопу C^{14} має збагачене нейтронами ядро, яке є нестабільним і зазнає радіоактивного розпаду на стабільні ізотопи C^{12} і C^{13} . Кожну секунду над 1 дм² земної поверхні утворюється в середньому 240 атомів радіоактивного ізотопу C^{14} . В результаті щорічно в земній атмосфері з'являється приблизно 8 кг ізотопу C^{14} . Ізотопи вуглецю у природному середовищі містяться у наступній пропорції: C^{12} - 98,9%, C^{13} - 1,1%, C^{14} - $1.07 \cdot 10^{-10}\%$. Таким чином, в земній атмосфері з трильйона атомів вуглецю лише один атом є радіоактивним ізотопом C^{14} . Всього на Землі нараховується близько 60 т радіоактивного ізотопу C^{14} у складі вуглекислого газу. Так, в атмосферному вуглекислому газі кількість C^{14} складає близько 1 т, решта вуглекислого газу з радіоактивним вуглецем знаходиться у розчиненому стані у воді.

Період напіврозпаду радіоактивного ізотопу C^{14} становить 5730 ± 30 років і не залежить від фізичних (температури) і хімічних (вологість, кислотність) умов навколишнього середовища. Якщо у зразку, що досліджується, в момент утворення було 100 атомів вуглецю C^{14} , то через 5730 років їх залишиться рівно 50, а ще через 5730 років - 25 атомів. Для того щоб визначити вік цього об'єкта, необхідно визначити співвідношення ваги стабільних ізотопів C^{12} , C^{13} до ваги радіоактивного ізотопу C^{14} . Радіовуглецевий вік об'єкта (t) залежить від початкової кількості радіоактивного ізотопу C^{14} (N_0) і вимірної кількості цього ізотопу (N) на момент часу (t).

Ізотоп C^{14} має аналогічні до стабільних ізотопів вуглецю хімічні властивості і в процесі життєдіяльності включається до складу органічних речовин. Атоми C^{14} швидко окислюються з утворенням вуглекислого газу. Після окислення до $C^{14}O_2$ молекули радіоактивного вуглекислого газу рівномірно розподіляються по всій атмосфері та

беруть участь у глобальному вуглецевому циклі. Завдяки процесам фотосинтезу радіоактивний ізотоп C^{14} з вуглекислого газу потрапляє до складу тканин рослин та водоростей. Доки організм або рослина є живими, кількість ізоотопу C^{14} , що пройшов процес радіоактивного розпаду, компенсується свіжими надходженнями із природних джерел. Після загибелі організму, атоми ізоотопу C^{14} перестають ним засвоюватися з навколишнього середовища, а ізоотопи C^{14} , які раніше містилися в організмі, продовжують розпадатися з постійною швидкістю (рис.2).

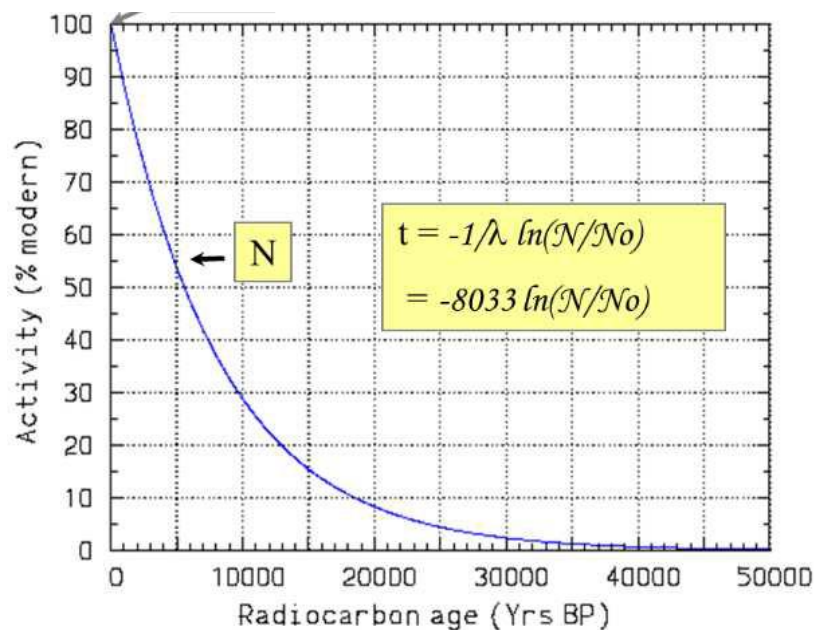


Рис. 2. Зменшення активності ізоотопу C^{14} в залежності від віку об'єкта, що досліджується

В основу радіовуглецевого датування покладено виконання наступної базової умови: атмосфера Землі в минулому мала ту ж саму концентрацію ізоотопу C^{14} , як і на теперішній час. У зелених рослинах, що ростуть, рівень ізоотопу C^{14} є незмінним відповідно до рівня природного фону, завдяки його безперервному проникненню з атмосфери та послідовному безперервному розпаду. Питома активність вуглецю в живих організмах відповідає атмосферному вмісту ізоотопу C^{14} і становить приблизно 0,3 розпадів на секунду на грам вуглецю. Загибель рослини чи тварини є відправною точкою для припинення обміну з навколишнім середовищем, після чого активність C^{14} в такому зразку зменшується за законом радіоактивного розпаду. З моменту загибелі розпочинається відлік параметрів процесу радіоактивного розпаду ізоотопу C^{14} , що дозволяє проводити

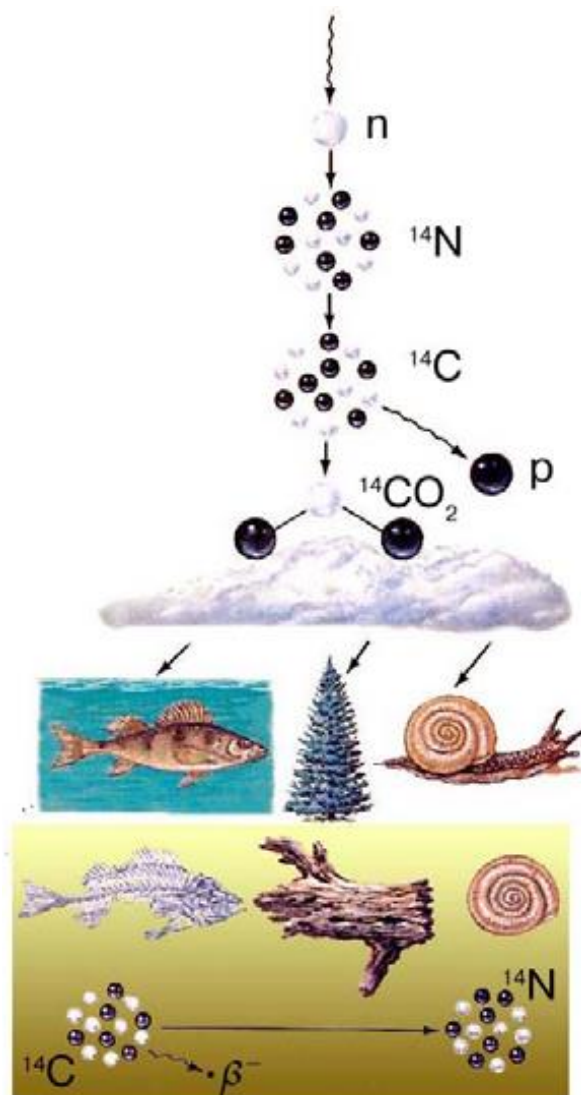
розрахунок часу з моменту загибелі організму, залишки якого входять до складу історичного артефакту або знайдені у захороненні поряд з ним (рис.3). З часом співвідношення між кількістю радіоактивних ізотопів C^{14} і стабільних ізотопів (C^{12} , C^{13}) в рештках організмів зменшується. Відношення C^{14}/C^{12} зменшується від свого первісного значення в чотири рази від первісного значення за 11460 років і досягає значення $\sim 10^{-3}$ через 57300 років розпаду. Відповідно, вік досліджуваного артефакту, що містить вуглець, може бути визначений шляхом вимірювання вмісту радіоактивного ізотопу C^{14} , що залишився у зразку. Радіовуглецевий аналіз - це, по суті, метод вимірювання залишкової радіоактивності. Маючи в своєму розпорядженні об'єкти біологічного походження, які відібрані з археологічних артефактів, і визначивши ступінь розпаду в них радіоактивного ізотопу C^{14} , дослідники мають можливість оцінити їх вік. Похибка датувань, яка досягається при використанні сучасного аналітичного обладнання для проведення радіовуглецевого аналізу, знаходиться в межах 50 - 100 років. Значні похибки датування радіовуглецевим методом виявляються при вимірюванні історичних артефактів, вік яких складає менше однієї-двох тисяч років або більше 40-50 тисяч.

Слід зазначити, що радіоактивний вуглець датує час відмирання органічної речовини досліджуваного матеріалу зі складу історичного артефакту, а не дату його створення. В археологічних дослідженнях часто зустрічаються матеріали, що були створені і використовувалися кілька століть до моменту захоронення.

Висока точність визначення віку артефакту радіовуглецевим методом досягається лише тоді, коли співвідношення ізотопів у зразку не було порушено, тобто зразок не був забруднений вуглецевими матеріалами пізнішого або більш раннього походження. Наприклад, при датуванні артефактів з розкопаних захоронень найчастіше використовують проведення аналізу вуглецю, відібраного з кісток похованого, або з виявленого в могилі тліну дерева. При інших рівних умовах аналіз кісткової тканини визнається завжди кращим. Відомі випадки датування промислового виробництва шляхом радіовуглецевого аналізу шматочків деревного вугілля, вилучених із шлаку тигля та ковальського шлаку (побічних продуктів, що залишилися після відділення металу).

Радіовуглецева дата з тим чи іншим ступенем достовірності визначає лише вік конкретного артефакту, який вміщує органічні речовини, але не тієї історичної події, з якою він може бути прямо або

опосередковано пов'язаний. Отже, щоб перенести значення отриманої дати на деяку історичну подію необхідно мати впевненість у тісному зв'язку датованого предмета з подією, що цікавить дослідника. По відношенню до часу поховання вік дерева або вугілля може бути більш раннім: далеко не завжди вдається достовірно визначити на скільки років раніше було зрубане дане дерево, або до якої частини стовбура відносяться знайдені фрагменти. Відхилення можуть складати кілька сотень років у тому випадку, якщо шматок багаторічного дерева у захороненні, являє собою центральну частину стовбура.



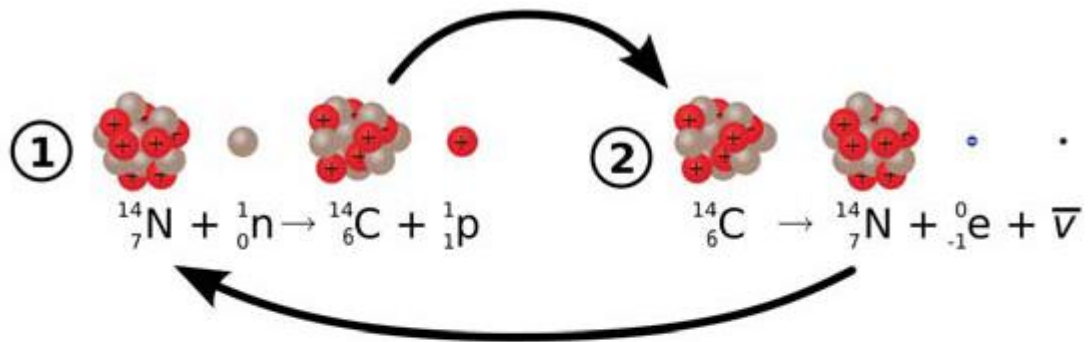


Рис.3. Схема утворення ізотопу C^{14} та схема процесу його радіоактивного розпаду

Перші перевірки точності радіовуглецевого методу датування, який було розроблено В. Ф. Ліббі, проводилися на археологічних зразках під наглядом та за участю спеціального комітету, створеного Американським геологічним товариством та Американською антропологічною асоціацією. Декілька зразків було взято з добре датованих єгипетських пам'яток та з асирійської споруди, яка була розкопана в Ірані. Датування всіх зразків за вмістом C^{14} продемонструвало досить добре узгодження з відомими історичними датами. Було встановлено також, що останній льодовиковий період у Північній Америці закінчився 10 000 років тому, а не 25 000, як вважалося раніше. Однак, по мірі накопичення результатів датувань створення артефактів періоду енеоліту та бронзового віку часто отримували спірні датування, які суттєво відрізнялися від відомих

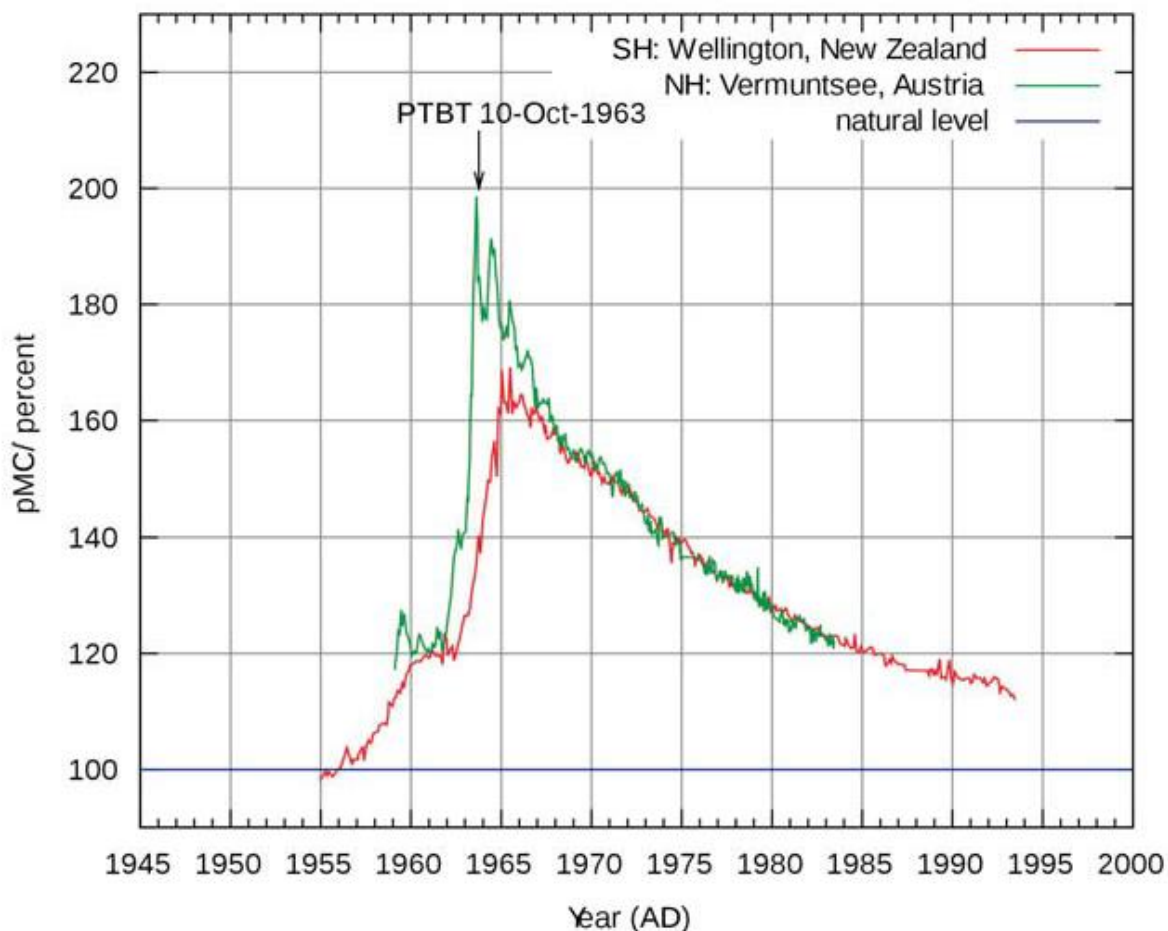


Рис. 4. Зміна атмосферної концентрації радіоактивного вуглецю C^{14} , яка викликана ядерними випробуваннями у різні роки. Зеленим кольором показано рівень радіовуглецю в Австрії (Вермунтзее), червоним – рівень радіовуглецю в Новій Зеландії (Веллінгтон)

Результати останніх наукових досліджень встановлено, що причиною таких похибок є певна нестабільність вмісту радіоактивного ізооту C^{14} в атмосфері. Так, природний рівень концентрації ізооту C^{14} у земній атмосфері було порушено внаслідок антропогенного впливу. З другої половини XIX ст. має місце зниження рівня ізооту C^{14} за рахунок масового спалювання викопного палива (вугілля, природний газ, нафта), що суттєво поповнювало земну атмосферу стабільними ізоотами вуглецю. З іншої сторони, з кінця 50-х років минулого століття відбулося різке збільшення вмісту ізооту C^{14} у земній атмосфері в результаті масового проведення наземних випробувань атомної зброї. Подальші дослідження виявили природні варіації концентрації ізооту C^{14} , пов'язані зі змінами сонячної активності та напруженості геомагнітного поля Землі. Встановлено, що

використання радіовуглецевого методу без урахування таких природних процесів, може привести до суттєвих помилок датування, тобто «атомний годинник» може давати збої в залежності від зовнішніх умов. Тому в сучасних археологічних дослідженнях при визначенні віку історичних артефактів прийнято застосовувати кілька незалежних хронологічних методів.

1.2. Дендрохронологія

Альтернативним методом встановлення історичної хронології, який на теперішній час широко використовують археологи, є визначення віку артефактів останнього тисячоліття за кількістю річних кілець деревини, що дійшла до нас з давнини. Лише річні кільця на спилі дерев дозволяють встановлювати дату з точністю до року. У США, наприклад, таким чином було встановлено дати історії індіанських селищ за період тривалістю до 1300 років і з точністю до 1 року. За допомогою дендрохронологічного методу здійснюють переведення радіовуглецевого віку на календарну тимчасову шкалу. Для цих цілей використовуються калібрувальні криві - графіки, що описують співвідношення в минулому між календарним віком, який встановлено методом дендрохронології, та вимірними радіовуглецевими датами.

Підрахувавши річні кільця, можна дізнатися вік дерева. Вік колорадської сосни, що росте в південно-західних регіонах США, може досягати кількох тисяч років. Крім того, по колодах, зібраних у тих місцях, де росли ці дерева, можна відновити літопис дерев'яних кілець до 4000 років у минуле. Іншими деревами-довгожителами, корисними для дендрологічних досліджень, є дуб та каліфорнійська секвоя. В річному кільці дерева обмін із оточенням припиняється після завершення його формування і тому в ньому фіксується інформація щодо ізотопного складу атмосфери на момент формування. Для визначення ізотопного складу кільця необов'язково спилувати дерево, достатньо вирізати з його стовбуру довгий керн невеликого діаметру.

Дендрологічні дослідження річних кілець підтверджують, що рівень радіоактивного ізотопу C^{14} у земній атмосфері за останні тисячоліття мав значні флуктуації. Річний приріст дерев залежить від багатьох факторів: умов у місці зростання дерева, плодоношення, типу дерева, клімату, сонячної радіації, стихійних явищ тощо. Дерева чутливо реагують на зміни у стані зовнішнього середовища, що

проявляється у зміні товщини і щільності річних кілець та їх складу за вмістом радіоактивних ізотопів. Ця послідовність на графіках відображається у вигляді кривих зміни товщини кілець від року до року.

Для побудови безперервних дендрохронологічних кривих, що простягаються в минуле набагато глибше, ніж дозволяє інформація від дослідження окремих дерев, використовують викопну деревину різного віку з ділянками кілець, що перекриваються. Ідеальним об'єктом для побудови локальної дендрохронологічної кривої служать археологічні пам'ятки, що містять великі скупчення колод. Суть перехресного датування полягає в тому, що в одному регіоні всі дерева виявляють подібний порядок розподілу товстих і тонших річних шарів, що є відображенням річних кліматичних змін. Щоб ув'язати ці картини річних верств між поколіннями дерев, дослідники беруть кілька десятків дерев з однієї ділянки і піддають їх ретельному аналізу. При проведенні досліджень дотримуються наступних умов: використання дерев однієї породи, вибір дерев з кліматично однорідного регіону, стандартизація методики вимірювання. На початковому етапі дендрохронологічного аналізу порівнюють зріз живого дерева відомого віку і старішого відмерлого дерева, вік якого невідомий. Відповідне поєднання конфігурацій річних кілець обох дерев, що перекриваються, дозволяє датувати розвиток більш старого дерева. Використовуючи перехресне датування на основі дендрохронологічних даних як старих дерев, так і дерев, взятих із стародавніх будівель та археологічних пам'яток, були розроблені хронології датованих річних шарів для сотень місць у Північній та Південній Америці, Європі, Австралії, Новій Зеландії тощо.



Рис.5.Річні кільця деревини

Дендрохронологічні дослідження є досить трудомістким, хоч і результативним методом у хронологічних дослідженнях. Здебільшого зразки колод для дендрохронологічного аналізу відбирають від середньовічних пам'яток. Завдяки розвитку експериментальних методів природничих наук з'явилися можливості створення безперервних хронологічних шкал з високою точністю не лише по кільцях дерев, а й по коралам, за товщиною шарів льоду, озерними відкладеннями, для інтервалів часу, що становлять тисячі та десятки тисяч років.

Працями багатьох учених було розроблено калібрувальні криві для радіовуглецевого датування, засновані на датуванні річних кілець дерева, які росли в певних кліматичних умовах (рис.5). На основі узагальнення дендрохронологічних кривих побудовано дендрохронологічні шкали, які є еталоном, що дозволяє встановити ступінь подібності річних приростів у великому масиві дерев. У 1986 році була опублікована калібрувальна крива, рекомендована для калібрувальних цілей і заснована на вимірюваннях активності C^{14} в блоках кілець на основі безперервної серії дендрохронологічних даних

по остистій сосні та ірландському дубу для часового періоду до 9200 років. Якщо досить довгу дендрохронологічну шкалу хоча б в одній точці «прив'язати» до календарної дати, ми матимемо можливість з точністю до року датувати будь-яку іншу подію за цією шкалою. Таке калібрування дозволило провести уточнення ряду датувальних в археології.

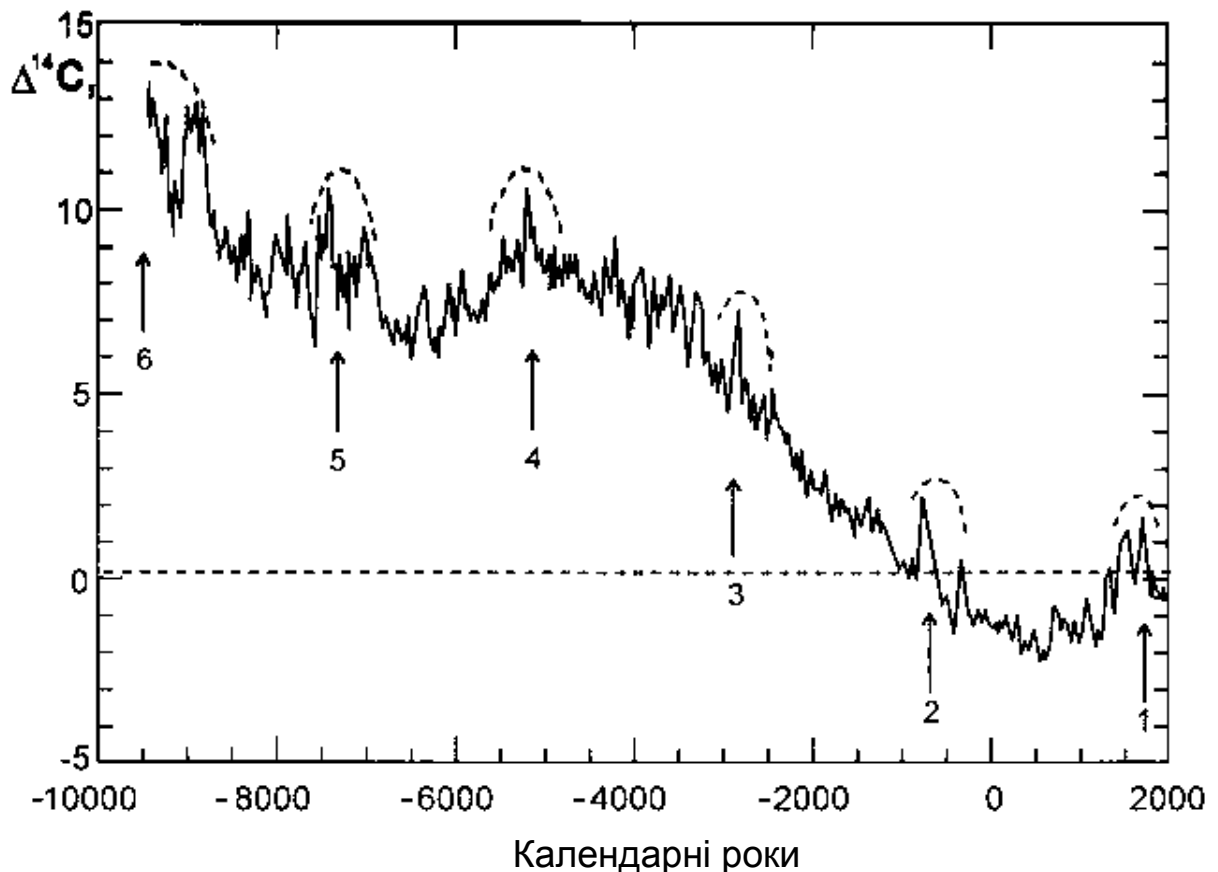


Рис.6. Зміна в часі концентрації радіоактивного ізотопу C^{14} (%), виміряної в річних кільцях дерев відомого віку. Стрілки на малюнку показують прояв періодів найбільш помітних максимумів у зміні амплітуд концентрації

Логічно припустити, що початковий рівень радіоактивного ізотопу C^{14} у річному кільці сформованому кілька тисяч років тому був аналогічним рівню цього у сучасній атмосфері. Однак така гіпотеза не знайшла підтвердження. Наприклад, аналіз річних кілець показав, що рівень C^{14} у земній атмосфері 6000 років тому був значно вищим, ніж на теперішній час. Оскільки між річними кільцями обмін ізотопами вуглецю не відбувається, тому можна очікувати закономірного зниження вмісту радіоактивного ізотопу C^{14} під час руху від зовнішньої частини стовбура до його центру, відповідно до закономірностей

радіоактивного розпаду. Однак з'ясувалося, що кількість радіоактивного ізоотопу вуглецю в атмосфері не завжди була такою, як на теперішній час, що пов'язано з непостійною інтенсивністю космічного випромінювання. На підставі результатів дендрохронологічного аналізу встановлено, що зразки, які датовані радіовуглецевим методом, є помітно молодшими. Завдяки використанню калібрувальних кривих встановлено, що дати, отримані радіовуглецевим методом для археологічних зразків, відрізняються починаючи з перших сотень років до нашої ери, і омолодження тим суттєвіше, чим давнішим є досліджуваний зразок. У міру поглиблення в давнину відхилення набувають все більш систематичного характеру у бік «омолодження» радіовуглецевих дат. До середини I тисячоліття до нової ери ці відхилення є незначними, потім вони зростають, а до IV тисячоліття до нової ери досягають 13%. Таким чином, розроблені калібрувальні шкали дозволяють приводити в досить точну відповідність радіовуглецеві та календарні дати.

1.3. Обладнання та методика проведення радіовуглецевого датування

Практичне визначення радіовуглецевих дат здійснюють в спеціалізованих лабораторіях. Після встановлення радіовуглецевим методом віку артефакту проводять процедуру калібрування, яка здійснюється за допомогою спеціального програмного забезпечення. За визначеним радіовуглецевим методом віком артефакту (позначений червоним кольором) та дендрохронологічним графіком, який виділено синім кольором, визначають діапазон ділянку кривої який відповідає дійсному віку історичного артефакту (рис.7). Калібрування отриманих дат здійснюється за допомогою спеціальних програм, які знаходяться у відкритому доступі до Інтернету. Найбільш поширені калібрувальні програми: CALIB - Університет Белфасту (<http://calib.qub.ac.uk/calib/>), OxCal - Оксфордський університет (<https://c14.arch.ox.ac.uk/login/login.php?Location=/oxcal/OxCal.html>).

Результати датування виражають у стандартному вигляді - наприклад, "900 ± 80 років тому. Дата 900 - це число років від теперішнього моменту. Величина "± 80" - стандартне відхилення або статистична міра надійності оцінки.

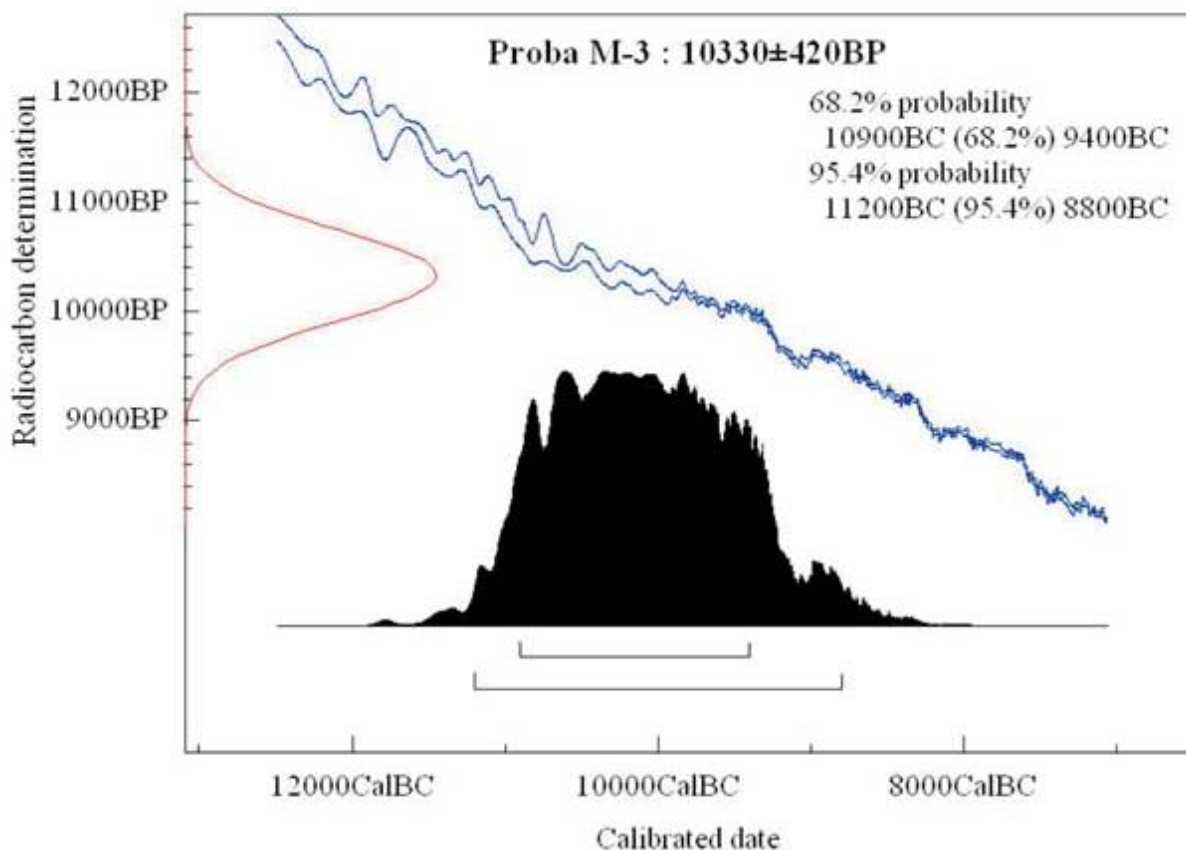


Рис.7. Калібрувальна крива, після обробки за допомогою комп'ютерної програми, та дані визначення календарного віку історичного артефакту. Синім кольором показані калібрувальні криві, червоним – крива виміряного радіовуглецевого віку з урахуванням похибки (10330±420 BP, BP – Before Present, дотепер), чорним – калібрований, календарний вік зразка з ймовірністю визначення 68,2 та 95% (BC - Before Christmas, до н.е.)

Для вимірювання активності радіоактивного ізотопу вуглецю C^{14} при проведенні радіовуглецевого датування з моменту створення цього методу переважно використовували методику засновану на реєстрації радіоактивних розпадів на основі сцинтиляційних лічильників. Лічильник заповнювали вуглевмісним газом, які отримували шляхом хімічного синтезу із досліджуваного артефакту. При вимірюванні швидкості радіоактивного розпаду детектор лабораторного аналізатора фіксує кількість утворених бета-частинок впродовж певного періоду часу. Оскільки кожна утворена бета частинка являє собою результат розпаду одного атому радіоактивного ізотопу вуглецю C^{14} , з'являється можливість визначення швидкості (частоти) розпаду в певний період часу. Чим менша кількість радіоактивних розпадів радіоактивного ізотопу вуглецю C^{14} відбувається у пробі, тим старішим є артефакт, що підлягав

дослідженню. За міжнародною угодою вік історичних артефактів відраховується від 1950 р. Це зроблено для того, щоб еталонний зразок, з яким порівнюється активність викопного зразка, не був забруднений надлишковим ізотопом C^{14} , що утворився в земній атмосфері в результаті випробувань ядерної зброї.

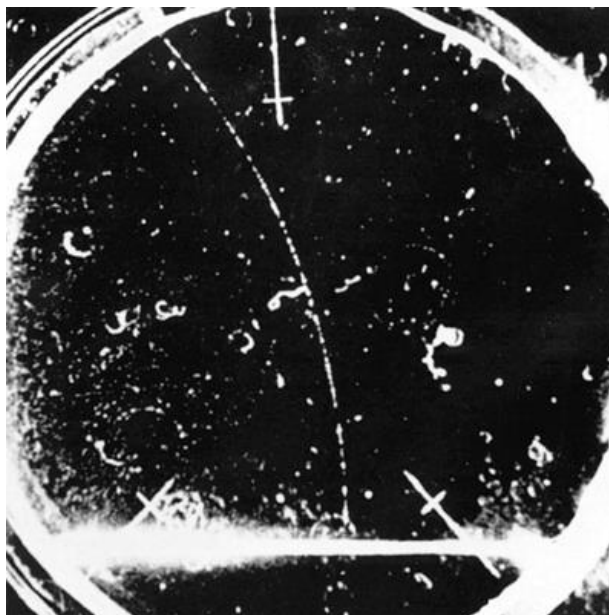


Рис.8. Вид спалахів, що реєструються візуально, від утворених бета-частинок у сцинтиляційному лічильнику

Сучасний сцинтиляційний лічильник - це прилад для реєстрації заряджених частинок (протонів, нейтронів, електронів тощо). Будь-який радіоактивний розпад, що відбувався в камері приладу, викликає слабкий електричний імпульс. Основними частинами сцинтиляційного лічильника є речовина, яка люмінесцює під дією заряджених частинок (сцинтилятор), фотоелектронний помножувач, світловод, лічильник, що реєструє кількість частинок. Для ізоляції приладу від впливу радіаційного фону навколишнього середовища лічильник ізолюють свинцевими екранами товщиною у кілька сантиметрів. Метод екранування знижує фоновий сигнал до кількох розпадів на хвилину, а зразок деревини масою 3 г, що відноситься до XVIII століття дає на хвилину близько 40 розпадів радіоактивного ізотопу C^{14} , що дозволяє датувати досить давні зразки. Тривалість одного вимірювання становить до кількох діб, оскільки за добу відбувається розпад лише приблизно чверті мільйонної частки від загальної кількості ізоотопів C^{14} , що міститься у зразку, що досліджується.

Методика проведення радіовуглецевого визначення віку історичних артефактів складається з двох етапів: хімічного та фізичного. Зразок, призначений для радіовуглецевого аналізу, відбирають за допомогою абсолютно чистих інструментів та зберігають у сухому вигляді у стерильному поліетиленовому пакеті. При підготовці зразка до дослідження забороняється поряд курити, до зразка дозволяється торкатися лише у стерильних рукавичках, пробу не можна загортати в папір тощо. Кожен зразок проходить попереднє ретельне очищення від більш давніх і молодших вуглецевмісних забруднень, наприклад, від коренів рослин, що вирости пізніше, або від уламків прадавніх карбонатних порід. Якщо проба віком 50 тис. років буде містити 1% сучасного забруднювача, то вона буде датована віком 40 тис. років. Для видалення сторонніх вуглецевмісних мінералів і розчинних органічних речовин, які могли проникнути всередину зразків, використовують їх обробку в кислотних та лужних розчинах. Оптимального вага зразка для аналізу деревини, деревного вугілля чи тканини має складати близько 30 г. Для раковин молюсків бажана маса 50 г, а для кісток – 500 г. При радіовуглецевому аналізі рослинних залишків досліджується целюлоза, а при датуванні кісток, рогів та інших тваринних залишків відбираються для дослідження залишки колагену.

Оскільки радіоактивний ізотоп вуглецю C^{14} утворює м'яке бета-випромінювання, яке виходить лише з поверхневих шарів зразка, зразок у твердому стані є не придатним для проведення аналізу. У цьому випадку фіксуватимуться лише імпульси від випромінювання у поверхневому шарі зразка. Тому на першому етапі досліджень проводять переведення вуглецю у стан, який зручний для вимірів у сцинтиляційному лічильнику. Досліджуємий зразок, який знаходиться у твердому стані, хімічним шляхом перетворюється в газоподібну або рідку речовину (вуглекислий газ, ацетилен, метан, толуол, бензол, етилбензол тощо). Для цього органічні зразки спалюють, а вапнякові раковини обробляють кислотою. Дані види обробки забезпечують утворення вуглекислого газу. При використанні рідинних сцинтиляційних лічильників роль лічильної речовини найчастіше виконує бензол через значний вміст його молекулах вуглецю (92 %) і високих сцинтиляційних властивостей. Процес отримання бензолу розпочинається з реакції між діоксидом вуглецю та розплавленим літієм, у результаті якої утворюється карбід літію. До карбиду літію додають воду з якою відбувається хімічна взаємодія з утворенням

ацетилену. Під дією каталізатора утворений ацетилен, який вміщує весь вуглець зразка, що досліджується, перетворюється на прозору рідину – бензол (C_6H_6). До рідкого бензолу додають спеціальну речовину - сцинтилятор, яка енергію від електронів, що вивільняються при розпаді радіоактивного ізотопу C^{14} . Типовим сцинтилятором для радіовуглецевого методу, яка дає слабкі світлові спалахи при дії на неї заряджених частинок, є органічна речовина 2,5-дифенілоксазол. Резервуар із газом або ампула з рідиною поміщаються у спеціальний контейнер. Кожен розпад атома ізотопу C^{14} супроводжується світловим спалахом, який фіксується і перетворюється на електричний імпульс електронним приладом - фотопомножувачем. Нагромаджені за визначений період часу імпульси фіксуються і автоматично перераховуються у величину абсолютного віку з відповідною похибкою. За виміряною активністю радіоактивного вуглецю на екран монітора комп'ютера, приєданого до фотопомножувача, виводився радіовуглецевий вік, який піддається процедурі калібрування за допомогою комп'ютерної програми. Використання сучасних сцинтиляційних лічильників дає змогу датувати з високою точністю артефакти віком до 50 тис. років.

Природні елементи здебільшого являють собою суміші ізотопів. Вміст ізотопів елементів може змінюватися залежно від походження матеріалу. Прискорювальна мас-спектрометрія це сучасний високоселективний і чутливий метод ідентифікації та визначення кількості різноманітних ізотопів у простих і складних сумішах, який ґрунтується на диференціації за співвідношенням маси до заряду іонів. Метод мас-спектрометрії оснований на іонізації атомів і молекул, що входять до складу проби, і реєстрації спектра мас іонів, що утворилися. Метод дозволяє отримувати точну інформацію про ізотопний склад зразків. Процес дослідження включає наступні етапи.

1. Перетворення нейтральних атомів чи молекул в заряджені частинки - іони.

2. Розділення утворених іонів у просторі відповідно до їх співвідношення маси до заряду допомогою електричного або магнітного поля.

3. Вимірювання електричного струму, який утворюється направлено рухомими іонами, що надає інформацію про ізотопний, атомарний і молекулярний склад аналізованої речовини.

Мас-спектрометр зазвичай складається з пристрою для підготовки досліджуваної речовини, іонного джерела, де ця речовина частково

іонізується й відбувається формування іонного пучка, мас-аналізатора, у якому відбувається поділ іонів по величині відношення маси іона до його заряду, приймача іонів, де іонний струм перетвориться в електричний сигнал, що потім підсилюється й реєструється. Іонізація зразка може бути проведена термічно, електричними полями, шляхом зіткнення з електронами, іонами або фотонами. Наприклад, іони цезію (Cs^+) утворюються шляхом термічної іонізації, прискорюються і бомбардуючи мішень з графіту утворюють іони вуглецю, які залишаючи джерело і формують первинний пучок. Утворений потік іонів розділяється на кілька потоків з різними траєкторіями в залежності від співвідношення маси до заряду цих часток. На відміну від сцинтиляційних лічильників при використанні мас-спектрометрів проводиться прямий підрахунок атомів радіоактивних ізотопів, а не підрахунок продуктів їх розпаду. Мас-спектрометрія є фізичним методом, який дозволяє ідентифікувати та кількісно визначити наявні ізотопи одного хімічного елемента. Її використання дозволило зменшити розмір навіски досліджуваного зразка від кількох десятків грамів при вимірювання активності шляхом підрахунку числа розпадів при сцинтиляційному аналізі до кількох десятків мікрограмів при використанні прискорювальних мас-спектрометрів. Розробка у 70-і роки минулого століття методу прискорювальної мас-спектрометрії дозволила збільшити чутливість вимірювальної аналітичної техніки більш ніж у тисячу разів. При цьому немає потреби очікувати, доки відбудеться розпад радіоактивних ізотопів C^{14} . Як приклад, у лабораторії археології та історії мистецтва Оксфордського університету у вуглецевих зразках масою 0,5 - 5 мг зразках проводилося визначення кількості атомів радіоактивного ізотопу C^{14} з використанням прискорювального мас-спектрометра. Для надійного датування радіовуглецевим методом на такому обладнанні достатньо використовувати навіску вихідного зразка вугілля масою 0,2 - 1 г.

Матеріалом для дослідження в прискорювальному мас-спектрометрі є елементарний вуглець. Спочатку з відібраних проб методом спалювання отримують вуглекислий газ (продукт окислення радіоактивного вуглецю), оксиди азоту та оксиди сірки. Вся суміш газів надходить на сорбент (CaO). При цьому вуглекислий газ входить у реакцію з сорбентом і перетворюється на твердий карбонат кальцію. Інші гази в реакцію не вступають і вони виводяться вакуумуванням. Карбонат кальцію нагрівають до повної дисоціації.

В результаті послідууючої реакції відновлення вуглекислого газу воднем отримують елементарний вуглець та воду. Вуглець відкладається у вигляді графітового осаду в зоні реактора, а вода видаляється виморожуванням. Утворений графіт спресовують у спеціальні мішені.

Набір археологічних об'єктів для датування методом мас – спектроскопії є досить широким. До них відноситься: деревне вугілля, деревина та інші рослинні рештки; текстиль та інші плетені вироби, вироби зі шкіри (взуття тощо); папір, пергамент, папірус; сажа та сажисті речовини (пігменти фарб тощо); кістки та зуби тварин та людини, волосся тварин та людини; залишки крові на кам'яних знаряддях; пилок, хітинові покриви комах та раковини молюсків; сліди жирних кислот у кераміці, харчові сліди на поверхні керамічного посуду; смола та віск; будівельні розчини; металургійні шлаки; торф та сапропель, ґрунтовий гумус; неорганічні карбонатні речовини (включаючи сталактити і сталагміти тощо).

Техніка розділення іонізованих молекул і атомів відповідно до співвідношення їх маси до заряду при використанні методу мас-спектрометрії базується на дії магнітних і електричних полів на пучки іонів, що переміщуються у вакуумі. Вакуум необхідний для мінімізації ризику втрати створених іонів в результаті зіткнень з молекулами повітря. Нейтральні (не іонізовані) атоми не зазнають впливу електричного та магнітного полів. Однак, якщо атоми отримують або втрачають електрони і перетворюються в іони, характер їх руху в цих полях визначатиметься масою та зарядами.

Мас-спектрометр має три основні складові: пристрій для отримання іонів з атомів; пристрій для поділу цих іонів у просторі або в часі за їх співвідношенням маси до заряду; і пристрій для підрахунку кількості іонів для кожного співвідношення маси до заряду.

Прискорювальний мас - спектрометр складається з наступних вузлів (рис.9):

- системи підготовки речовини, в якій вона перетворюється на газ;
- вакуумної установки;
- джерела іонізації молекул газу;
- пристрою для виділення іонів з плазми та їх прискорення у заданому напрямку;
- дисперсійного елемента, який здійснює розділення у просторі іонів з певним відношенням маси до заряду;

- детектора на основі електронного помножувача, який здійснює кількісну оцінку кількості іонів відповідної маси, що проходять крізь вхідну апертуру;

- системи обробки, аналізу і реєстрації інформації.

Джерело іонізації мас – спектрометра забезпечує перетворення атомів введеного досліджуваного зразка в іони, які можуть у вакуумі переміщуватися й відхилятися зовнішніми електричними та магнітними полями. В джерелі іонізації мішень з атомами вуглецю бомбардується позитивними іонами цезію, у результаті відбувається перетворення атомів зразка в негативні іони вуглецю, які можуть переміщуватися й відхилятися зовнішніми електричними та магнітними полями. В сучасних конструкціях мас - спектрометрів для іонізації ізоотопів широко використовують високотемпературні факели з індуктивно - зв'язаною плазмою. Іони під дією електричного поля переносяться в робочу камеру мас-аналізатора, де їх потоки прискорюються і проходять через сектор, в якому магнітне або електричне поле прикладається перпендикулярно напрямку їх руху. Магнітне або електричне поле по різному викривлює траєкторію польоту іонів ізоотопів C^{12} , C^{13} і C^{14} з різним відношенням m/z таким чином, що вони розлітаються віялом і відбувається їх сепарація (сортування) за відношенням маси до заряду (m/z). Траєкторії легших іонів зазнають більшого впливу, ніж важких іонів, і це призводить до поділу між різними масами (рис.9).

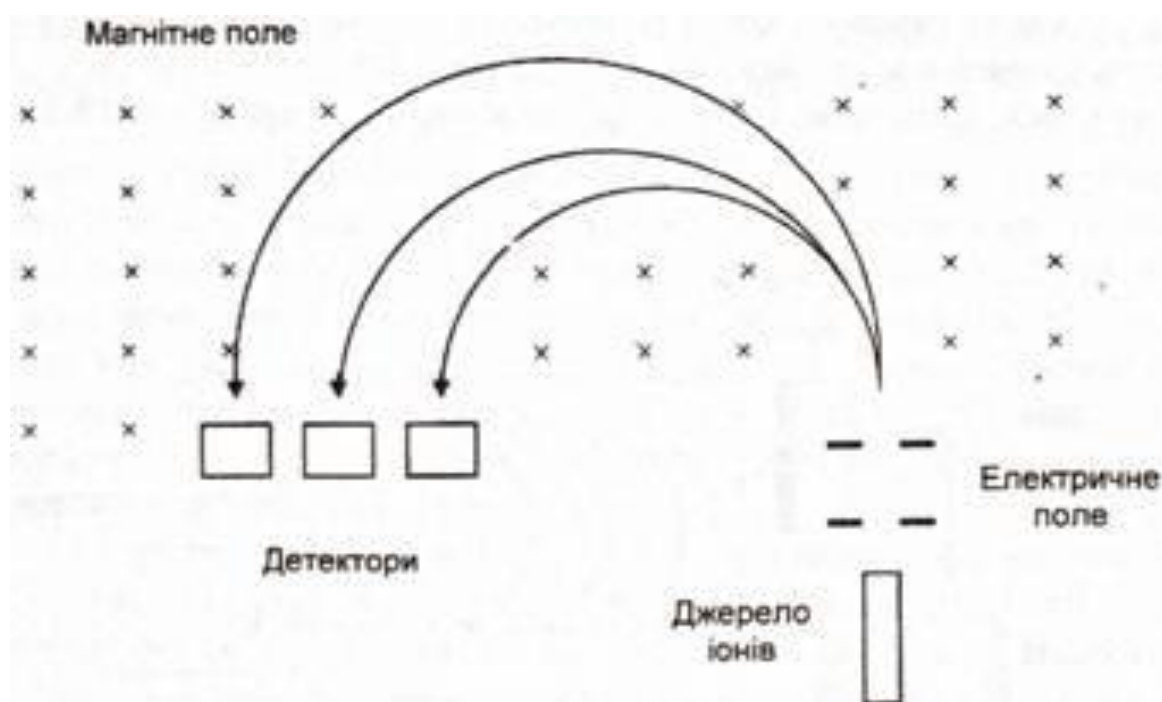


Рис. 9. Принцип дії прискорювального мас-спектрометра

Система з кількох детекторів забезпечує роздільний вимір та реєстрацію інтенсивності кожного компонента потоку. Іони вуглецю C^{14} за рахунок розміщення щілини на відповідному радіусі попадають на аналітичну поверхню детектора, що забезпечує їх відділення від іонів ізотопів C^{12} і C^{13} . Кожен вхідний іон генерує електричні імпульси, які посилюються, перетворюються на цифровий сигнал і передаються на комп'ютер, який реєструє інтенсивність сигналів від конкретного детектора. Отримані результати порівнюються з результатами вимірювання стандартних еталонних матеріалів, які визначені міжнародними стандартами.

Перевагами методу прискорювальної мас-спектрометрії є висока чутливість та точність вимірювань. Типовий час одного виміру становить до кількох хвилин. Цей метод потребує менше 1 г речовини, що аналізується. Однак вартість мас - спектрометрів є значною і перевищує 500 тис. доларів, а їх обслуговування вимагає висококваліфікованого персоналу.

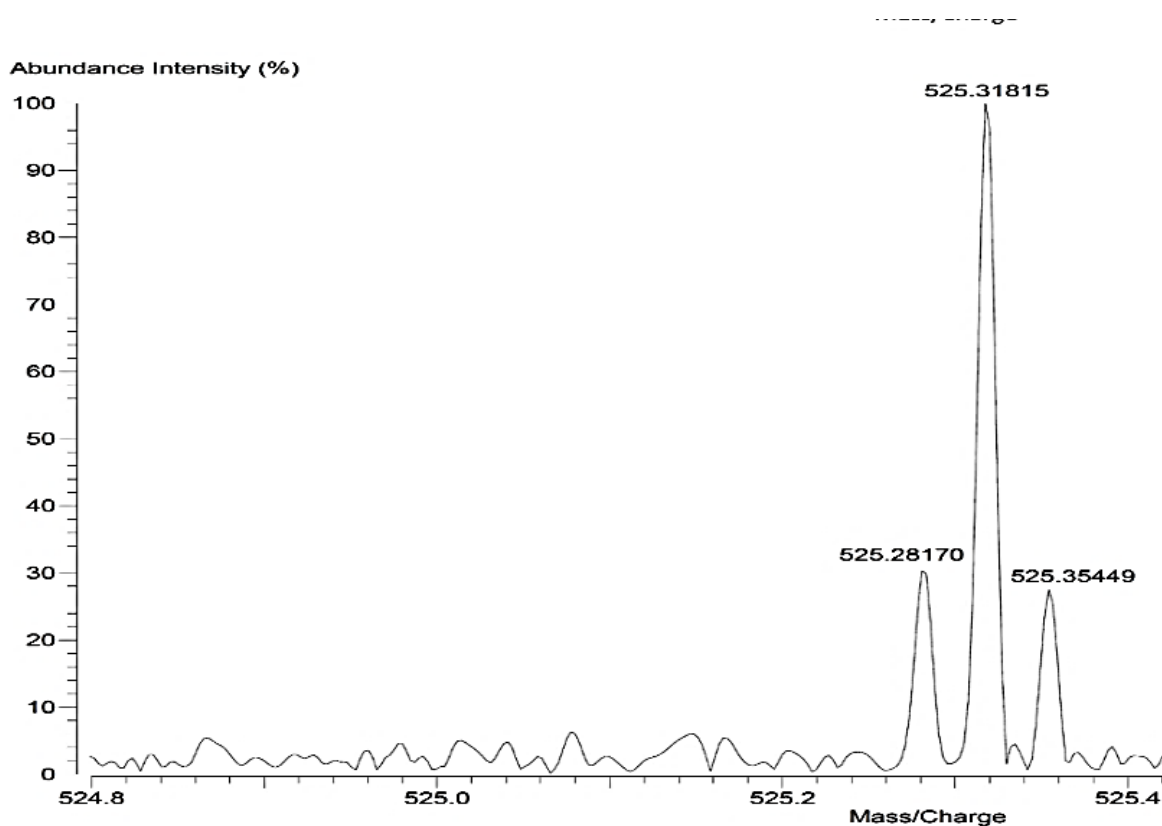


Рис. 10. Мас-спектр натуральної дамарової смоли, яка сочиться з розріза дерева і є основною складовою ладану; спостерігаються три піки при m/z 525,28170, m/z 525,31815 та m/z 525,35449



Рис.10. Прискорювальний мас-спектрометр Tandetrion в лабораторії Інституту прикладної фізики Національної академії наук України

В археологічних дослідженнях прискорювальна мас-спектрометрія створила можливість датування мікроскопічних зразків цінних артефактів, у яких неможливо відібрати для дослідження зразок великої маси, оскільки є об'єктами культурної спадщини, наприклад текстилю, ікон, старовинних книжок тощо. В археології цей метод, крім радіовуглецевого датування, використовувався для реконструкцій стародавніх дієти на основі ізотопного аналізу специфічних амінокислот кісткового колагену, зразків волосся, а також на основі видимих залишків їжі (харчових скорінок), зібраних з поверхні глиняного посуду.

1.4. Приклади використання радіовуглецевого датування

На теперішній час все частіше здійснюється визначення віку методом радіовуглецевого датування таких матеріалів як текстиль, плоди та насіння рослин, залишки крові на кам'яних знаряддях, ліпіди у стародавній кераміці, наскальний живопис тощо.

Серед археологічних знахідок, правильно датованих за допомогою радіовуглецевого методу, були шматочки лляної тканини,

якими були перев'язані манускрипти, знайдені в районі Мертвого моря, хліб з будинку у Помпеях, який було законсервовано під шаром вулканічного попелу в 79 р н.е., Дослідникам за допомогою радіовуглецевого аналізу вдалося довести, що знаменитий Сілоамський тунель, який несе води джерела Гион під древнім Єрусалимом дійсно був створений близько 700 року до н.е., як це описано у Біблії.

Великий резонанс серед науковців отримало повідомлення про результати радіовуглецевого датування знаменитої християнської святині - Туринської плащаниці, які проводилися одночасно у кількох лабораторіях. Плащаниця має вигляд шматка лляної матерії кольору слонової кістки розміром 4,4x1,1 метра (рис.11). По всій її довжині видно два ряди обпалених дірок та сліди вогню, який мало не знищив плащаницю у 1532 році. Між цими рядами спостерігаються бліді плями, які при огляді на відстані, утворюють вид профілю людини спереду і ззаду, руки якої схрещені на грудях. На площині плащаниці помітні червонувато-бурі плями, які відповідають за місцем і формою ранам, від яких страждав Христос на хресті. Вся фігура дана в негативному відображенні: тіньові частини - очниці, щілини між пальцями, западини з тильного боку колін - зображені більш світлими ділянками на тканині. Згідно існуючої версії цей шматок тканини зберігає на собі сліди тіла розп'ятого Христа, тобто вік тканини повинен складати близько 2000 років. Невеликий зразок цієї плащаниці з площею близько 7 см² було розділено на три частини, які були передані в лабораторії радіовуглецевого аналізу Аризонського університету (США), Оксфордського університету (Англія) і Федерального політехнічного інституту в Цюріху (Швейцарія). Результати трьох аналізів, які були проведені в різних місцях, збіглися. Радіовуглецеве датування дало дату створення артефакту близько XI-XIII століття нової ери. Це свідчить, що досліджуємий артефакт являв собою якісно виготовлену підробку.

Відома карта вікінгів, на якій показана північна частина Атлантики, також викликала у істориків сумніви у її автентичності. Дослідники аналізували манеру виконання карти, точність обрисів берегів Європи, Африки та океанічних островів, а також склад чорнила, яким вона була намальована. Кінцевий вердикт було винесено після встановлення радіовуглецевого віку пергаменту, який є основою карти. Встановлено, що пергамент було виготовлено у 1434 році н. е., що підтвердило автентичність даної карти.



Рис.11. Туринська плащаниця

В середині минулого століття набули розголосу ряд історій про підробку об'єктів мистецтва. Так, довгий час експерти Музею Пеггі Гуггенхайм у Венеції мали сумніви щодо справжності полотна модерніста Фернана Леже, які високо оцінюються на художніх аукціонах. Кінцевий висновок у цій справі було зроблено у 2014 році, коли шматочок полотна було датовано за допомогою прискорювальної мас-спектрометрії у Національному інституті ядерної фізики у Флоренції. Аналіз показав, що картина не могла бути написана у 1913-1914 роках, як передбачалося раніше, тому що полотно було зіткане з бавовни, зібраної після 1959 року.

1.5. Датування за залишковою термонамагніченістю

В основі методу магнітного датування за залишковою намагніченістю лежить властивість гірських порід «запам'ятовувати» величину і напрямок магнітного поля, яке було на момент останнього нагріву породи, що досліджується. Найбільш придатним для археологічних датувань матеріалом за залишковою намагніченістю є дослідження місць обпалювання глини, де наявні великі скупчення розбитої кераміки, залишки вогнищ, гончарних печей, ковальських горнів. Прикладом можуть бути трипільські майданчики з великою кількістю залишків виробів з обпаленої глини.

Вікові зміни величини і напрямку магнітного поля Землі, як і багато інших геофізичних явищ, являють собою складну сукупність різних глобальних процесів. Розташування магнітних полюсів Землі та інтенсивність магнітного поля постійно проходить поступові зміни і цей феномен використовується у датуванні. Магнітне датування на відміну від радіовуглецевого не визначає безпосередньо абсолютний вік. Вона дозволяє знайти місце зразка на кривій вікових варіацій магнітного поля даного регіону. Тому до початку робіт з датування археологічних об'єктів за залишковою термонамагніченістю дослідники повинні мати еталонний графік змін магнітного поля в даному регіоні. Оскільки зміни магнітного поля Землі носять регіональний характер, магнітні датування археологічних пам'яток можливі лише там, де вже виконано всі попередні геофізичні дослідження та є регіональні еталонні графіки. На підставі зібраної інформації, за наявності точно датованих зразків окремі частини еталонного графіка прив'язуються до календарних дат. Після цього, визначивши на еталонному графіку ділянку, яка відповідає виміряним на зразку, що аналізується, характеристикам намагніченості, проводять встановлення віку історичного артефакту.

Визначення датувань в археології по залишковій намагніченості засноване на фіксації магнітного поля, що виникло в минулому в глинистому матеріалі (породі з вмістом Fe_3O_4) або кераміці. Суть методу полягає в тому, що порода, нагріта до точки Кюрі (температура, при досягненні якої матеріали втрачають магнітні властивості), остигаючи, утворює залишкову намагніченість. Відбувається «запам'ятовування» напрямку та інтенсивності магнітного поля Землі на момент охолодження. Визначення різниці між теперішнім напрямком магнітного поля Землі і напрямком магнітного поля зразка, що аналізується, надає інформацію про період формування того чи іншого шару.

Артефакт, з якого відбирають зразок для магнітного датування, повинен відповідати двом основним вимогам:

- у давнину при створенні зразок піддавався нагріванню до температур близько $700^{\circ}C$;

- з моменту останнього нагрівання просторове положення артефакту під шаром ґрунту залишалось не змінним.

Найбільш повно цим вимогам відповідають різні типи виробничих печей. На очищений від землі та пилу шар поверхні під давньою піччю укладають шматок не затверділого гіпсу. На гіпс зверху

накладається змочена у воді скляна пластинка, яка за допомогою високоточного рівня притискається до гіпсу у строго горизонтальному положенні. На наступному етапі дослідження на певній відстані від скляної пластинки встановлюється теодоліт, на лімбі якого фіксується напрямок на Північ. Після цього по затверділому гіпсовому шматку проводиться лінія, що фіксує точний напрямок на Північ. Частина зразка з гіпсовою міткою разом з приєднаними частками матеріалу вилучається із шару зі шматочками кераміки або шлаку і направляються в лабораторію для дослідження за допомогою магнітометра розходжень напрямків магнітних полів. Порівняння отриманих даних щодо напрямку намагніченості зразка з даними калібрувальної кривої, яка відображає зміну напрямку магнітного поля в часі, дозволяє визначити дату останнього нагрівання археологічного об'єкта.

Питання для самоперевірки та контролю знань

1. Дайте характеристику основним типам хронологічних методів археологічних досліджень.
2. Яким чином закономірності розпаду радіоактивних ізотопів застосовуються для визначення віку історичних артефактів?
3. Які закономірності покладено в основу радіовуглецевого методу датування?
4. Опишіть механізм потрапляння радіоактивного ізотопу вуглецю в матеріал історичних артефактів?
5. Які причини виникнення похибок при проведенні радіовуглецевого датування?
6. Що характеризує калібрувальна крива при проведенні радіовуглецевого датування?
7. Яка роль дендрохронологічного аналізу при проведенні датування історичних артефактів?
8. Які виміри проводяться за допомогою мас - спектрометра?
9. З яких основних вузлів складається мас - спектрометра?
10. Опишіть правила підготовки зразка до проведення аналізу на мас-спектрометрі.
11. В чому полягає суть датування за залишковою термонамагніченістю?

2. АНАЛІЗ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ІСТОРИЧНИХ АРТЕФАКТІВ

У більшості випадків інформація про хімічний склад матеріалів історичних артефактів та археологічних знахідок є надзвичайно важливою. Такі дані, окрім загальної характеристики про походження та склад матеріалу, можуть розкрити детальну інформацію про історію створення даного історичного артефакту. Основною вимогою до аналітичних методик, які використовуються при дослідженні об'єктів, що мають важливу історичну цінність, є можливість виконання неруйнівного аналізу без нанесення шкоди артефакту. Відбір проби для проведення аналізу у багатьох випадках є суворо забороненим або вкрай обмеженим, оскільки це може призвести до незворотних пошкоджень унікального артефакту. У сфері дослідження культурної спадщини виникають ускладнення аналізу об'єктів, які неможливо перемістити з місця їх стаціонарного розміщення з причини їх значної маси та розмірів. Але навіть у випадках, коли дозволено відбір проб в обмеженій кількості, аналіз може виявитися ускладненим через недостатню кількість доступного для дослідження матеріалу. При цьому проба буде репрезентативною лише для крихітної ділянки артефакту, що досліджується. Часто відіграють вирішальну роль вартість аналізу, доступність лабораторної бази і тривалість проведення. Відповідно, вибір методу аналізу матеріалу історичних артефактів залежить від поставлених завдань дослідження, специфіки матеріалу і, не в останню чергу, від позиції музею і зберігачів колекцій.

В арсеналі сучасних дослідницьких лабораторій налічуються сотні методів визначення хімічного складу зразків, серед них перевага віддається методам, що не руйнують або завдають мінімальної шкоди цілісності історичного артефакту.

Елементний аналіз хімічного складу речовини - основний інструмент у точному визначенні матеріалів, які були використані для виготовлення історичних артефактів. При проведенні хімічного аналізу розв'язують два типи аналітичних задач:

1. Задачі проведення якісного хімічного аналізу, які включають в себе лише визначення присутності або відсутності певних речовин чи хімічних елементів.

2. Задачі проведення кількісного хімічного аналізу, що дозволяє визначити процентний вміст визначених хімічних елементів у матеріалі, що досліджується.

Обов'язковою умовою при проведенні кількісного хімічного аналізу є застосування оцінки точності та збіжності результатів, їх порівняння з результатами дослідження стандартних сертифікованих зразків. На відміну від якісного хімічного аналізу, кількісний аналіз вимагає значно серйознішого підходу як до підготовки проб, так і до самої аналітичної процедури хімічного дослідження.

Методи аналізу хімічного складу класифікують за тими явищами, які застосовуються для одержання інформації про склад речовин. За цією класифікацією методи аналізу поділяють на чотири групи:

1. Хімічні методи, які реалізуються за рахунок проведення аналітичних хімічних реакцій.

2. Фізичні методи, які ґрунтуються на використанні взаємодії речовини з фізичними полями (електромагнітним, електричним, тепловими тощо).

3. Фізико-хімічні методи, засновані на використанні взаємодії речовини з фізичними полями (електромагнітним, електричним тощо), коли цій дії передуює перебіг певних хімічних реакцій.

4. Біологічні методи засновані на біохімічних процесах та взаємодії речовини з мікроорганізмами.

2.1. Хімічні методи аналізу історичних артефактів

Найбільш точним та універсальним із методів аналізу складу матеріалу історичних артефактів є традиційний хімічний аналіз. Тривалий час хімічні аналізи були єдиним способом вивчення складу матеріалу. Для аналізу хімічного складу стародавнього металу використовувалися нечисленні та недостатньо точні методи. Використання сучасних методів хімічного аналізу на сьогодні дозволяє встановлювати відсотковий вміст всіх запланованих хімічних елементів, що входять до складу зразка, незалежно від того, в яких сполуках вони знаходяться.

Для проведення хімічного аналізу переважно використовують методи «микрої хімії». В якісному аналізі використовують водні розчини електролітів, тобто розчини солей, основ та кислот, які дисоціюють на іони. Речовину, що підлягає аналізу, розчиняють у воді, кислотах, лугах, аміаку, органічних розчинниках або сплавляють з різними плавнями. Аналіз методом «микрої хімії» може бути гравіметричним чи титриметричним.

Гравіметричний аналіз - метод кількісного хімічного аналізу, який базується на точному вимірюванні маси утворених продуктів реакції. При використанні гравіметричного методу форму матеріалу, що піддається аналізу, змінюють до форми молекул певного складу. Визначення складу здійснюється поелементно шляхом розчинення навіски зразка у розчинах реактивів. Речовини, що знаходяться у розчині, під дією реагентів переводять у нерозчинні осад. Отримані продукти реакцій осадження піддають фільтруванню, промиванню, висушуванню та прожарюванню. На заключному етапі проведення хімічного аналізу отриманий осад зважують і проводять відповідні розрахунки. При розрахунку результатів гравіметричного аналізу використовують довідкові дані про молярні маси та стехіометричні співвідношення. Похибки при визначення складу матеріалів гравіметричним методом знаходяться в межах 0,1 - 0,2%. При аналізі проби складного складу похибка зростає до кількох відсотків за рахунок недосконалості методів поділу та відділення аналізованого компонента. Для оцінки точності кількісного хімічного аналізу часто використовують контрольні зразки із близьким відомим вмістом елемента, що визначається (референтний зразок). До переваг гравіметричного методу відноситься відсутність потреби градування за стандартними зразками, що необхідно здійснювати майже при будь-якому іншому аналітичному методі.

Титрометричний (об'ємний) аналіз - спосіб кількісного хімічного аналізу, в основу якого покладено вимірювання об'єму розчину реактиву відомої концентрації, що витрачається для реакції з речовиною, що досліджується. Титрометричні методи переважно застосовують для визначення концентрації кислот та лугів у розчинах. При проведенні титрометричного аналізу проводять реакцію нейтралізації, тобто з'єднання іонів водню з гідроксид-іонами: $H^+ + OH^- = H_2O$. До розчину досліджуваної речовини додають по краплях реактив з відомою концентрацією. Додавання здійснюють доти, доки кількість його не буде еквівалентною кількості визначеної реагуючої речовини. Кількісне визначення хімічного складу за допомогою титрометричного методу аналізу виконується досить швидко і дозволяє проводити кілька паралельних аналізів та отримувати більш точне середнє арифметичне результатів вимірів.

Для проведення хімічного аналізу потрібна проба масою щонайменше 2 грами. Далеко не з кожного історичного артефакту можливо відокремити таку пробу, не руйнуючи його. Для проведення

кількісного хімічного аналізу хімічним методом також необхідно мати зразок із близьким складом та структурою, із відомим вмістом елемента, що визначається (референтний зразок).

Хімічні методи вимагають наявності сучасних лабораторій, які обладнані відповідним хімічним обладнанням та мають в наявності значний комплект різноманітних реактивів. Кількісний хімічний аналіз вимагає відповідального підходу як до підготовки проб, так і до самої процедури хімічного дослідження. Вкрай важливим чинником є кваліфікація і досвід фахівців-аналітиків, що проводять хімічний аналіз.



Рис.13. Проведення аналізу хімічного складу історичного артефакту титриметричним методом

Хімічний аналіз, як правило, проводиться в ручному режимі, є досить трудомістким і може тривати кілька діб. В той же час археологи можуть ставити задачу визначення складу сотень артефактів, які виготовлені з різних матеріалів. Більшість сучасних хімічних лабораторій спеціалізуються на певних типових дослідженнях, і практично не мають досвіду роботи із нетиповими зразками.

В умовах високої конкуренції малі та середні підприємства здебільшого не мають можливості обладнати та фінансувати роботу власної хімічної лабораторії. Наприклад, більшість хімічних лабораторій в Україні проводять лише хімічні аналізи на визначення хімічного складу води, харчових продуктів, ґрунту.

Для серійного проведення аналізів по визначенню хімічного складу крім методу «мокрої хімії», також застосовують інструментальні хімічні методи. Аналіз цими методами здійснюється на спеціалізованих аналітичних приладах. Від операторів аналітичного дослідження вимагається лише наявність елементарних навичок роботи на комп'ютеризованому обладнанні.

Хімічні методи дослідження широко використовуються в біології, геології, агрохімії, матеріалознавстві, фармації і медицині. Однак, вже кілька останніх десятиліть інформація про практику застосування методів «мокрої хімії» для визначення елементного складу матеріалу історичних артефактів відсутня у вітчизняній та зарубіжній науковій літературі.

За останні десятиліття значні досягнення в аналітичній науці та приладобудуванні призвели до зростаючого використання сучасних аналітичних методів у сферах збереження мистецтва, історії мистецтва та археології. Успіх у проведенні хімічного аналізу у значній мірі залежить від вибору відповідної методики, яка є оптимальною вирішення конкретної аналітичної проблеми, з урахуванням обмежень, які відносяться до типу і природи досліджуваного об'єкта та аналітичними можливостями аналітичного приладу.

2.2.Спектрометричні методи аналізу хімічного складу речовин

Для розв'язання задач аналізу хімічного складу історичних артефактів швидкими темпами розширюється використання високопродуктивних комп'ютеризованих приладів – спектрометричних аналізаторів хімічного складу речовин. В основу їх роботи покладено використання оптичних фізико - хімічних методів, які ґрунтуються на проведенні аналізу спектрів, утворених при взаємодії речовини з енергетичними потоками різної природи (магнітними, електричними, світловими, рентгенівськими тощо). Спектр – це важлива характеристика здатності частинок речовини до випускання (емісії), поглинання чи розсіювання електромагнітного випромінювання. Спектральні характеристики отримують при взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням. Ця взаємодія супроводжується рядом фізичних явищ, найважливішими з яких є випускання (емісія, випромінювання), поглинання і розсіювання електромагнітного випромінювання атомами, молекулами чи іонами речовини.

Оптичні методи включають велику групу спектральних методів аналізу. Для спостереження та дослідження одержуваних сигналів використовуються різні фізичні закономірності. Завдяки цьому методи спектроскопії дозволяють отримувати детальну інформацію про склад, будову та кількісний зміст досліджуваних речовин. Спектрометричні аналізатори для проведення визначення хімічного складу матеріалів за принципом роботи класифікуються наступним чином:

- атомно-емісійної спектроскопія;
- атомно-абсорбційна спектроскопія;
- атомна флуоресценція.

Спектрометричні аналізатори здатні за лічені секунди провести точний хімічний аналіз і показати вміст елементів аналізованого зразка. Методи спектрального аналізу, як правило, прості, легко піддаються механізації і автоматизації, відповідно, вони є придатними для проведення рутинних масових аналізів. Використання спектрального аналізу добре відпрацьовано у промисловості, а згодом у криміналістиці.

2.2.1. Метод атомного емісійного спектрального аналізу

Атомна спектроскопія базується на вимірюванні випромінювання (поглинання) при енергетичних переходах між електронними орбіталями атомів. Метод атомного емісійного спектрального аналізу дозволяє визначати хімічний склад речовини за її спектрами випромінювання. Спектральний аналіз ґрунтується на явищі дисперсії світла з послідуною реєстрацією спектра емісії атомів, збуджених термічним шляхом. Оптична емісійна спектрометрія (optical emission spectrometry - OES) вважається одним із поширених оптичних аналітичних методів.

Спільним для усіх методів атомного спектрального аналізу є необхідність попередньої атомізації проби. При проведенні емісійного спектрального аналізу проба матеріалу, що піддається аналітичному дослідженню, поглинає енергію та диспергується під дією джерела збудження (полум'я, електрична дуга або іскра, опромінювання, плазма). За короткий проміжок часу електрони атомів речовини, що випарувалась і атомізувалася, переходять на більш високі енергетичні рівні і повертаються в стійкий не збуджений стан, виділяючи при цьому енергію. Атомні емісійні лінії виникають, коли атом зазнає спонтанного переходу з одного збудженого стану в інший стан з

меншою енергією. Спектри світла, які утворюються внаслідок переходу електронів в атомних системах з вищих (дальших від ядра) орбіт на нижчі, називаються спектрами випромінювання. При цьому виникає випромінювання, спектр якого являє набір монохроматичних хвиль. Зміни в енергії валентних електронів або електронів зовнішньої оболонки призводять до появи атомних ліній, які використовуються в емісійній спектроскопії. За допомогою призми або дифракційної ґратки випромінювання можна розкласти у спектр, який має складові з різною довжиною хвиль. Спектральний аналіз базується на тому, що кожний хімічний елемент має свій, неповторний набір спектральних ліній. Аналіз виду спектрів дозволяє ідентифікувати наявні атоми і молекули речовини. Проведення аналізу ускладнюється, коли в зразку присутні кілька хімічних елементів, кожен з яких генерує власні спектри.

Спектри зображуються графічно, шляхом відкладання на осі ординат відповідної характеристики інтенсивності випромінювання, а на осі абсцис – довжину хвиль. Спектри випромінювання поділяються на суцільні, смугасті та лінійчаті.

Суцільний (неперервний) спектр являє собою суцільну кольорову смугу (рис. 14, а). Суцільний спектр утворюється нагрітими до високої температури твердими тілами, розплавами та газами під високим тиском. Вид суцільного спектра залежить в основному від температури тіла і мало залежить від роду речовини.

Смугастий спектр являє собою окремі кольорові смуги, які розмежовані темними проміжками (рис. 14,б). Кожна з цих смуг не пов'язана з точно визначеною частотою, а складається зі значної кількості близько розташованих одна до одної світлових ліній. Такі спектри утворюють речовини, які перебувають у молекулярному стані.

Лінійчатий (атомний) спектр складається з окремих світлових ліній різних кольорів на темному фоні (рис. 14,в). Такі спектри утворюють речовини в газоподібному атомарному стані. Атоми кожного хімічного елемента мають певні резонансні частоти, внаслідок чого саме на цих частотах вони випромінюють або поглинають світло. Лінійчаті спектри є основою для визначення хімічного складу матеріалу методом атомного емісійного спектрального аналізу. Подібно відбитками пальців у людей лінійчаті спектри мають неповторну індивідуальність.

Для отримання лінійчатого спектру випромінювання хімічних елементів в атомно емісійній спектроскопії речовина, що аналізується, нагрівається до високих температур. Під дією високих температур атоми збуджуються і електрони з основного переходять на вищі

енергетичні рівні. На вищих енергетичних рівнях електрони перебувають короткий час і знову повертаються на основні енергетичні рівні при цьому відбувається випромінення (емісія) надлишкової енергії у вигляді характеристичних квантів ($h\nu$) електромагнітного випромінювання у видимій та ультрафіолетовій областях. Випромінювання відбувається з певною довжиною хвилі, характерною для даного енергетичного переходу. Дискретність відповідних переходів зумовлює лінійчатий спектр атома. Для якісного аналізу найважливішою характеристикою є положення лінії в спектральному діапазоні (довжина хвилі λ). Сукупність частот на яких відбувається випромінювання атомів того чи іншого хімічного називається спектром випромінювання даного хімічного елемента.

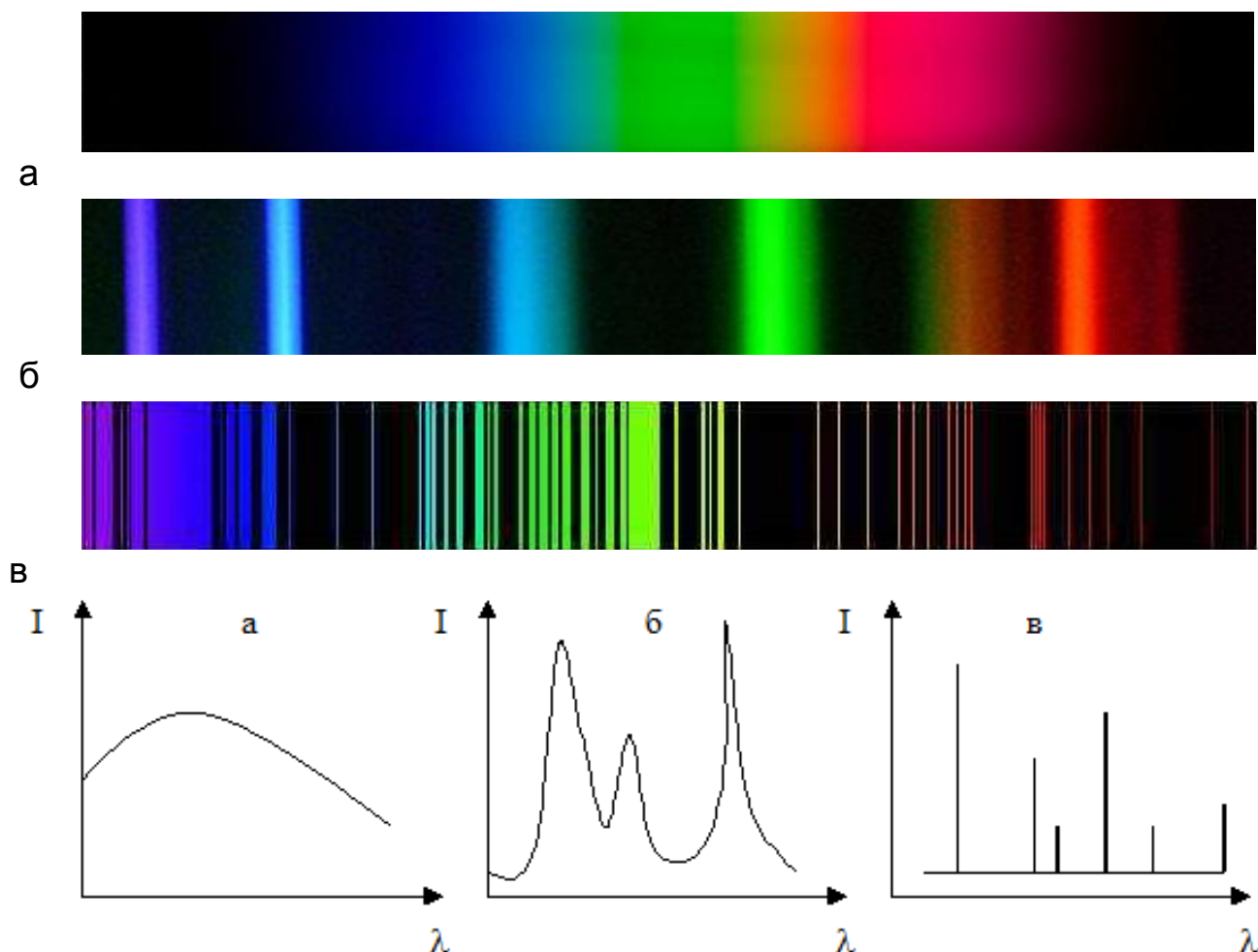


Рис. 14. Види спектрів випромінювання: а - суцільний (безперервний), б - смугастий, в – лінійчатий спектр заліза

Процес атомного емісійного спектрального аналізу складається з наступних основних етапів:
 - пробопідготовка;

- випаровування проби, що аналізується;
- атомізація молекул матеріалу проби;
- збудження випромінення атомів і іонів хімічних елементів проби;
- розкладання збудженого випромінення у спектр;
- реєстрація спектра;
- ідентифікація спектральних ліній з метою встановлення елементного складу проби (якісний аналіз);
- вимірювання інтенсивності спектральних ліній хімічних елементів проби, які підлягають кількісному аналізу;
- знаходження кількісного вмісту хімічних елементів за допомогою попередньо встановлених градувальних залежностей.

Для розв'язання конкретної аналітичної задачі необхідно вибрати відповідне джерело збудження, домогтися оптимізації його характеристик шляхом використання інертної стабілізуючої атмосфери, а також додаткове накладення магнітного поля чи введення добавок спеціальних речовин, що стабілізують температуру в зоні електричного розряду, ступінь іонізації атомів тощо. Штучне створення атмосфери аргону забезпечує захист від окислення хімічних елементів на розігрітій до розжареного стану ділянці зразка, що гарантує виключення впливу на результати аналізу сторонніх атмосферних газів.

Класичним методом збудження спектру є використання полум'я, яке виникає при спалюванні таких газів, як водень, метан або ацетилен у кисні або очищеному повітрі. Такий підхід має ряд недоліків, до головних з яких відноситься нестабільність характеристик полум'я, що знижує відтворюваність і точність результатів, а також можливість утворення у полум'ї високостійких сполук (оксидів, карбідів, нітридів) досліджуваних елементів, що призводить до спотворення результатів вимірювання.

При атомному емісійному спектральному аналізі для збудження спектру випромінення використовують іскровий або дуговий розряд між вугільними або вольфрамовими електродами при напрузі на електродах 25 – 80 В і силі струму 10 – 15 А. Це забезпечує розігрів в атомізаторі спектрометра невеликої ділянки зразка до температури 8000⁰С. Коли іскра потрапляє на електрод зразка, швидке місцеве нагрівання призводить до випаровування з поверхні зразка невеликої частки матеріалу і утворення випромінювання за рахунок переведення атомів у збуджений стан. Проба матеріалу для аналізу може бути у різній формі, відповідно використовують різні способи її введення в

атомізатор. Порошкоподібну пробу після попереднього змішування з наповнювачем розміщують безпосередньо у кратері нижнього електроду. У випадку, коли металева проба є суцільною, вона виконує роль одного з електродів атомізатора. Іскровий розряд в меншій мірі наносить руйнівну шкоду поверхні артефакту, що вигідно відрізняє іскру від дуги. Аналіз зазвичай проводиться в атмосфері аргону, яка створюється в закритій камері або у вигляді потоку газової оболонки.

Аналіз спектру випромінювання речовини та знання еталонних спектрів випромінювання хімічних елементів дозволяє здійснити якісний аналіз проб, тобто встановити атоми яких хімічних елементів є присутніми у пробі. Як правило вимірюють інтенсивність випромінювання не всіх спектральних ліній того чи іншого хімічного елемента, а лише однієї найбільш інтенсивної лінії у спектрі, яка при цьому не перекривається з лініями випромінювання атомів інших хімічних елементів. Наприклад, залізо випромінює трохи більше 8000 різних довжин хвиль, тому вибір оптимальної лінії випромінювання для даного елемента в зразку є важливим. Наприклад, атом заліза випромінює понад 8000 різних довжин хвиль, тому вибір оптимальної лінії випромінювання для даного елемента в зразку є важливим. Емісійне випромінювання направляється в оптичну систему, де воно розділяється на окремі спектральні компоненти.

Емісійний спектральний аналіз заснований на реєстрації атомів емісійних спектрів. Для виділення випромінювання потрібної частоти, яка відповідає визначеній лінії з утвореного спектру, в спектрометрах використовують оптичні щілинні монохроматори. Якщо спектр реєструють візуально прилад носить назву спектроскоп, якщо відбувається фіксація на фотопластинці – спектрограф, а якщо за допомогою фотоелемента - спектрометр. Спектрометр – це прилад, в якому приймач випромінювання реєструє оптичний спектр, розгорнений у фокальній площині оптичної системи. Спектрометр розділяє промінь випромінювання, вимірює довжини хвиль та їх інтенсивність для отримання аналітичних результатів. Розкладання випромінювання на спектр досягається при проходженні світла через призми або дифракційну решітку. Довжина хвиль випромінювання, які реєструються при оптично - емісійному спектральному аналізі, знаходиться в межах від 150 до 800 нм. При проведенні атомного спектрального аналізу найчастіше досліджують ультрафіолетову частину спектру.

Дія призми в спектрометрі базується на явищі дисперсії, а саме, залежності показника заломлення n речовини до довжини хвилі світла λ . Щілина S , на яку пропускає випромінювання, що утворюється в атомізаторі, розташовується у фокальній площині лінзи $Л_1$ (рис.145). Цей елемент спектрометра називається коліматором і призначений для створення пучка паралельних променів.

Виходячи з лінзи $Л_1$, паралельний пучок випромінювання падає на призму P . Завдяки явищу дисперсії, світло різних довжин хвиль після виходу з призми розходить під різними кутами. Так, у будь-якої прозорої твердої речовини (скло, кварц), з якої виготовляються призми, показник заломлення n зменшується зі зростанням довжини хвилі λ , через що призма найбільш сильно відхиляє, від їхнього початкового напрямку, сині та фіолетові промені, а червоні – найменш. У фокальній площині фокусуючої лінзи $Л_2$ встановлюють екран. Таким чином, у різних частинах екрана з'являється ряд проєкцій вхідної щілини S у світлі різних довжин хвиль.

У спектральних приладах, що належать до високого класу точності, роль дисперсійного елемента виконують дифракційні решітки. Вони являють собою скляні пластинки на поверхню яких методом гравіювання нанесено паралельні штрихи (борозни). У дифракційних решітках спектрометрів кожен міліметр поверхні припадає до 3600 штрихів (рис.16). Загальна довжина дифракційних решіток досягає 10-15 см. Різні довжини хвилі світла відбиваються від решітки під різними кутами і просторово розділяються. Розкладене у спектр випромінювання пропускають через тонкі щілини монохроматора, яка відбирають промені певної частоти із неперервного спектру. Кожна спектральна лінія реєструється детекторами (наприклад, фотоелектронними помножувачами).

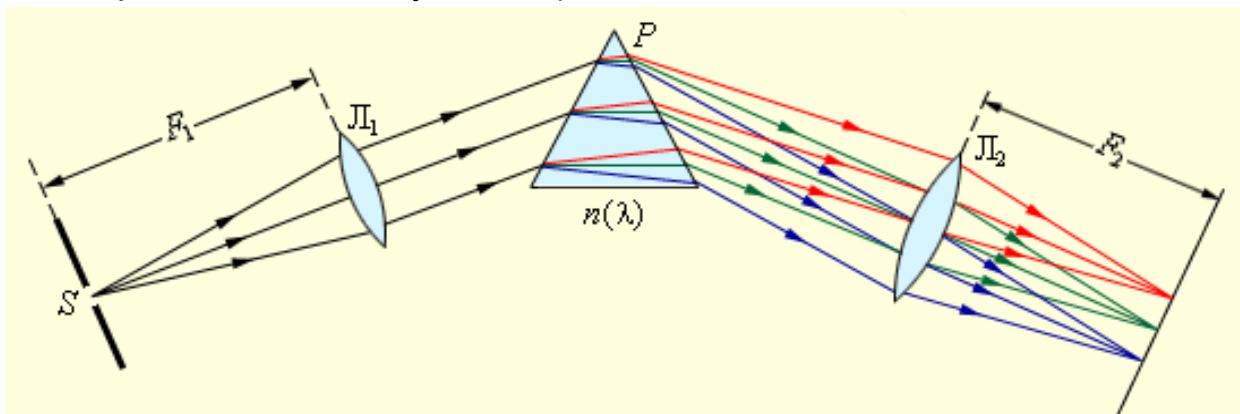


Рис. 15. Оптична схема спектрального приладу для атомного емісійного аналізу

Детектори вимірюють наявність, або відсутність випромінювання для кожного елемента на виділеній довжині хвилі та інтенсивність спектру для виконання якісного та кількісного аналізу вмісту хімічних елементів. При кількісному спектральному аналізі визначають вміст досліджуваної речовини за відносною або абсолютною інтенсивністю ліній або смуг у спектрах. Інтенсивність спектральної лінії пропорційна кількості випромінюючих атомів. Детектори перетворюють енергію ліній спектра випромінювання в електричний струм, сила якого є пропорційною до їх інтенсивності. Для ультрафіолетового і видимого випромінювання роль детектора виконують фотоелектричні помножувачі (рис.17). Катод трубки фотопомножувача покритий фоточутливим сцинтилюючим матеріалом (наприклад, хімічними з'єднаннями Cs_3Sb , K_2CsSb або Na_2KSb тощо), який виділяє фотоелектрон після попадання спектрального випромінювання. Далі цей фотоелектрон прискорюється при переходах через серії анодів із послідовно зростаючим позитивним потенціалом. При кожному переході електронний удар викликає вторинну електронну емісію, яка підсилює вхідний сигнал у $10^6 - 10^7$ разів. Результатом підсилення є вихідний електричний імпульс тривалістю близько 5 наносекунд з силою струму близько 1 мА.

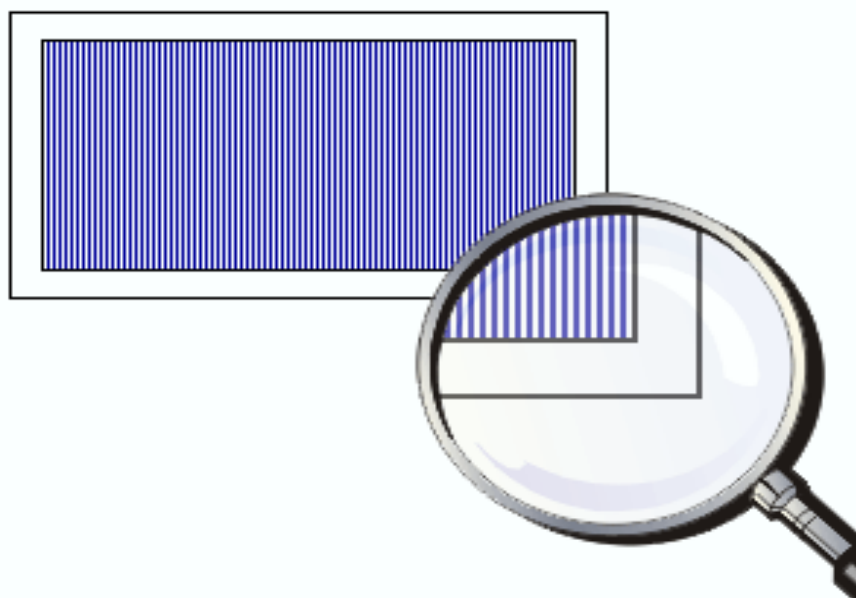


Рис.16. Дифракційна решітка

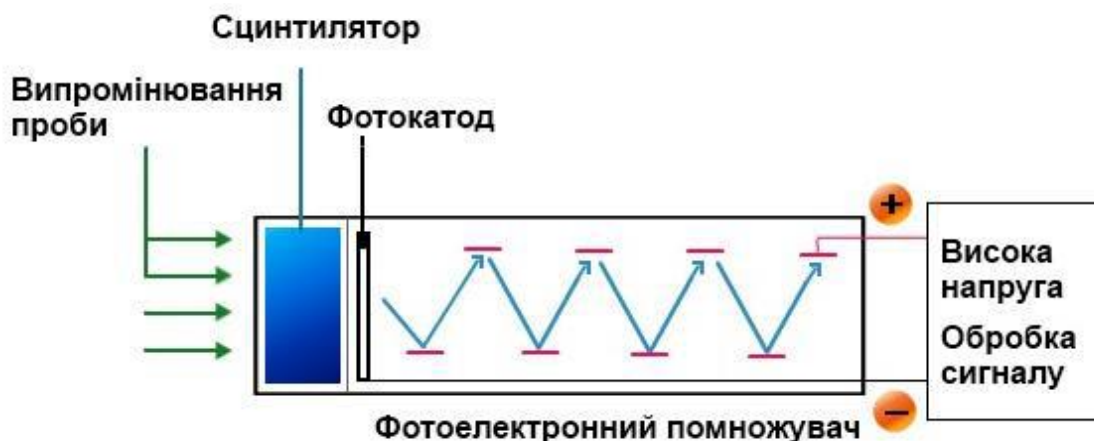


Рис. 17. Фотоелектронний помножувач

Виміряна інтенсивність світла для кожної довжини хвилі пропорційна концентрації хімічного елементу в зразку. Відповідний детектор вимірює інтенсивність, яка є унікальною для кожного елемента. Інтенсивність світла кожного діапазону довжин хвиль спектра випромінювання вимірюється відповідним детектором, який визначає елементний склад зразка. В одному спектрометрі встановлюють до 108 спектральних каналів з фотоелектронними помножувачами з розділювальною здатністю 3–4 пікселі. Конструкція багатоканального спектрометра поєднує монохроматор з рядом детекторів, які розташовані у вигляді напівкруглої матриці навколо монохроматора в положеннях, що відповідають довжинам хвиль для елементів, що аналізуються. Отримані фотоструми від кожного фотопомножувача передаються на блок реєстрації даних, який вимірює та аналізує отримані дані. Всі результати, що надійшли від спектральних каналів, обробляються персональним комп'ютером з відповідним програмним забезпеченням. Сучасні спектрометри забезпечені базами даних, що містять до 50000 найважливіших ліній різних елементів. Час від початку аналізу до відображення результату зазвичай становить від 3 до 30 секунд. Виведення результатів вимірювання зазвичай здійснюється на монітор персонального комп'ютера. Інтерфейс користувача забезпечує роботу з мінімальним втручанням оператора з чітким відображенням результатів, які можна роздрукувати або зберегти для подальшого використання.

Вимоги, що пред'являються до зразків для атомного оптико-емісійного аналізу:

1. Зразок, що досліджується, повинен бути твердим, не мати дефектів, таких як пористість, раковини, включення, тріщини тощо;

2. Зразок повинен мати хоча б одну достатньо велику плоску поверхню (30x30 мм);
3. Товщина зразка повинна знаходитися в межах від 2 мм до 50 мм.

Оптико - емісійні спектрометри застосовуються у аналітичних лабораторіях на промислових підприємствах як засіб ідентифікації та контролю продукції. Важливою перевагою атомного емісійного спектрального аналізу, порівняно з іншими хімічними і фізико-хімічними методами аналізу, є можливість експресного кількісного визначення значного числа хімічних елементів у широкому інтервалі концентрацій з прийнятною точністю при використанні малої маси проби. Метод не вимагає складної попередньої підготовки проб до аналізу.



Рис.18. Оптико - емісійний аналізатор Metavision 1008i виробництва компанії MetalPower

Емісійний спектральний аналіз відзначається високою чутливістю визначення, швидкістю проведення дослідження, об'єктивністю, універсальністю. Основні переваги оптико-емісійних спектрометрів та аналізаторів:

- серійні прилади дозволяють проводити аналіз малих і надмалих концентрацій більш ніж 35 елементів - у тому числі N, C, P, S, Mn, Al, Fe, Cu тощо;

- метод є найточнішим та найбільш поширеним на промислових підприємствах для аналізу металевих матеріалів.

Недоліки оптико-емісійних спектрометричних аналізаторів:

- прилади мають переважно стаціонарне виконання, що пов'язано з досить значними розмірами та вагою;

- потреба у використанні при експлуатації для продування робочої зони приладу аргону;

- за допомогою таких приладів ускладнено проведення ідентифікації невідомих металевих матеріалів, оскільки існує необхідність в наявності попередньої інформації про орієнтовний склад матеріалу;

- ціна приладів для проведення атомного емісійного спектрального аналізу є найвищою в групі спектрометричних аналізаторів;

- прилади чутливі до температурного режиму, зміна температури в приміщенні на 1-2 градуси веде до виникнення похибок вимірювання;

- неможливість проведення аналізу на великих за розмірами зразках;

- аналіз проводиться на поверхні, яка попередньо зачищена від оксидного шару.

З появою методів високоточного емісійного спектрального аналізу, археологи зосередили увагу на дослідження вмісту в матеріалі історичних артефактів певних рідкісних елементів, та порівнювати їх із природними концентраціями у сировинних матеріалах. Наприклад, під час корабельної аварії поблизу міста Хайфи (сучасний Ізраїль), на морському дні було знайдено численні олов'яні злитки з мінойськими символами. Встановлено, що злитки належать до бронзового віку та містять у своєму складі хімічний елемент кобальт. Щоб визначити походження олов'яних злитків, археологи стали проводити збір інформації про джерела олова з подібними слідами вмісту кобальту. Було встановлено, що найближчим родовищем олов'яних руд з відповідним вмістом кобальту є півострів Корнуолл (сучасна Англія).

Метод атомного емісійного спектрального аналізу має ряд обмежень застосування при елементному аналізі історичних артефактів. Існує необхідність використання проб з обмеженням розмірів. Так, іноді виникають проблеми розміщення у блоці збудження спектру габаритних та об'ємних артефактів. Оптико-емісійний аналіз є руйнівним, оскільки після проведення аналізу на ділянці зразка, де відбувалося горіння електричної дуги або діяла високотемпературна плазма, залишається пляма «пропалення» діаметром до 10 мм (рис.19). При проведенні аналізу такий дефект наносить значну шкоду зовнішньому вигляду історичного артефакту.



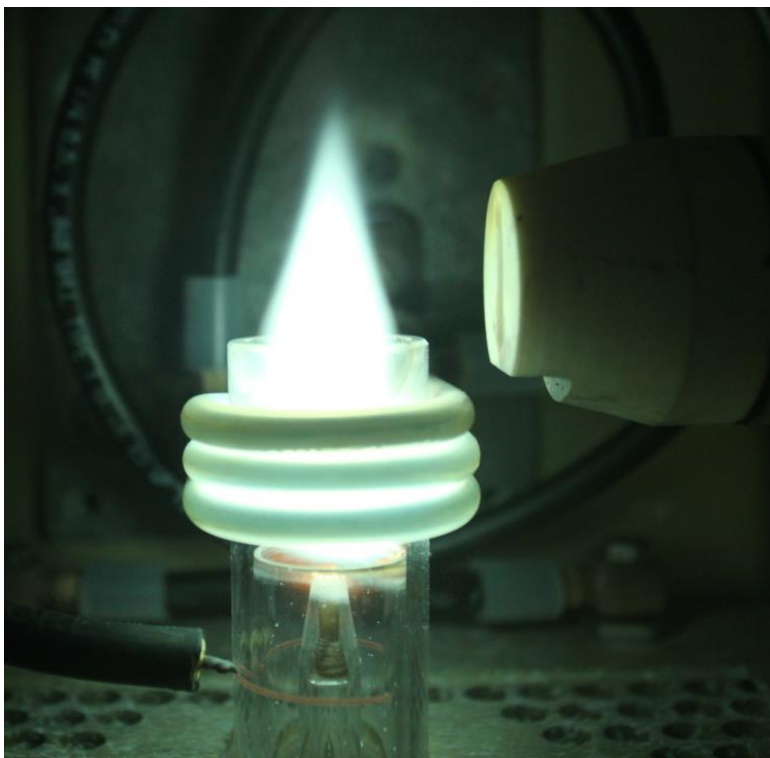
Рис.19. Плями «пропалення» на поверхні металевих проб після проведення атомного емісійного спектрального аналізу

У сучасних високоточних приладах атомно-емісійної спектроскопії широко використовують систему збудження з індуктивно - зв'язаною плазмою. Такі спектрометри мають у якості джерела збудження плазмовий факел, в якому підтримувати стабільна плазма аргону при температурах $8000-10000^{\circ}\text{C}$. Метод є деструктивним, оскільки перед проведенням аналізу зразок необхідно спочатку розчинити у відповідній суміші кислот. Вибір кислот, в яких розчиняють зразок, залежить від хімічного складу матеріалу, що досліджується. Зазвичай у якості реагенту використовують HNO_3 у поєднанні з HCl та/або HF .

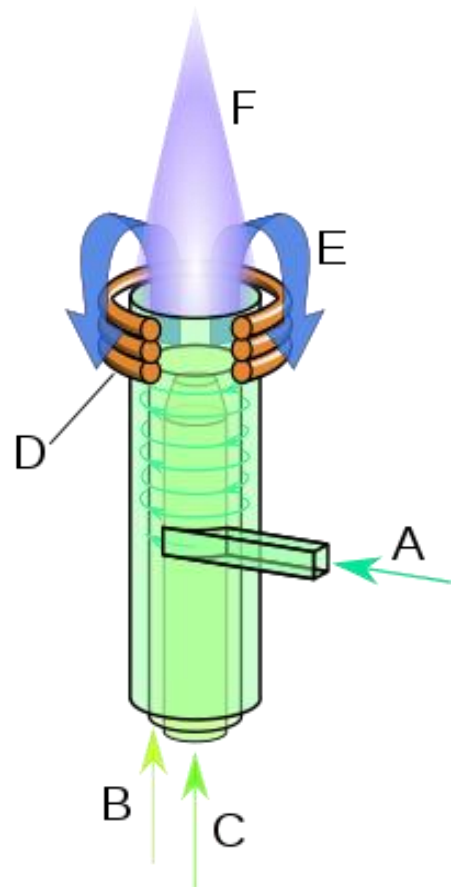
Водний розчин, який утворився при розчиненні досліджуємого зразка, поміщається в атомізатор спектрометра, де він перетворюється на аерозоль і впорскується в індуктивно зв'язану аргоніву плазму. В зоні високотемпературної плазми аерозоль миттєво втрачає вологу, твердий залишок випаровується, а наявні атоми іонізуються. Таким чином забезпечується кероване стабільне збудження атомів матеріалу, що аналізується.

Плазмовий пальник складається з трьох концентрично розміщених силікатних трубок. Зовні навколо силікатних трубок у верхній частині розміщено індукційну обмотку у формі мідного змійовика. Для запобігання розплавленню елементів плазмового пальника, які виготовлені з силікатних трубок з температурою плавлення близько 1700°C , застосовують спеціальну схему утворення

факела. Газоподібний аргон, який витрачається на утворення плазми, подається вертикально через центральну трубку, однак його більший об'єм входить між двома зовнішніми силікатними трубками по дотичній і обертається по спіралі між зовнішнім корпусом, діючи як охолоджувач і відводячи плазму від камери трубки тороїдальним потоком газу. Зовнішній потік аргону охолоджує плазму, середній виконує роль джерела плазми – іонів і молекул аргону та електронів. З внутрішнім потоком аргону надходить досліджуваний розпилений розчин. Джерелом плазмоутворення є іскровий розряд, який стабілізується високочастотним електромагнітним полем, яке створює індукційна катушка у верхній частині пальника (рис.20).



а



б

Рис.20. Плазмовий факел в оптико-емісійному спектрометрі з індуктивно - зв'язаною плазмою (а). Конструкція плазмового пальника з індуктивним зв'язком (б): А - тангенціальний потік охолоджуючого газу до зовнішньої кварцової трубки; В - потік розрядного газу (зазвичай Ar); С - потік газу - носія плазми, подача матеріалу, що аналізується, в розпиленому стані; D - індукційна катушка, яка створює сильне магнітне поле всередині пальника; Е- вектори сили магнітного поля; F- утворена плазма.

Проходячи через аргон, іскра іонізує частину газу, що дозволяє йому сприймати нагрівальну дію електромагнітного поля і забезпечувати самопідтримування утворення плазми. Утворені при іонізації високоенергетичні електрони стикаються з іншими атомами аргону, відриваючи ще більше електронів. Ця іонізація газу аргону продовжується за механізмом ланцюгової реакції, утворюючи так званий індуктивно - зв'язаний плазмовий розряд. Високочастотне електромагнітне поле, яке створюється при пропусканні змінного струму із частотою 27 МГц через водоохолоджувані мідні котушки, забезпечує потужну підтримку розігріву плазми.

Під дією високотемпературної плазми всі сполуки матеріалу, що аналізується, дисоціюють і перебувають у збудженому стані. Висока температура плазми забезпечує повний розпад хімічних сполук і перешкоджає утворенню інших баластних сполук, наприклад оксидів, таким чином практично усуваються матричні ефекти. Це забезпечує потужне емісійне випромінювання характерних ліній у видимій та ультрафіолетовій областях спектру. Для аналізу використовують спектр випромінювання від верхньої частини плазмового факелу. Недоліками методу є необхідність переведення проб у розчин та висока вартість обладнання. До недоліків методу атомізації проб індуктивно - зв'язаною плазмою відносять необхідність переведення проб у розчин та висока вартість обладнання.

2.2.2.Метод лазерно - індукованої спектроскопії пробою

Інтенсивні лазерні імпульси можуть випаровувати та іонізувати матеріали, викликаючи ефект індукованого лазером пробою. Світлове випромінювання, що виходить із випареного матеріалу, можна проаналізувати за допомогою спектрометричного аналізатора. Для цього виду спектроскопічного методу довжина хвилі лазерних імпульсів не є особливо важливою, оскільки лазерне світло використовується лише для підведення концентрованої енергії.

Вже понад 30 років в промисловості для вимірювання концентрацій елементів в металевих матеріалах застосовується метод лазерно - індукованої спектроскопії пробою (Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Laser Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS). Лазерно - індукована спектроскопія – це різновид атомно-емісійної спектроскопії, яка використовує високоенергетичний тонкий лазерний промінь як джерело енергії для випаровування крихітної ділянки

досліджуваного зразка і створення слабоіонізованої плазми на поверхні артефакту. У технології лазерно - індукованої спектроскопії джерелом створення плазми є потужний промінь твердотільного імпульсного Nd:YAG-лазера. В якості активного середовища такого лазера використовують алюмо - ітрієвий гранат ($Y_3Al_5O_{12}$), який легувано іонами неодиму (Nd). Генерація лазерного променя діаметром до 50 мкм відбувається на довжині хвилі 1064 нм (інфрачервоне світло). Тривалість імпульсу складає від 5 до 20 наносекунд, з частотою повторення одиничних імпульсів понад 10 Гц і максимальною енергією імпульсу 850 мДж. Промінь лазера, який фокусується на поверхню речовини, що аналізується, викликає утворення локалізованої області з температурою вище межі утворення плазми. Розмір плями в складає близько 200 мкм. При цьому відбувається мікрровибух із утворенням кратера на поверхні зразка і плазми, що світиться, разом з твердими і рідкими частками, що розлітаються. Відбувається швидке поглинання енергії випромінювання, нагрівання та вибухоподібне випаровування речовини з поверхні матеріалу, що проходить аналіз. Інтенсивність лазерного імпульсу забезпечує виникнення сублімації, випаровування та утворення плазми високої щільності. Цей ефект досягають за рахунок поєднання високої інтенсивності лазерного випромінювання з фокусуванням променя кварцовою лінзою. Імпульс сфокусованого лазерного випромінювання викликає локальний розігрів поверхні зразка до температур понад 10000 °C і призводить до випаровування матеріалу і генерації у мікроскопічному об'ємі світловипромінюючої плазми, що складається з атомів та іонів матеріалу, що досліджується (рис.21). Процес ерозії та винесення речовини з поверхні твердого тіла під впливом потоку теплової енергії носить назву абляція (від лат. *ablatio* - відняття). Для захисту від окислення навколо високотемпературної зони створюють штучну захисну атмосферу з аргону, що забезпечує підвищення точності вимірювання. Внаслідок випромінювання та розширення плазмового шлейфу після завершення короткочасного лазерного імпульсу енергія плазми розсіюється і її температура швидко знижується. В процесі охолодження збуджені атоми хімічних елементів, які присутні в мікроскопічному об'ємі плазми, випромінюють характерні спектральні лінії. Електрони, які розподілені у іонах та атомах плазми молекули на різних рівнях, переходять з рівня з високою енергією на нижчий рівень меншою енергією, утворюючи випромінювання з характерним лінійчатим спектром.

Вимірювання спектру випромінення проводиться із затримкою на 1 наносекунду після завершення дії лазерного імпульсу. Кожен хімічний елемент проявляє ряд унікальних за довжиною хвилі спектральних піків. Оптичне випромінювання мікроплазми містить комплекс спектральних ліній усіх хімічних елементів, які присутні у матеріалі зразка.

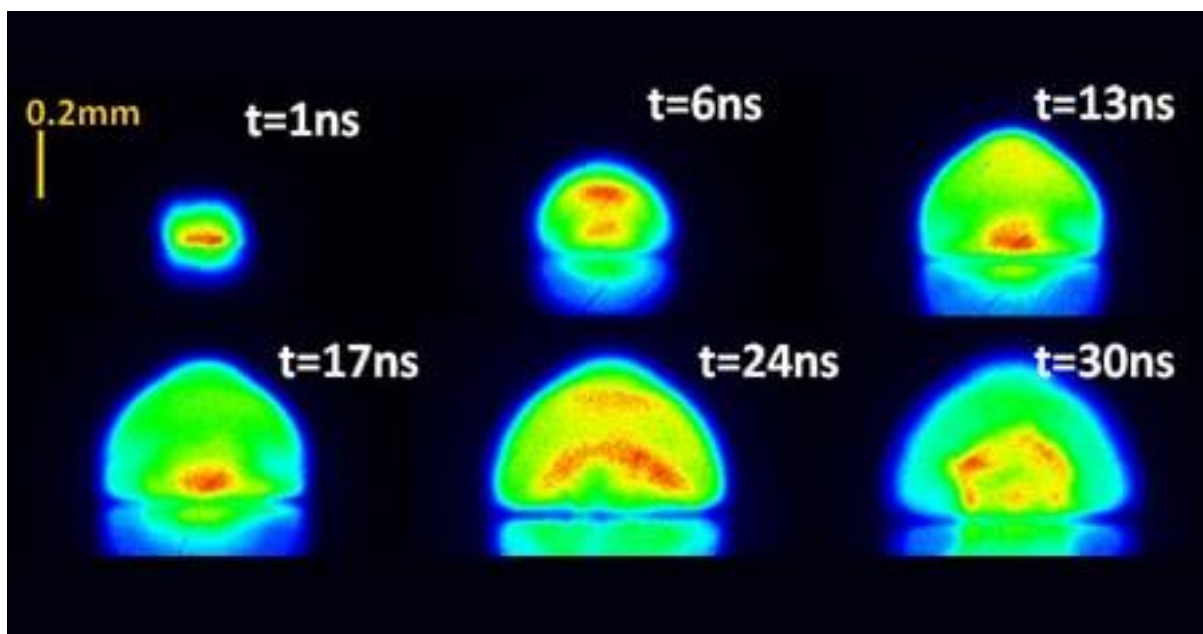


Рис.21. Послідовність виникнення високотемпературної плазми над поверхнею зразка та її швидке розширення у навколишнє середовище в процесі лазерної абляції

Спектральний аналіз випромінення утвореної плазми за допомогою спектрометра високої роздільної здатності дозволяє визначити атомний склад зразка. Сфокусоване випромінення утвореної плазми передається через оптичне волокно на монохроматор, де розкладається на окремі спектральні лінії, які піддаються багатоканальному детектуванню з реєстрацією сигналу.

Спектри емісійної лазерно - індукованої спектроскопії складаються з сотень ліній. Усі лінії отриманого спектру автоматично аналізуються за допомогою інтегрованої бази даних атомних спектрів і якісно відносяться до відповідних елементів. Пікова інтенсивність ліній спектру пов'язана з концентрацією хімічних елементів в матеріалі, що аналізується. За допомогою цього підходу зі спектру лазерно - іскрової емісійної спектроскопії можна отримати напівкількісну інформацію, що відображає орієнтовні концентрації певних елементів. Точний

кількісний аналіз вимагає використання калібрування за допомогою еталонних зразків.

Емісійний спектроскоп лазерно - індукованого пробою містить наступні основні елементи (рис.22):

- наносекундний імпульсний лазер;
- кварцова лінза для фокусування лазерного променя;
- оптоволоконний збирач випромінювання плазми;
- спектрограф для проведення дисперсійного розподілу плазмового випромінювання;
- багатоканальна система детектування інтенсивності сигналу на основі діодної матриці.

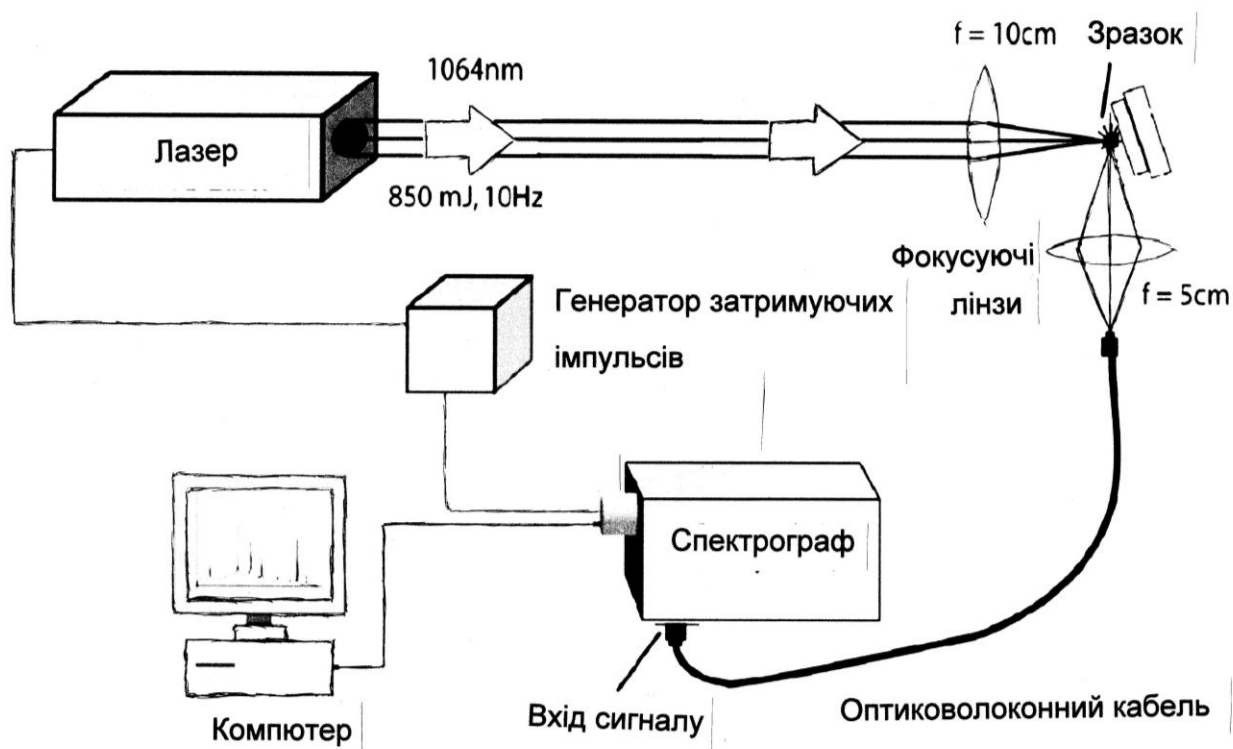


Рис. 22.Схема приладу лазерно - індукованої спектроскопії пробою

Аналіз емісійним спектрометром лазерно - індукованого пробою включає наступні етапи:

- спрямування лазерного імпульсу на поверхню зразка;
- поверхня матеріалу, що аналізується, розігрівається, випаровується і утворюється мікрооб'єм плазми, який розширюється і випромінює світло;
- світло, що випромінюється, передається через волоконну оптику до спектрометра;

- розділення світла на складові за довжиною хвилі у монохроматорі з дифракційною решіткою;
- передача на детектор ліній, які утворюють спектр і створення комплексу спектральних даних;
- проведення аналізу центральним процесором спектральних даних та цільове визначення концентрації кожного хімічного елемента.

Використання лазерного джерела збудження стало ключем до мініатюризації технології спектрального аналізу складу матеріалів. Мініатюризація комп'ютерної техніки, джерел збудження та детекторів зробила можливим появу ручних аналізаторів, в основу роботи яких покладено явище лазерно - індукованого пробою. Для генерації електричної іскри при проведенні атомного оптико-емісійного аналізу виникає потреба у використанні значної кількості енергії. Лазер є енергоефективним джерелом енергії, для живлення якого достатньо запасу енергії, який накопичено в акумуляторній батареї, набагато меншими також є витрати захисного газу аргону. Розмір плями, яка утворюється під дією лазерного променя, також є набагато меншою, ніж місце плями «пропалення» при атомно-емісійній спектроскопії. Емісійні спектрометри лазерно – індукованого пробою є компактними, останні моделі надходять на ринок у вигляді портативних переносних пристроїв вагою близько 2 кг (рис.23). Прилади адаптуються до різноманітних середовищ, від польових випробувань до виробничих цехів і лабораторних умов. При роботі такий спектрометр забезпечує лазерне очищення поверхні від окисних шарів. Аналізатор забезпечує аналіз тонких зразків без загрози прогорання і впливу на результат вимірювання складу підкладки. Незважаючи на високі температури, які виникають у мікрооб'ємах плазми, зразок не стає занадто гарячим на дотик під час аналізу, тому його можна безпечно тримати рукою під час вимірювання. Спектроскопи лазерно - індукованого пробою є достатньо міцними, оскільки детектор зазвичай захищений твердим сапфіровим склом, що дозволяє безпечно вимірювати такі гострі предмети, як стружки та абразивні порошки.

Метод спектроскопії лазерно - індукованого пробою має ряд переваг, які роблять доцільним його використання аналізі історичних артефактів та творів мистецтва. У процесі розігріву (абляції) лазерний промінь залишає за собою на поверхні зразка кратер, звідки випарувався матеріал, що аналізується. Однак, кількість матеріалу, яка випаровується при типовому режимі вимірювання є мінімальною - близько 20–200 нанограм для кратера з глибиною 1–10 мкм і шириною

100 – 400 мкм, і пошкодження поверхні зразка практично непомітні неозброєним оком (рис.24). Діаметр кратера на місці лазерного випаровування залежить від довжини хвилі лазера, потужності, властивостей матеріалу, що аналізується, та того, наскільки ефективно лазерний промінь взаємодіє з цим матеріалом. Таким чином, метод спектроскопії лазерно - індукованого пробую можна розглядати як практично неруйнівну аналітичну методику.



Рис.23. Проведення аналізу хімічного складу матеріалу портативним емісійним спектроскопом лазерно - індукованого пробую

Застосування цього методу не вимагає виготовлення спеціальних зразків з об'єктів, що досліджуються. Аналіз можна проводити в польових умовах, оскільки існує необхідність створення лише оптичного контакту з матеріалом проби. Відсутність потреби у спеціальній підготовці проб забезпечує високу швидкість проведення аналізу. Крім того, ця методика дозволяє отримувати інформацію про зміну хімічного складу матеріалу на різній глибині від поверхні, у випадку коли аналізують спектри від послідовних лазерних імпульсів, спрямованих в одну і ту саму точку.

При аналізі зразків зі значною неоднорідністю внутрішньої будови (наприклад, кам'яні матеріали, кераміка) зібрані крихкі зразки спочатку подрібнюють до порошкоподібного стану, шляхом подрібнення у ступці. Потім порошок просіюють і перемішують, що робить зразок

більш однорідним. За допомогою ручного преса з порошку виготовляють невеликі гранули, які піддаються дослідженню.

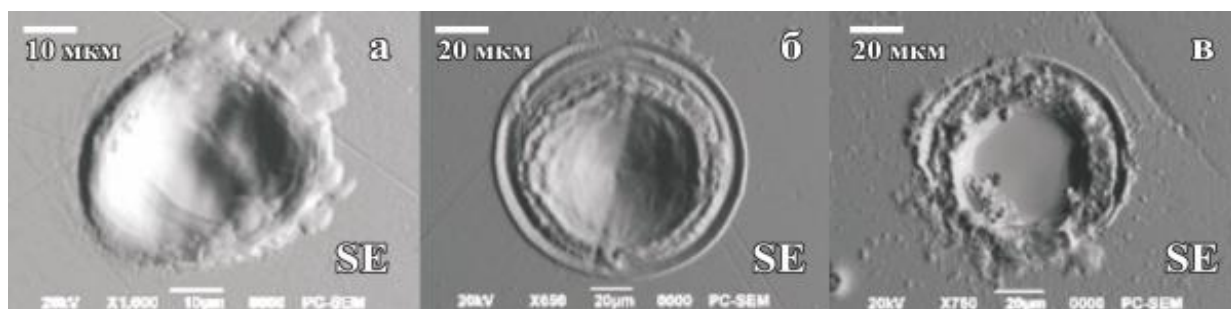


Рис.24. Типові кратери, отримані при лазерній абляції мінералу галеніт при різній потужності лазера, мДж: 0,09 (а), 0,9 (б) та 0,45 (в) (частота повторення імпульсів 5 Гц (а, б) та 20 Гц (в)), 10 імпульсів. Дані отримані методом растрової електронної мікроскопії

Метод спектроскопії лазерно - індукованого пробою має певні обмеження у застосуванні. По-перше, існують помітні варіації інтенсивності лазерного випромінювання між окремими вимірюваннями, головним чином через те, що ефективність взаємодії лазерних імпульсів з поверхнею на різних ділянках може мати відмінності. Цей недолік долається шляхом усереднення результатів кількох спектральних вимірювань одного матеріалу. Спектри, отримані одним приладом лазерно - іскрової емісійної спектроскопії, є унікальними для цього приладу, і той самий зразок, проаналізований на іншому подібному приладі, буде дещо іншим.

Метод спектроскопії лазерно - індукованого пробою успішно застосовується для аналізу широкого діапазону видів зразків, включаючи метали, напівпровідники, скло, біологічні тканини, ізолятори, пластмаси, ґрунти, рослини, ґрунти, тонкі фарбові покриття та електронні матеріали. Цей метод хімічного аналізу дозволяє з високою швидкістю визначати вміст таких хімічних елементів, як Li, C, Be, Mg, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Sn, Sb, W, Pb тощо. Даний метод на відміну від атомної оптико-емісійної спектроскопії спрощує проведення хімічного аналізу струмнепровідних неорганічних та органічних матеріалів, зокрема кераміки. Метод спектроскопії лазерно - індукованого пробою можливо застосовувати для проведення кількісного хімічного аналізу практично усіх типів матеріалів - кераміки, мармура, кісток, металів.

Наявна інформація про використання цього методу для аналізу унікальних зразків, таких як рідкісні римські монети. У сфері образотворчого мистецтва метод лазерно - іскрової емісійної спектроскопії дає можливість визначати елементи, що входять до складу пігментів фарб (рис.25).

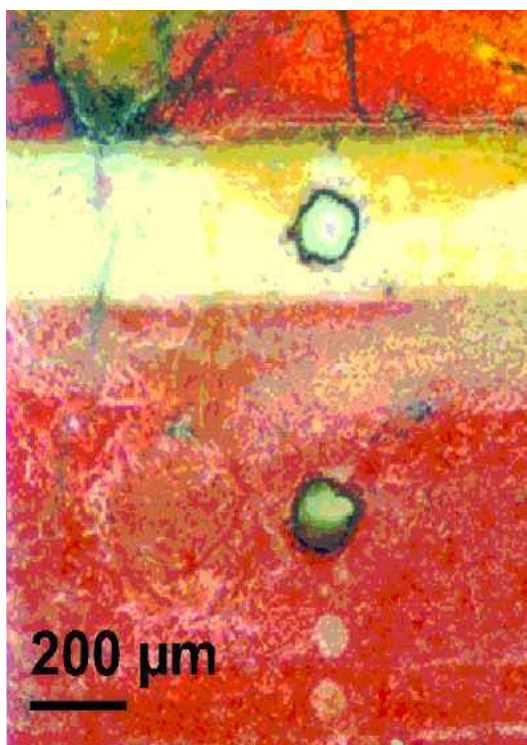


Рис. 25. Кратери, утворені після зйомки спектрів лазерно - індукованого пробою білої та червоної фарби на візантійській іконі, опромінених при 3 мДж/імпульс. Діаметр кратера знаходиться в межах до 210-240 мкм після великої кількості лазерних імпульсів, що подавалися в кожну точку. На дні кратера видно білий шар ґрунту.

З кожним кольором фарби на картині пов'язаний певний комплекс спектральних піків. Точне фокусування лазерного променя є важливою особливістю методу лазерно - іскрової емісійної спектроскопії не тільки тому, що воно призводить до мінімізації пошкодження поверхні, але й тому, що воно забезпечує просторову роздільну здатність. Це дозволяє розрізняти сусідні елементи та аналізувати дуже тонкі лінії фарби шириною до 100 мкм. Крім того, особливістю методу лазерно - іскрової емісійної спектроскопії є можливість виконувати глибокий профільний аналіз.

З'ясування будови і складу послідовних нанесених фарбових шарів структури є важливим для встановлення використаної техніки

малювання. Такий аналіз складу пігментів дозволяє проводити датування та підтвердження автентичності фресок чи картин. У науковій літературі приведено ряд прикладів використання спектроскопії лазерно - індукованого пробою для аналізу пігментів у станкових картинах, іконах та поліхромії на дереві, що демонструє перспективи методики стати корисним аналітичним інструментом у мистецтві та археології. Важливими є результати дослідження у печерах настінних малюнків періоду неоліту.

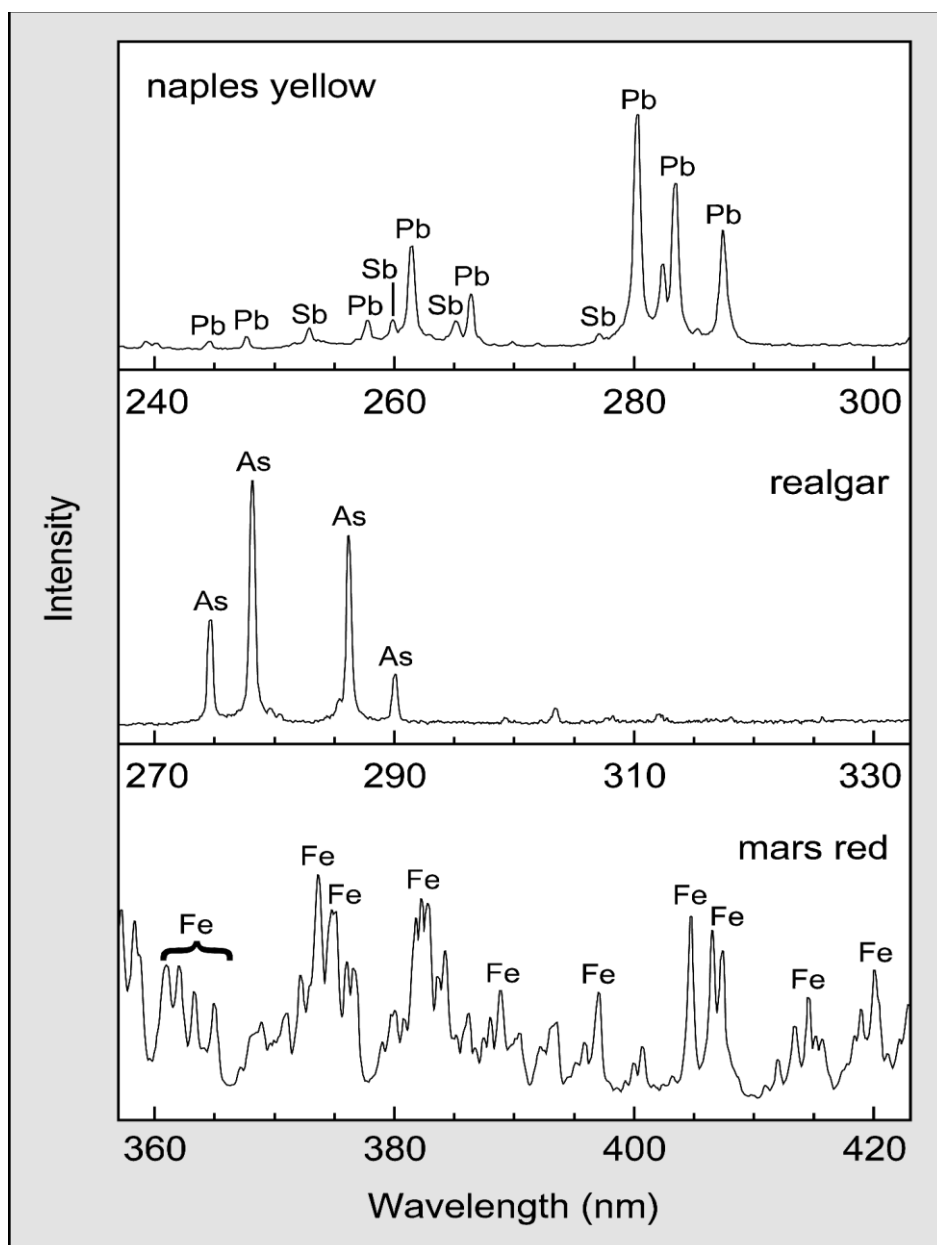


Рис. 26. Приклади спектрів, які отримані при проведенні лазерно - індукованого пробою чистих пігментів картин: неапольський жовтий ($Pb_2Sb_2O_7$, реальгар оранжево-червоний (As_2S_2), марсовий червоний (Fe_2O_3).

2.2.3. Спектроскопія комбінаційного розсіювання

Електромагнітне випромінювання при взаємодії з матеріалом, що проходить аналіз, може відбиватися, поглинатися, пропускатися наскрізь або розсіюватися (рис.27). При дії монохромного світлового променя на поверхню об'єкта, що досліджується, більша частина світла пружно розсіюється, тобто світло змінює свій напрямок, але не змінює довжину хвилі (колір). При цьому більшість фотонів розсіюється з тією ж енергією, що і фотони, які падають на поверхню матеріалу. Невелика частина падаючого світла (приблизно один фотон з 10 мільйонів) при розсіюванні змінює не лише свій напрямок, але й довжину хвилі. Цей процес взаємодії, відомий як ефект комбінаційного розсіювання світла, полягає в непружному розсіюванні монохромного оптичного випромінювання на молекулах речовини, і супроводжується появою нових спектральних ліній, які були відсутні у спектрі первинного (збуджуючого) випромінювання.

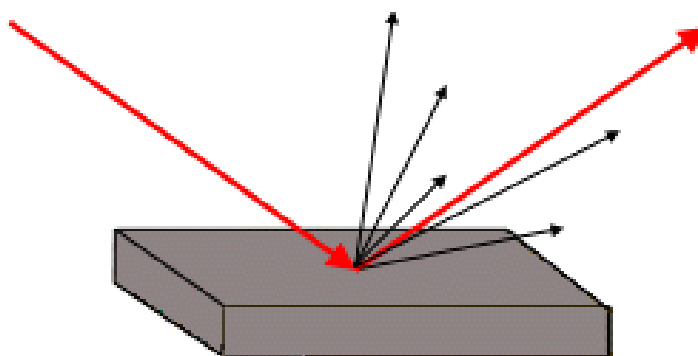


Рис.27. Схема утворення комбінаційного розсіювання: червона стрілка – відбите світло, сині стрілки – світло, яке утворює раманівський спектр

Енергія від фотонів, які падають на поверхню матеріалу, що аналізується, передається молекулам матеріалу, що приводить до зміни внутрішнього енергетичного стану цих молекул. Число і розміщення нових ліній визначається хімічним складом і молекулярною будовою речовини. Даний ефект названо на честь індійського фізика Венката Рамана, який у 1928 році помітив, що:

- невелика кількість світлових променів розсіюється на довжинах хвиль, відмінних від довжин хвиль падаючого випромінювання;

- різниця у довжинах хвиль падаючого і розсіяного випромінювання є залежною від складу і будови матеріалу, поверхня якого здійснює розсіювання.

Раманівська спектроскопія базується на відображенні змін поляризованості молекулярних зв'язків. При взаємодії світла з молекулою може відбуватися деформація її електронної хмари, яка називається зміною поляризованості. При певних змінах в поляризованості молекулярних зв'язків, виникають додаткові раманівські спектральні смуги. Наприклад, зміни в поляризованості при взаємодії з фотонами відбуваються в молекулах, що мають гомоядерні зв'язки: вуглець - вуглець, сірка - сірка або азот - азот. Лінії Рамана з'являються попарно. Домінуючі лінії мають нижчу частоту (більшу довжину хвилі), ніж вихідне випромінювання, тоді як слабші лінії, які часто не визначають, мають вищу частоту (коротшу довжину хвилі). Раманівська спектроскопія заснована на вимірі змін у довжинах хвиль. Кожна речовина має свій унікальний раманівський спектр, який може використовуватися для її ідентифікації. Раманівські зміщення довжини хвилі не залежать від довжини хвилі падаючого променя, а визначаються лише природою матеріалу, що досліджується. У спектрі розсіяного випромінювання крім лінії із частотою ν_0 , що відповідає стабільній частоті випромінювання лазера, з'являється ряд додаткових ліній-супутників, розташованих симетрично щодо центральної лінії, частота якої збігається із частотою ν_0 падаючого випромінювання (рис. 28). Лінії із частотами $\nu > \nu_0$ називаються фіолетовими супутниками, а лінії із частотами $\nu < \nu_0$ - червоними. Інтенсивність червоних супутників є завжди значно більшою від інтенсивності фіолетових.

Число і розміщення нових ліній визначається хімічним складом і молекулярною будовою речовини. Ідентифікація матеріалів за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання базується на порівнянні унікального спектра раманівського розсіювання невідомої речовини зі спектральною бібліотекою еталонних матеріалів.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання дозволяє ідентифікувати матеріали за їх молекулярною будовою. При проведенні спектроскопії комбінаційного розсіювання лазерний промінь з довжиною хвилі в інфрачервоному діапазоні спрямовується на поверхню артефакту. Традиційно використовують гелій - кадмієві лазери з довжиною хвилі $\lambda = 441,6$ нанометрів. Використовуються

лише лазери безперервної дії, оскільки імпульсні лазери можуть легко пошкодити зразок. Комбінаційне розсіювання виникає, коли фотон взаємодіє з функціональними групами молекул матеріалу, що досліджується, та зміщується по довжині хвилі відносно монохромної довжини хвилі лазерного випромінювання. Найчастіше спектр суміші являє собою суму спектрів всіх її компонентів.

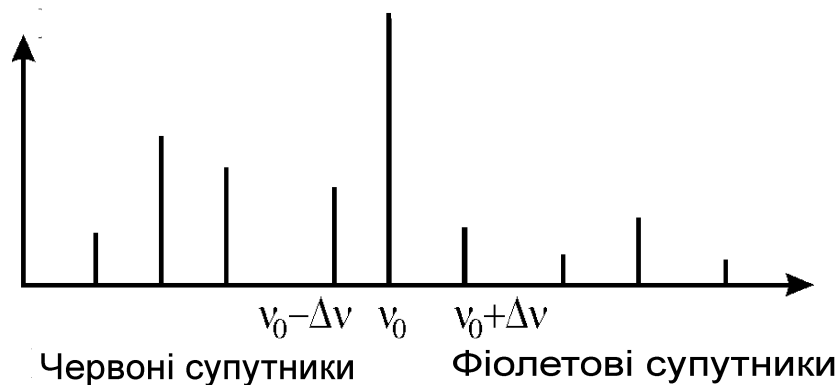


Рис. 28. Спектр комбінаційного розсіювання

Рамановський спектрометричний аналізатор повинен забезпечувати спрямування і фокусування світла монохроматичного джерела на поверхню артефакту, збирання розсіяного світла і подальше спрямування його у спектрометр. Конструкція раманівського спектрометра містить оптичну систему, яка спрямовує та фокусує падаючий лазерний промінь на поверхню зразка і збирає слабе непружне випромінювання для направлення до спектрометра. Пружно розсіяна частина випромінювання спрямовується на призму або дифракційну решітку спектрометра, яка проводить його розділення на складові спектра. Світло з різними довжинами хвилі та інтенсивністю аналізується детекторами, які утворюють електричні сигнали, що передаються на комп'ютер для опрацювання.

Конструкція раманівських спектрометрів містить наступні основні елементи (рис.29):

- потужне лазерне джерело монохроматичного випромінювання;
- систему освітлення зразка, збирання та фокусування променів;
- призму або дифракційну решітку для інтерференційного розкладання розсіяного випромінювання у спектр;
- спектрофотометр, який включає системи детектування та цифрового аналізу випромінювання.

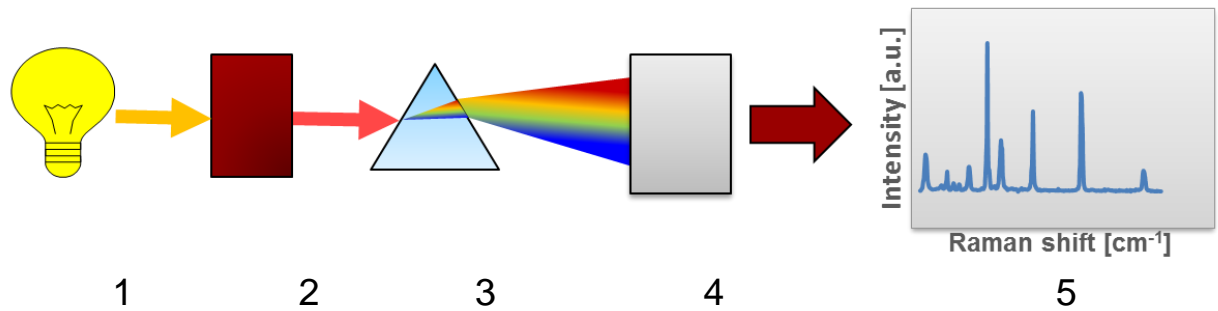


Рис.29. Схема раманівського спектрометра 1 - джерело світла; 2 – досліджуємий зразок; 3 - дисперсійний елемент (призма); 4 – детектор комбінаційного розсіювання; 5 – раманівський спектр



Рис.30. Раманівський спектрометр моделі RM5 Edinburgh Instruments

Розробка сучасних потужних компактних лазерів створила умови для широкого використання раманівських спектроскопів для аналізу широкого ряду матеріалів - від пластмас до дорогоцінних ювелірних каменів. При поєднанні раманівських спектрометрів з мікроскопами вдається аналізувати спектри від невеликих ділянок на поверхні

зразків. Аналіз зразків методом раманівської спектроскопії є безконтактним і неруйнівним.

Одна з найбільших переваг раманівської спектроскопії у порівнянні з іншими аналітичними технологіями полягає у простоті відбору зразків та відсутності пробопідготовки. Скло, поліетиленова плівка і вода мають дуже слабе раманівське розсіювання, що дозволяє проводити дослідження матеріалу безпосередньо через шар упаковки. Зразки можна аналізувати безпосередньо у скляній пляшці чи пластиковому пакеті, не відкриваючи упаковку та без ризику забруднення. Атмосферна вологість не впливає на результати аналізу, відповідно, відсутня необхідність подавати в робочу зону спектрометра інертні гази. Оскільки при використанні методу раманівської спектроскопії аналізу піддається поверхневий шару історичного артефакту, скляні зразки попередньо інтенсивно очищають в ультразвуковій ванні водою, щоб видалити залишки поверхневого ґрунту та піску, а потім їх ретельно висушують.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання, завдяки своїй універсальності, використовувалася для широкого спектру досліджень історичних артефактів, а також творів мистецтва. Прикладом може бути використання раманівської спектроскопії для ідентифікації дорогоцінних каменів, які використовувалися для прикрашування середньовічних реліквій. Раманівські спектроскопічні дослідження були успішно застосовані для класифікації скляних прикрас з археологічних розкопок, дослідження штучних стекол для визначення складу пігментів скла для вітражів та смальти мозаїки середньовікових католицьких соборів.

Дослідження пігментів фарб за допомогою раманівської спектроскопії є одним із поширених дослідницьких напрямків аналізу творів мистецтва. Ідентифікація пігментів у шарах фарби на картинах може надати інформацію про дату виготовлення артефакту, бути корисною для викриття підробок або допомогти у прийнятті рішень щодо плану майбутніх реставраційних робіт. Раманівську спектроскопію успішно застосовували для дослідження корозійних шарів на поверхні металевих матеріалів. Однак цей метод є не можливо використовувати для аналізу металів та сплавів, оскільки вони не мають молекулярної будови. Недоліком методу є слабка інтенсивність сигналу комбінаційного розсіювання, яка становить близько 10^{-10} - 10^{-12} від інтенсивності падаючого випромінювання.

2.2.4. Атомно-адсорбційний аналіз

Спектральний аналіз хімічного складу матеріалів історичних артефактів можна проводити не лише за спектрами випромінення, а й за спектрами поглинання. Лінійчатий спектр поглинання утворюють гази і пари, коли через них пропускається промінь від потужного джерела світла з довжиною хвиль, що створює суцільний (безперервний) спектр у діапазоні 190-850 нанометрів.

Атомно-абсорбційна спектроскопія (AAS - atomic absorption spectrometry) ґрунтується на вимірюванні поглинальної здатності незбудженими атомами хімічного елемента характеристичного випромінювання. Фізичною основою атомно-абсорбційної спектроскопії є явище поглинання атомами фотонів при певних резонансних частотах випромінювання, яке проходить через газову фазу аналізованого складу. Якщо на незбуджені атоми спрямувати випромінювання з частотою, рівною частоті резонансного переходу, фотони зі світлового потоку будуть поглинатися атомами й інтенсивність випромінювання буде зменшуватися. Кожен елемент має свою унікальну електронну структуру. Тому поглинене випромінювання з визначеними довжинами хвиль є унікальною властивістю кожного окремого хімічного елемента.

Атомні спектри поглинання містять невелику кількість ліній і є винятково простими (рис.31). Спектр поглинання є безперервним спектром, переріганим темними лініями, які знаходяться в тих самих місцях, де повинні бути розташовані яскраві лінії спектру випромінення, які властиві даному виду атомів. Це зумовлює малу ймовірність збігу положень і накладення спектральних ліній різних елементів і, отже, не виникають перешкоди для розділення спектральних ліній. Число атомів у збудженому стані не перевищує 1-2% від загального числа атомів аналізованого хімічного елемента у пробі, тому аналітичний сигнал слабо піддається впливу випадкових коливань при проведенні атомно-абсорбційного аналізу.

Як і в методі атомно-емісійної спектроскопії, в методі атомно-абсорбційної спектроскопії потрібна попередня атомізація проби. Перед аналізом досліджуваний твердий матеріал переводиться у рідкий розчин, що досягається розчиненням у суміші концентрованої соляної та азотної кислот зі стандартною концентрацією складових. Розчинений матеріал, що аналізується, у рідкому стані капілярно подається в зону з полум'ям абсорбційного спектрометра, де від

дисоціює за рахунок переходу з молекулярної в атомну (елементну) форму. Через шар утворених атомних парів від джерела збудження пропускають випромінювання, яке після фокусування попадає на монохроматор .

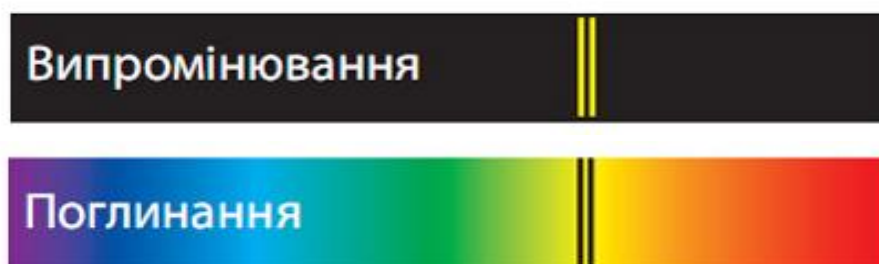


Рис.31. Спектр випромінювання та спектр поглинання речовини, що аналізується

Кількість енергії поглинання пропорційно зростає зі зростанням кількості атомів досліджуваної речовини на шляху до детектора оптичного випромінювання. Ступінь потемніння ліній є прямо пропорційним концентрації відповідних атомів в досліджуваній речовині. Порівнюючи інтенсивність світла до і після його проходження крізь полум'я, проводять розрахунок концентрації атомів аналізованого елемента в полум'ї, і, відповідно, у розчині.

Спектрометр для проведення атомно-абсорбційного аналізу складається з наступних основних частин:

1) лампа, яка є джерелом світла, для випромінювання якого характерним є співпадіння з вузькою спектральною лінією досліджуваного зразка. Найпоширенішим джерелом монохроматичного світла є лампа з порожнистим катодом, яка має вольфрамовий анод і циліндричний чашоподібний катод, покритий хімічним елементом, що аналізується. Лампа є герметичною і заповнюється аргоном низького тиску. Потенціал на електродах лампи іонізує частину газу-наповнювача, при силі струму 5–10 мА між електродами. Ударяння заряджених частинок газу об катод розпорошує частину катодного матеріалу, який утворює атомну хмару в чашці. Оскільки деякі з цих атомів перебувають у збудженому стані, вони створюють випромінювання з довжиною хвилі, характерною для катодного матеріалу. Випромінювання виходить із лампи та фокусується в напрямку полум'я (рис.32). Зазвичай атомно-абсорбційні спектрометри мають кілька різних ламп для різних елементів, які поєднані у лампову карусель. В сучасних спектрометрах для

проведення атомно-абсорбційного аналізу часто використовуваним методом є лазерна абсорбційна спектроскопія, де регульований вузьколінійний лазер (часто одночастотний лазер) налаштовується в певному діапазоні довжин хвиль,

Більш ефективним у якості джерела світла є використання лазера, який може перелаштовуватися за довжиною хвилі.

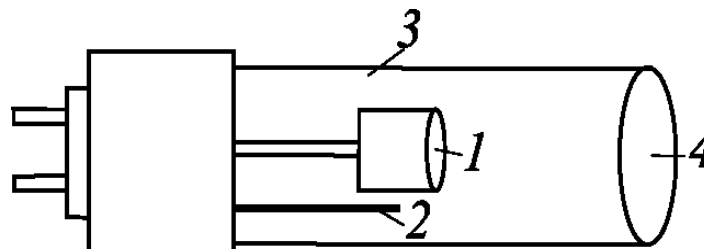


Рис.32. Схема лампи з порожнистим катодом:

1 - циліндричний катод; 2 - вольфрамовий анод; 3 - корпус лампи; 4 – вікно

2) атомізатор, який призначений для переведення досліджуваної речовини з конденсованого в газоподібний стан для створення поглинаючого шару атомних випаровувань. Електрони атомів в атомізаторі переходять на більш високі орбіталі у збуджений стан, поглинаючи певну кількість енергії випромінювання відповідної довжини хвилі. Полум'яні розпилувачі вводять аерозоль у полум'я, яке має достатньо енергії для випаровування та розпилення зразка. Коли це відбувається, зразок висушується, випаровується, розпилюється та іонізується. Для утворення полум'я з температурою 2000–3000 °С. використовується горюча суміш ацетилен-повітря. Поширеним атомізатором є електротермічні також є графітові печі.

3) монохроматизатори – призми, дифракційні решітки, які виділяють аналітичну лінію аналізуемого хімічного елемента з потоку випромінювання, що пройшло через полум'я. Зразок поглинає частину випромінювання, а решта проходить через спектрометр до детектора. Для роботи в ультрафіолетовій області монохроматорами є кварцові призми, у видимій області - скляні призми, світлофільтри, для інфрачервоної – призми, які виготовлені з кристалів LiF, NaCl, KBr, CaF₂.

4) детектор, який перетворює енергію випромінювання в електричний сигнал. Перетворення світлової енергії в електричну у детекторі базується на явищі фотоефекту з відривом електронів від

атомів речовин під впливом світлової енергії. Детектор з фотопомножувачем реєструє рівень випромінювання на певних визначених стандартних довжинах хвиль, підсилює та обробляє сигнал поглинання елемента, що аналізується.

5) комп'ютерні реєстратори, які фіксують сигнал від детектора на вимірювальних приладах.

Якісний аналіз за спектрами поглинання ґрунтується на тому, що немає двох речовин, які б мали абсолютно однаковий спектр поглинання. Якісний аналіз (ідентифікацію) речовин проводять шляхом порівняння спектра досліджуваної речовини із спектрами відомих індивідуальних речовин, одержаних в однакових умовах. До способу атомно-адсорбційного аналізу переважно вдаються, коли потрібно визначити кількість металів та домішок у рідких речовинах (масло, вода, рослини, розчини, лако – фарбувальні матеріали). Переваги атомно-абсорбційного аналізу - простота, висока селективність і малий вплив складу проби на результати аналізу. Метод дозволяє послідовно визначати вміст близько 70 хімічних елементів. В основному це метали, але можливе застосування методу і для деяких неметалів: As, B, P, Se, Si та Te. Причому для більшості хімічних елементів, що визначаються, можливе досягнення відносно низьких меж виявлення.

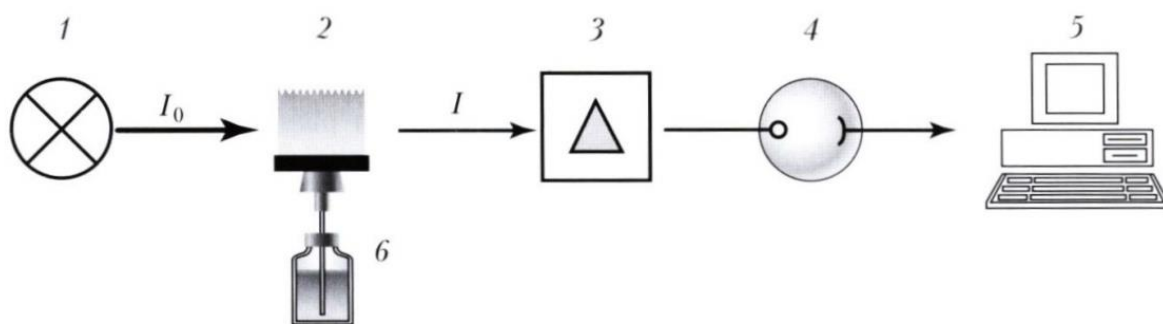


Рис.30. Схема проведення атомно-адсорбційного аналізу: 1- джерело випромінювання; 2 – пальник (джерело атомізації); 3 – монохроматизатор; 4-детектор оптичного випромінювання; 5- система обробки даних; 6 –речовина, що аналізується

Суттєвим недоліком методу атомної абсорбції, порівняно з методом атомно-емісійного спектрального аналізу, є неможливість одночасного виявлення у пробі із сумішшю кількох елементів і необхідність їх послідовного визначення. Обмеження у використанні методу атомно-адсорбційного аналізу полягає у необхідності

переведення проб матеріалів, що досліджуються, в розчин, що робить цей метод мало придатним для дослідження елементного складу історичних артефактів.



Рис.31. Спектрометр для проведення атомно-адсорбційного аналізу

2.2.5. Рентгенофлуоресцентний аналіз

Історичні артефакти є унікальними речами і часто єдиним доступним способом визначити без руйнування їх хімічний склад можливо під дією рентгенівського випромінювання. Рентгенофлуоресцентний аналіз є одним із сучасних спектроскопічних неруйнівних методів визначення хімічного складу речовини, який базується на використанні високоенергетичного рентгенівського випромінювання. Під дією опромінення зразка інтенсивним потоком рентгенівського випромінювання у ньому виникає вторинне флуоресцентне випромінювання, довжина хвилі якого характеризує хімічний склад речовини. Терміном «рентгенівська флуоресценція» позначають генерацію вторинного рентгенівського випромінювання,

яке виникає у результаті взаємодії потоку рентгенівського випромінювання з матеріалом зразка, що досліджується. Назва такого процесу походить від мінералу флюориту, який створює яскраво-синю, червону або зелену видиму флуоресценцію під дією ультрафіолетового випромінювання.

Рентгенівські промені - це електромагнітне випромінювання з короткою довжиною хвилі (від 0,05 до 10 нм), яка знаходиться в діапазоні між гамма-променями та ультрафіолетовим випромінюванням. Рентгенівські промені, аналогічно до світлових променів, рухаються прямолінійно, не відхиляються під дією електричних чи магнітних полів, можуть відбиватися, дифрагувати, заломлюватися та поглинатися. Методи рентгенівського аналізу мають схожість з оптичними спектральними методами аналізу. Ключова відмінність полягає в тому, що рентгенівські промені мають більш високу енергію фотонів, ніж випромінювання в областях спектра з меншою енергією та більшою довжиною хвилі, і це впливає на характер їх взаємодії з речовиною.

Коли первинне рентгенівське випромінювання потрапляє на поверхню зразка, відбуваються процеси його розсіювання та поглинання. При цьому поглинання, зазвичай, є домінуючим процесом.

Рентгенофлуоресцентний аналіз є фізичним методом визначення типів елементів та їх кількості у зразку за допомогою фізичних закономірностей будови атома. Рентгенівська флуоресценція виникає за рахунок створення вакансій у внутрішній електронній оболонці атома під дією рентгенівських променів.

Атом будь-якого елемента складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів, які розміщуються навколо ядра на орбіталях. Орбіталі позначають латинськими літерами K, L, M тощо. Електрони на орбіталі K, яка розміщена найближче до ядра, мають найменшу енергію, тоді як зовнішній оболонці M вони мають найвищу енергію. Під дією рентгенівського випромінювання атоми матеріалу, що аналізується, переходять в збуджений стан – їх електрони переходять на більш віддалені орбіталі. В першу чергу відбувається виліт і втрачанням електронів із K-оболонки. На цьому рівні утворюються вакантні місця, які полишили електрони. Після завершення дії рентгенівського випромінювання атом на короткий час залишається у збудженому стані, після чого електрони повертаються на нижчі орбіталі. При цьому електрони із зовнішніх оболонок або заповнюють вакантні місця, що утворилися на нижніх орбіталях, або

передають енергію іншим електронам із зовнішніх оболонок. Такий перехід електрона супроводжується утворенням фотона і у спектрі виглядає як лінія (рис.32). Енергія випущеного фотона дорівнює різниці енергій між двома орбіталями, які послідовно займає електрон, що здійснює перехід. За рахунок утворення фотонів з енергією певного значення атом випромінює надлишок енергії, що є причиною виникнення флуоресценції.

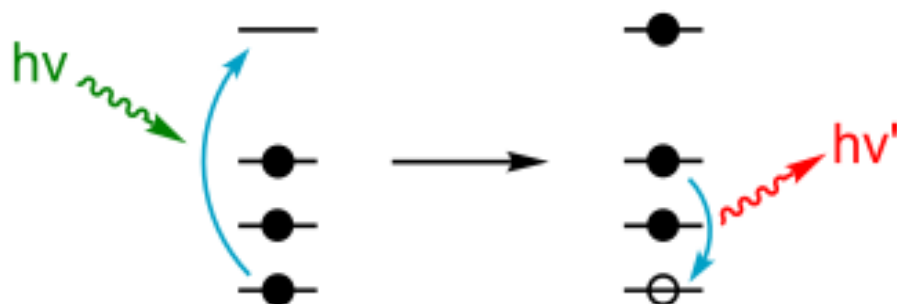


Рис.32. Схематичне зображення процесу виникнення рентгенівської флуоресценції

Енергія вторинного фотона, що випускається атомом, визначається різницею між енергіями початкової і кінцевої орбіталей, між якими відбувся перехід електрона. Довжина хвиль флуоресцентного випромінювання є індивідуальною характеристикою кожного хімічного елемента. При цьому атоми кожного хімічного елемента випромінюють фотони з певною енергією, яка фактично не залежить від виду хімічного з'єднання в якому вони знаходяться. Наприклад залізо при опроміненні рентгенівськими променями випромінює фотони $K\alpha$ з енергією 6,4 кеВ. Атом може мати кілька спектральних ліній внаслідок електронних переходів і подальшого заповнення вакантних дірок різними електронами всередині атома. Ця колекція спектральних ліній унікальна для цього хімічного елемента. З цієї причини вторинне флуоресцентне випромінювання атома з певною довжиною хвиль називають характеристичним випромінюванням. Різниця в енергії між двома конкретними орбіталями для конкретного хімічного елемента є завжди однаковою і характерною для певного елемента. Тому, за визначеною енергією (довжиною хвилі) вторинного рентгенівського випромінювання, можна ідентифікувати даний хімічний елемент. Інтенсивність (кількість фотонів, що виділяється за одиницю часу) є пропорційною

концентрації (кількості атомів) відповідного елемента у матеріалі, що досліджується. Такі залежності дають можливість визначення кількості атомів кожного хімічного елемента, що входить до складу зразка.

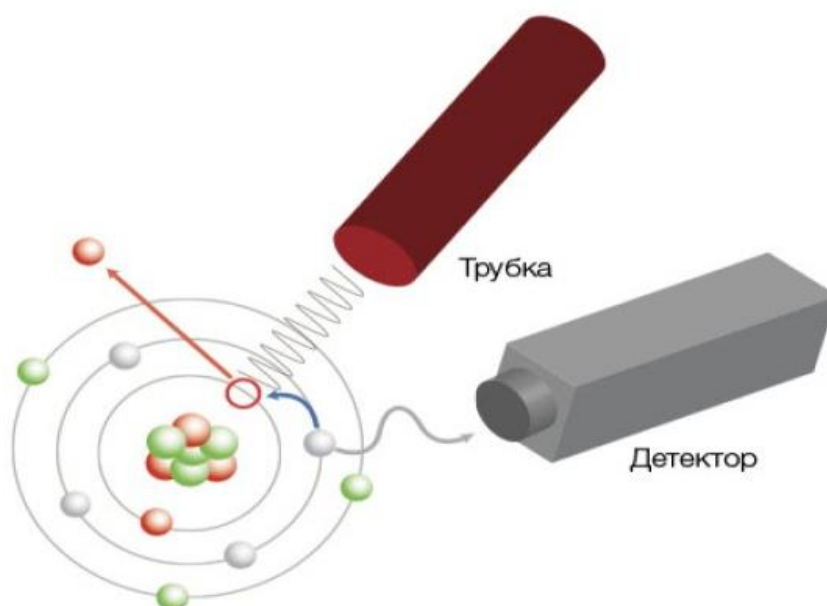


Рис.33. Дія рентгенівського випромінювання на атом зразка, що досліджується, при проведенні рентгенофлуоресцентного аналізу

Всі лінії спектру, що утворюється за рахунок таких переходів, позначається так само, як і початкові орбіталі (K, L, M). Лінії K-серії є найбільш короткохвильовими, далі в порядку зростання довжин хвиль розташовані лінії L і M - серії. Атом завжди утворює більше, ніж одну лінію, оскільки можуть утворюватися різні вакансії, які потім займуть різні електрони. Однозначна відповідність між енергією характеристичного випромінювання і атомним номером елемента дозволяють ідентифікувати перелік хімічних елементів, що містить досліджуваний матеріал, тобто проводити якісний аналіз. Для ідентифікації легких елементів використовують спектральні лінії K-серії, для важких елементів - спектральні лінії L - серії.

Глибина поверхневого шару зразка, в якому поглинається і не покидає зразок більшість утворених флуоресцентних фотонів, змінюється залежно від атомного номера та матриці. Зазвичай цей параметр становить від кількох мікрон для легких елементів (наприклад, Na) і до кількох сотень мікрон для більш важких елементів (наприклад, Pb, W), що фактично обмежує рентгенівський флуоресцентний аналіз визначенням хімічного складу матеріалу у поверхневому шарі товщиною менше 1 міліметра. Практика

проведення рентгенівського флуоресцентного аналізу свідчить, що глибина проникнення рентгенівського випромінювання у металеві зразки рентгенівське випромінювання проникає на глибину металевих зразків не більше 40-50 мкм (для прикладу, товщина людського волосся - 80-100 мкм).

У якості джерела випромінювання при рентгенофлуоресцентному аналізі використовують рентгенівські трубки. Найпоширенішим методом отримання рентгенівського випромінювання є взаємодія електронів високої енергії з твердими мішенями. Рентгенівські трубки є електронним пристроєм, що складається з двох електродів: катода і водоохолоджуємого анода (мішені), які під'єднуються до полюсів джерела струму з напругою до 60 кВ. Анод і катод розміщуються у скляній вакуумованій трубці. Під дією прикладеної напруги розжарений катод випускає електрони, які вражають металеву мішень у рентгенівській трубці. Ці електрони в електростатичному полі рухаються з високою швидкістю і різко гальмуються під час ударної взаємодії з матеріалом анода. При гальмуванні частина кінетичної енергії електронів вивільняється у вигляді рентгенівського випромінювання - фотонів із певним рівнем енергії. Матеріалом для мішеней найчастіше служать такі метали як Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Rh, Pd, Ag, W і Pt. Вибір матеріалу анода є функціонально важливим і залежить від призначення приладу. Анод повинен бути здатний генерувати рентгенівські промені з відповідним рівнем енергії, але не створювати характерні лінії, які близькі за розміщенням у спектрі з лініями матеріалу, що аналізується. Наприклад, у більшості археологічних досліджень рентгенівські трубки з золотими або мідними анодами не використовуються, оскільки це може співпадати з цими хімічними елементами, які підлягають аналізу, і тому частіше використовуються аноди з родію або молібдену. Срібні та золоті аноди використовують у трубках для аналізу легких елементів від Mg до Si, оскільки їх характеристичні лінії ефективніше збуджують легкі елементи, порівняно з іншими мішенями.

Система рентгенівської трубки екранована для захисту користувача від шкідливої дії рентгенівського випромінювання. Випромінювання з внутрішнього простору рентгенівської трубки виходить через віконце в екрані та спрямовується на зразок. Таке віконце виконує роль діафрагми, яка обмежує діаметр пучка паралельних рентгенівських променів до потрібних розмірів та забезпечує направлення його на потрібну ділянку зразка, що

аналізується. Використання віконця діаметром від 0,3 мм дозволяє визначати хімічний склад дрібних включень і отримувати картину розподілу елементів без нанесення шкоди для поверхні археологічних знахідок.

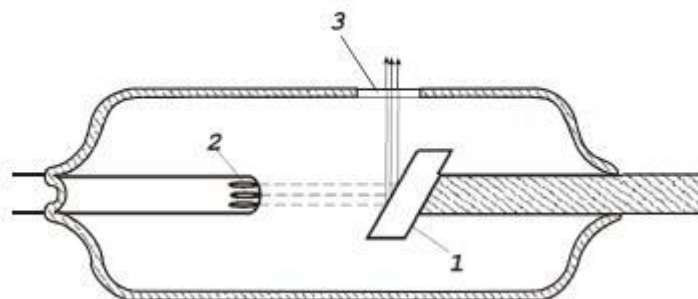


Рис.34. Схема рентгенівської трубки: 1-анод; 2-катод; 3 – віконце для виходу рентгенівського випромінювання

Флуоресцентне випромінювання утворює лінійчатий спектр. Рентгенівський флуоресцентний спектрометр проводить виділення у спектрі піків, ідентифікує їх і вимірює їх площу для кількісного визначення вмісту хімічного елемента. Для визначення концентрації конкретного елемента в матеріалі, що аналізується, необхідно із загального потоку вторинного рентгенівського випромінювання, що надходить від зразка, виділити випромінювання тієї довжини хвилі, яка є характеристичною для аналізованого елемента. Це досягається шляхом розкладання сумарного потоку випромінювання, що надходить від проби, по довжинах хвиль та отримання спектру. Рентгенівський спектрометр здійснює дисперсійне розкладання електромагнітних хвиль і за принципом дії схожий на оптичний емісійний спектрометр.

Спектром вторинного рентгенівського випромінювання є крива, що описує залежність інтенсивності випромінювання від довжини хвилі (енергії). Дисперсійний пристрій (кристал-аналізатор) розділяє вторинне випромінювання на складові за довжиною хвилі. Виділене випромінювання кристала-аналізатора фокусується у приймальну щілину блоку детектування, де детектор реєструє інтенсивність випромінювання як функцію довжини хвилі і перетворює енергію флуоресцентного випромінювання в електричні імпульси. У сучасних аналізаторах найбільшого поширення набули напівпровідникові детектори із кристалів германію або кремнію.

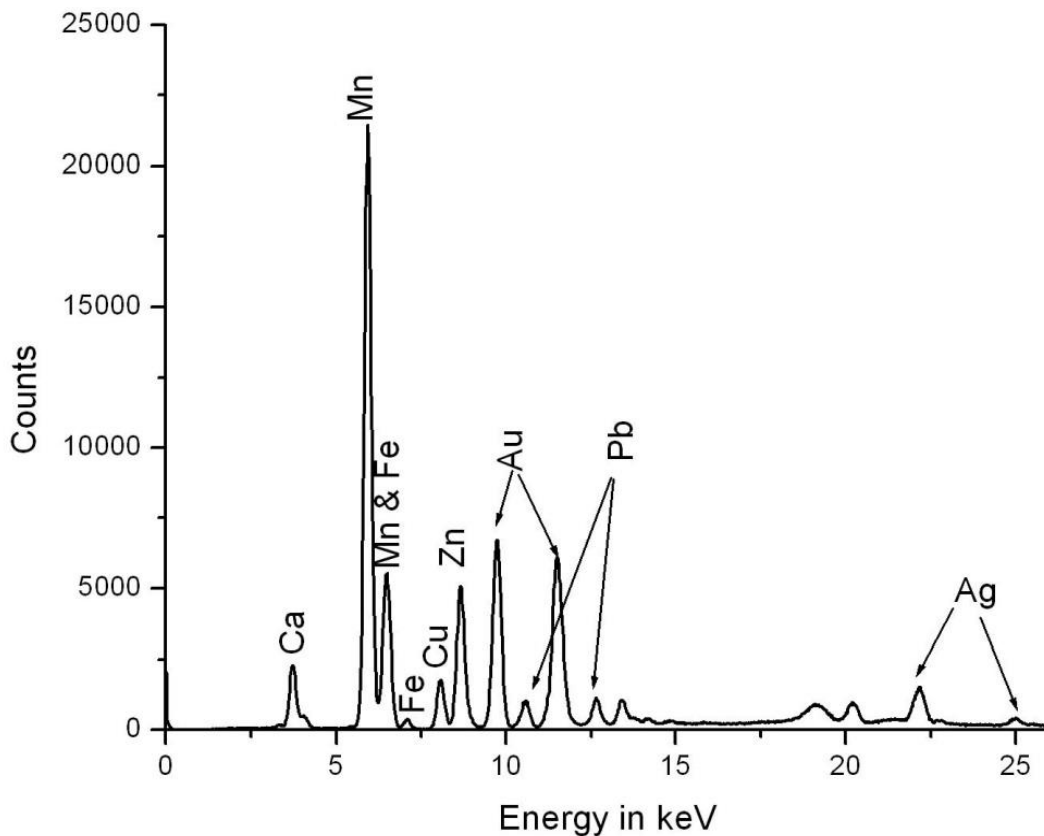


Рис.35. Приклад спектру від зразка при проведенні рентгенофлуоресцентного аналізу

Сигнали від детектора поступають на вхід блоку прийому та обробки сигналу рентгенівського спектрометра. За довжиною вимірної хвилі, рентгенофлуоресцентний аналізатор може визначити атоми якого хімічного елемента є джерелом характеристичного випромінювання. За результатами вимірювання інтенсивності випромінювання роблять висновок про кількісний вміст певного хімічного елемента у складі зразка.

Перехід від вимірної інтенсивності аналітичної лінії до вмісту хімічного елемента, що визначається, є завершальним етапом процесу рентгенофлуоресцентного аналізу. Для отримання значень кількісного вмісту хімічного елемента у матеріалі, що досліджується, проводиться обробка отриманого спектру за допомогою спеціальної комп'ютерної програми, яка вбудована в систему аналізатора. Ця програма проводить необхідні розрахунки та виводить результати обчислень на дисплей.

Для визначення вмісту різних хімічних елементів при попередньому налаштуванні приладу використовуються різні оптимальні значення сили струму і напруги на рентгенівській трубці. Оператор за допомогою кнопок на панелі аналізатора може змінювати

значення напруги – таким чином регулюється інтенсивність випромінювання. Для дослідження легких елементів достатньо використання напруги 10 кВ, тоді як для важких металів - 40-50 кВ. У сучасних рентгенівських портативних аналізаторах використовуються промені з довжиною хвилі від 0,05 до 10 нм. Тривалість проведення аналізу методом рентгенофлуоресцентного аналізу зазвичай складає до 10 секунд.

На результати рентгенофлуоресцентного аналізу суттєво впливає вид зразка. Для отримання стабільних результатів кількісного аналізу зразок повинен бути однорідним, мати масу та розмір, який відповідає методиці проведення аналізу. До досліджуваного металевого зразка висуваються наступні вимоги: товщина зразка - від 1 мм, зразок повинен мати хоча б одну плоску поверхню для достовірності результатів. Промислові рентгенофлуоресцентні спектрометри зазвичай призначені для аналізу твердих речовин в зразках стандартної форми (зазвичай у вигляді диска). Зразки металу для аналізу нарізають за визначеною формою та полірують. Істотно впливає на результати аналізу наявність включень оксидів в матеріалі, що аналізується. Це стосується як артефактів із суцільною металевою основою, так і варіантів дослідження металевих ошурків. Повна очистка поверхні проби від шару патини є складною технічною задачею. При пред'явленні високих вимог до точності результатів аналізу, особливо коли до складу зразка входять елементи з малими атомними номерами, поверхня зразків обробляється в 2-3 прийоми (механічна обробка на відповідному станку або абразивному кругу, шліфовка, поліровка).

Розмір зразка, що досліджується на стаціонарно встановленому рентгенофлуоресцентному аналізаторі, має бути меншим, за розміри камери аналізатора, корпус якої виконує захисну функцію від рентгенівського випромінювання. Якщо розміри артефакту не дозволяють безпосереднє дослідження всього об'єкта чи виробу, необхідним стає отримання дозволу на часткове порушення цілісності артефакту. Після отримання відповідного дозволу, при дослідженні зразків історичного артефакту, від основної маси відрізають зразок та надають йому потрібної форми.

Однією з основних проблем досягнення точності рентгено - флуоресцентного дослідження твердих зразків є їх структурна неоднорідність, яка викликана технологічними особливостями (наприклад, міграція летких речовин до поверхні) або корозією. Це

означає, що аналіз поверхні металевого артефакту може давати інформацію про склад корозійного шару чи позолоту на поверхні, але не обов'язково про сам метал.

Практика рентгенофлуоресцентних аналізів свідчить про наявність значної різниці між пробами, що містять патину та з поверхнями, які вільні від такого шару. Патиною називають видимий кольоровий шар, який утворюється на поверхні матеріалу артефакту в результаті процесів окислення і вивітрювання. Рентгено-флуоресцентний аналіз стабільно дає результати підвищеного вмісту ряду хімічних елементів там, де патина присутня в помітних кількостях. Це, в першу чергу, відноситься до концентрацій у мідних сплавах такого хімічного елементу, як миш'як. Якщо хімічний склад поверхневого шару не представляє для дослідника значного інтересу, поверхню зразків доцільно інтенсивно очищати або проводити свердління зразка для відбору проби з його внутрішньої частини.

Речовини, що аналізуються, можуть знаходитися в різних агрегатних станах (твердотільні зразки, порошки, рідини, гази). Для дослідження рідин і порошкоподібних об'єктів використовують полімерні кювети, вимірювальне вікно яких є прозорим для рентгенівського випромінювання. Для отримання достовірних результатів порошкові матеріали подрібнюються до частинок заданого розміру та пресуються у таблетки, гірські породи доцільно сплавляти до склоподібного стану.

Матеріал контейнера для проби, розмір частинок, вологість та ступінь неоднорідності зразка – все це впливає на результати.

Точність результатів кількісного аналізу забезпечується шляхом порівняння результатів, отриманих для невідомого зразка, з результатами для близького за складом до досліджуваного відомого стандартного зразка.

Для роботи в лабораторних умовах випускаються стаціонарні рентгено - флуоресцентній аналізатори, що мають високу точність і мінімальну похибку при визначенні вмісту хімічних елементів у матеріалі, що досліджується. Прикладом може бути рентгено - флуоресцентний спектрометр моделі EDX3600L, які виробляє фірма Skyray Instrument Inc (США). Прилад EDX3600L призначений для вимірювання вмісту As, Cr, Cu, Co, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Zn, Zr, Ba та ряду оксидів в археологічних артефактах, фарбах, емалях та покриттях на стародавній кераміці та фарфорі.



Рис.36. Рентгено-флуоресцентний аналізатор для дослідження історичних артефактів моделі EDX3600L

Цей прилад є багатофункціональним та незамінним для досліджень складу бронзових виробів з археологічних розкопок та дорогоцінних металів (золота, платини, срібла), а також для вимірювання товщини металевих покриттів. Велика за розмірами (600 x 600 x 1000 мм) вакуумована камера для розміщення історичних артефактів дає можливість досліджувати зразки великих розмірів та різної форми, і забезпечує проведення неруйнівного аналізу. Час тестування одного зразка знаходиться в межах від 60 до 300 сек.

Рентгенівські промені поглинаються в повітрі, при цьому найбільш сильно поглинаються вторинні рентгенівські промені від елементів з низькими атомними номерами. На практиці рентгенівське випромінювання від елементів з атомними номерами нижче 22 (Ti) повністю поглинається кількома сантиметрами повітря. Для підвищення точності аналізу при тестуванні артефактів на вміст легких хімічних елементів повітря з робочої камери для розміщення зразка відкачується за допомогою вакуумного насоса. Якщо з камери для розміщення зразків не має можливості відкачати повітря, рентгенофлуоресцентні аналізатори для аналізу на вміст хімічних елементів, які легші за калій, не застосовуються.

Виробництво серії рентгенофлуоресцентних аналізаторів освоєно вітчизняним підприємством НВП «Інститут аналітичних методів контролю». Прикладом продукції цього підприємства є аналізатор елементного складу моделі Expert 3L, який дозволяє проводити кількісний аналіз складу органічних та неорганічних зразків: сплавів, руд, брухту, ґрунту, кераміки, фарб, шкіри, дерева, будівельних, та багатьох інших матеріалів (рис.36). Вага зразка, який підлягає проведенню аналізу, знаходиться в межах від 1 мг до 20 кг. Розмір вимірювальної камери приладу 300x150x240 мм, розмір всього блоку виміру 412x312x312 мм, вага блоку виміру 16 кг. Стабільність параметрів пристрою рентгенівського збудження на малогабаритній рентгенівській трубці потужністю до 50 Вт та напругою на аноді до 60 кВ відповідає параметрам кращих зразків, які присутні сьогодні на світовому ринку.

За останні 25 років спостерігається поширення застосування портативних рентгенофлуоресцентних спектрометрів. За формою та розмірами вони схожі на портативні емісійні спектроскопи лазерно - індукованого пробою. Освоєння виробництва портативних рентгено - флуоресцентних аналізаторів хімічного складу металів почалося після освоєння виробництва компактних рентгенівських трубок з довжиною хвилі від 0,05 до 10 нанометрів та діапазоном енергій від 0,1 до 25 кілоелектронвольт (кеВ). На теперішній час на ринку є широкий ряд різновидів цих інструментів, які базуються на останніх досягненнях технологій приладобудування та мікроелектроніки.



Рис.37. Рентгенофлуоресцентний аналізатор Expert 3L

Портативні рентгенофлуоресцентні спектрометри в даний час є найбільш поширеними приладами для оперативного визначення хімічного складу металів у промислових та польових умовах. Портативні рентгенофлуоресцентні аналізатори мають «пістолетну» конструкцію. У цих приладах є рукоятка, курок та «дуло», в якому знаходяться рентгенівська трубка та детектор. При натисканні на курок трубка починає генерувати рентгенівське випромінювання, яке викликає флуоресцентне випромінювання від атомів зразка. Для більш точного встановлення на ділянці тестування такі аналізатори оснащуються відеокамерами високої чіткості. Головка системи оснащена лазерним покажчиком, що вказує точне місце проведення вимірювання, а також пристроєм для контролю відстані від об'єкта вимірювання в межах допустимого діапазону. Коли відстань до поверхні зразка встановлено правильно, обладнання видає звуковий сигнал, щодо можливості початку вимірювання.



Рис.38. Проведення хімічного аналізу матеріалу портативним рентгенофлуоресцентним спектрометром

Портативні рентгенофлуоресцентні аналізатори дозволяють впродовж 2–5 секунд виявити якісний склад зразка. Такі прилади

надійні, прості в експлуатації, зручні та простоті у використанні, компактні та мають вагу менше 1,5 кг. Портативні рентгенофлуоресцентні спектрометри мають високий рівень захищеності від пилу та вологи, мають надійну конструкцію, висока якість рентгенівської трубки дозволяє забезпечити термін служби приладів понад 10 років. При правильному використанні такі прилади абсолютно безпечні для здоров'я оператора. Оскільки потужність портативного рентгенофлуоресцентного аналізатора набагато менша за потужність лабораторного рентгенівського обладнання, вплив його іонізуючого випромінювання на людину не перевищує рівня природного гамма-фону.

Результати вимірювань у наочній формі виводяться на вбудований монітор. Висококонтрастний сенсорний екран дозволяє працювати і переглядати результати навіть при попаданні прямих сонячних променів.

Для зручності використання деякі моделі рентгенофлуоресцентних аналізаторів додатково включають пристрої Wi-Fi та Bluetooth, так що виміри можуть бути передані в режимі реального часу на будь-який комп'ютер, планшет або центральну лабораторію.

Для рентгенофлуоресцентного аналізу характерними перевагами є:

- більш широка за площею ділянка поверхні одномоментного проведення аналізу, порівняно оптико-емісійними спектрометрами та спектрометрами лазерно - індукованого пробою, що дає можливість для усереднення показників хімічного складу неоднорідного при неоднорідній будові матеріалу артефактів;

- можливість аналізувати порошки з фракцією до 50 мкм, шлаки, пил, стружку, відходи, пісок;

- потреба в мінімальній підготовці зразка перед проведенням аналізу;

- розміри аналізованої проби або виробу, так само як і їх стан: рідина, масло, пісок, суха суміш, стружка, метал, кераміка, пластик тощо не впливають на результати вимірювань.

Впродовж останнього десятиліття археологи та співробітники музеїв більш широко використовують портативних рентгенофлуоресцентних приладів, що дозволяють швидко та ефективно проводити аналітичні роботи в польових умовах, музейних фондах та експозиціях. Рентгенівська флуоресценція виявилася

ідеальним інструментом для вивчення елементного складу історичних артефактів та творів мистецтва, оскільки вона дозволяє аналізувати об'єкт таким, яким він є, без необхідності взяття проб і без пошкодження. Користувачі рентген флуоресцентних спектрометрів можуть обходитися без навиків досліджень методами аналітичної хімії та без допомоги кваліфікованих фахівців з лабораторних методів аналізу та складної пробо підготовки, коли вимірювання має бути строго неінвазійним. Перелічені переваги не відносяться до аналізу металів, де наявність патини та хімічного вивітрювання можуть радикально змінити склад на поверхні та дати помилкові результати. У корозійних шарах на поверхні виробів з мідних та срібних сплавів спостерігається акумулювання таких елементів як свинець, залізо та нікель, які входять до складу сплаву як основні елементи-домішки.



Рис.39. Виведення результатів спектрального аналізу на монітор портативного рентген флуоресцентного аналізатора

Стародавні та середньовічні вироби з металу можуть мати нанесені покриття - позолоту, сріблення та лудіння. Навіть якщо товщина такого покриття не перевищує сотих далей міліметра,

отримати достовірні дані про метал основи за допомогою рентген флуоресцентного аналізу досить складно.

Методика рентген флуоресцентного аналізу здатна виявляти лише складові хімічні елементи, а не сполуки, до складу яких вони входять. Так, однозначна ідентифікація ускладнена для багатьох пігментів, що містять мідь, свинець, кобальт і хром. Ці обмеження особливо необхідно враховувати, коли рентген флуоресцентний аналіз застосовується для вивчення палітри сучасних художників, яка може включати природні та синтетичні пігменти, а також складні суміші фарб.

Рентгенофлуоресцентні спектрометри знайшли різноманітні застосування в археології та історії мистецтва, оскільки вони допомагають повністю уникнути пошкодження артефактів. Є багато прикладів успішних застосувань таких приладів для дослідження історичних артефактів, включаючи керамічні вироби, пофарбовані поверхні та металеві вироби. Розробка портативних рентгенофлуоресцентних спектрометрів дозволила аналізувати матеріали, які неможливо транспортувати або брати зразки, наприклад, блакитний камінь у Стоунхенджі, британські кам'яні сокири та музейні артефакти. Ряд досліджень було зосереджено на характеристиках кераміки та металів на основі та зіставлення їх із вихідними матеріалами. Уявлення про технологічні процеси були отримано аналізом скла римського оніксу та рецептів його барвників і свинцю в римському мозаїчному склі. Неруйнівний характер аналізу дозволив ефективно застосовувати метод для виявлення джерел гранатів у ювелірних виробках та класифікації римських монет I століття до н.е.

Відомо ряд прикладів успішного використання рентгенофлуоресцентних методів аналізу в різних сферах культурної спадщини, та археології, включаючи:

1. Дослідження матеріалу в польових умовах за допомогою портативних аналізаторів. У рамках великомасштабного археологічного проекту в районі східного Криту (Греція), відкладення з п'яти бурових свердловин були проаналізовані за допомогою рентгенофлуоресцентних спектрометрів; на основі отриманих кількісних даних стало можливим виділити річковий або морський характер послідовно відкладених осадов у досліджених кернах.

2. Музейний аналіз за допомогою портативних рентгенофлуоресцентних спектрометрів дозволяє ідентифікувати

компоненти пігментів у картинах і глазури, склад металевих сплавів, забезпечити характеристику таких предметів, як ювелірні вироби, столове срібло та зброя. Такі аналізи допомагають музейним працівникам у збереженні та реставрації артефактів, а також у створенні баз даних.

3. У боротьбі з шахрайством у мистецтві та перевірка автентичності історичних артефактів використання рентгенофлуоресцентних спектрометрів дозволяє переконатися, що повернутий артефакт є тим самим, що передавав музей, або що подаровані експонати мають ідентичний склад.

4. Рентгенофлуоресцентні спектрометри використовували для дослідження декорованих черепків неолітичної кераміки з Північної Греції. Було виявлено основні характеристики кожного декору, вказуючи на використання різних родовищ глини.

5. Використання рентгенофлуоресцентних спектрометрів дозволило виявити зв'язок між елементним складом монет та їх історичним або географічним походженням. Це включало експертизу японських середньовічних монет, стародавніх дакійських монет з Румунії, угорських монет п'ятнадцятого століття, а також срібних монет часів Олександра Македонського. В останньому випадку досліджували вплив шару корозії срібла на поверхні монет на результати аналізу для 12 хімічних елементів до та після видалення продуктів корозії. У разі можливості видалення корозійних шарів або патини, рентгенівські промені повинні бути спрямовані на чисту металеву фазу. Встановлено, що при аналізі монет з невидаленим з поверхні корозійним шаром отримані результати є сумнівними.

6. Скляні прикраси. Аналізом наборів колекцій скляних намистин із Греції VII–IV століть до нашої ери за допомогою рентгенофлуоресцентних спектрометрів виявлено вміст основних і другорядних хімічних елементів. Використання рентгенофлуоресцентного аналізу основних компонентів шматків китайської порцеляни віком понад 4000 років показало, що більшість зразків були отримано з трьох областей, відповідно до джерела виробництва.

7. Найбільш вдалим прикладом застосування рентгенофлуоресцентних спектрометрів є дослідження походження артефактів з обсидіану знайдених в Ірані (період з 3500 по 1800 рік до нашої ери). Мінерал обсидіан утворився в результаті швидкого затвердіння вулканічної лави. Результати досліджень показали, що

обсидіан з одного регіону може відрізнятися за складом, оскільки вулканічне скло вироблялося в кілька різних періодів геологічної історії.

8.Рентгенівська флуоресценція була використана для аналізу різних кольорових ділянок емалей. Для аналізу на місці стародавніх і середньовічних мозаїчних прикрас метод рентгенівської флуоресценції визнається ефективним методом, який дозволяє ідентифікувати групову приналежність вибірки.

В цілому портативні рентгенофлуоресцентні спектрометри мають багато схожих характеристик з портативними приладами лазерно - індукованої спектроскопії. Обидва методи мають свої сильні та слабкі сторони, але вони ефективно доповнюють один одного, комплект двох аналізаторів охоплює більший спектр аналітичних завдань щодо підтвердження та ідентифікації металевих матеріалів.

У порівнянні з лазерними аналізаторами портативні рентгенофлуоресцентні спектрометри менш примхливі, вони в меншій мірі при проведенні вимірювань залежні від температури навколишнього середовища, і вимагають простішого обслуговування. Однак, прилади лазерно - індукованої спектроскопії є більш чутливими і краще підходять для виявлення легких елементів, таких як алюміній, літій, магній і берилій.

Зразки з археологічних знахідок переважно мають неоднорідну будову по об'єму матеріалу. Сріблясті поверхні бронзових виробів виявляються збагаченими миш'яком, що пов'язано з протіканням зворотної ліквідації в процесі кристалізації литих заготовок. У таких артефактах на поверхні рентгенофлуоресцентний аналіз може фіксувати до 20% миш'яку, при його початковій концентрації у розплаві мідного сплаву на рівні 2-3%. Навіть у разі очищення поверхні мідних сплавів від продуктів корозії можуть спостерігатися значні розбіжності вмісту легкоплавких компонентів сплаву при проведенні вимірювання у кількох сусідніх точках. У корозійних шарах на поверхні виробів з мідних та срібних сплавів також акумулюються такі елементи як свинець, залізо та нікель. Вони можуть входити до складу сплаву як основні елементи-домішки.

Стародавні та середньовічні вироби з металу можуть мати нанесені покриття - позолоту, сріблення та лудіння. Навіть якщо товщина покриття не перевищує міліметра, отримати достовірні дані про метал основи за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу досить складно.

Враховуючи спрямованість ОНП «Історія та археологія» Центральноукраїнського національного технічного університету на поглиблення вивчення нумізматики та історії грошового обігу і відповідну спрямованість наукових студій аспірантів, зупинимось дещо детальніше на використанні рентгенофлуоресцентного аналізу саме в нумізMATних дослідженнях. Вище зазначалося, що використання рентгенофлуоресцентних спектрометрів дозволяє виявити зв'язок між елементним складом монет та їх історичним або географічним походженням. Саме за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу можна встановити елементний склад як власне монет чи їхніх заготовок, а також сплавів з яких виготовлялися монетні штемпелі і які монети ними карбувалися.

Так, зокрема, досліджені за допомогою цього методу штемпелі для карбування куфічних дирхемів династії ісмаїлітських халіфів Фатімідів (909-1171 рр.), були виготовлені із мідно-олов'яного сплаву у якому мідь (Cu) складала близько 84%, олово (Sn) майже 10%, цинк (Zn) та свинець (Pb) близько 3%, а також незначними домішками (<0,5%) інших металів. Такий аналіз дозволяє розрахувати технічну можливість використання подібних штемпелів для карбування максимальної кількості монет, що у поєднанні із методом поштемпельного аналізу дозволяє вирахувати обсяги монетних емісій та дослідити економічні процеси тих часів. За допомогою саме рентгенофлуоресцентного аналізу вдалося локалізувати район карбування рідкісних середньовічних монет у візантійському стилі із латинськими літерами R-E-X (Рис. XX), довівши, що ці монети були карбовані на о. Кіпр. Поєднавши метрологічні та іконографічні методи, було встановлено, що емісії таких монет, ймовірно, за все, були спільним випуском одного з лідерів Третього хрестового походу – англійського короля Річарда I та лицарів-тамплієрів. Після поразки хрестоносців в битві при Хаттіні (4 липня 1187 року) і втрати Єрусалиму, тамплієри, отримавши острів на умовах оренди з викупом, жорстко експлуатували його ресурси (щоб зміцнити фінансовий стан ордену для остаточної купівлі Кіпру в англійського короля), але їхня політика спровокувала повстання і передачу Кіпру королю Єрусалиму Гі де (Гвідо) Лузіньяну.

Вагоме місце метод рентгенофлуоресцентного аналізу посідає у дослідженнях процесів карбування та фальшування монет. Так, наприклад, за допомогою застосування саме цього методу було доведено, що празькі гроші не використовувалися у якості сировини для карбування монет у Великому князівстві Литовському, адже

литовські монети містять мікродомішки золота, які відсутні у празьких грошах.



Рис.40. Монета у візантійському стилі із латинськими літерами R-E-X
(без масштабу)

У процесі проведення рентгенофлуоресцентного аналізу необхідно враховувати той факт, що технологічні можливості античності, середньовіччя та раннього нового часу не дозволяли досягнути однорідності сплаву монетного металу, тому на різних ділянках поля монети елементний склад сплаву може різнитися мікродомішками. Тому для отримання більш точних результатів необхідно робити декілька вимірів на різних частинах аверсу й реверсу монети.

Український вчений, Андрій Бойко-Гагарін окреслює ряд основних питань на які може отримати відповідь нумізмат у результаті застосування рентгенофлуоресцентного аналізу, зокрема: встановлення динаміки зміни проби монети і відповідно періодів покращення чи погіршення «якості» монети; визначення особливостей процесів карбування монет; визначення джерел надходження сировини для виробництва монет, особливо після ідентифікації мікродомішок у монетному сплаві; визначити технологію виготовлення монетних фальсифікатів, зокрема, матеріал заготовки та методи нанесення поверхневого покриття з дорогоцінного металу на монету в давнину; а у випадку виявлення наявності у складі монети/монетного штемпеля елементів не характерних для давніх монет або відсутності характерних для них елементів, запобігти поширенню сучасних підробок давніх монет.

Проте, для коректного використання методу рентгено - флуоресцентного аналізу в нумізматичних дослідженнях, необхідно враховувати ряд вагомих складових цього процесу, зокрема, провести попередню підготовку поверхні досліджуваного об'єкта (монети, монетної заготовки, монетного фальсифікату, монетного штемпеля) та обрати апарат із аналізатором, який дозволяє визначати широкий спектр елементів.

2.2.6. Нейтронно-активаційний аналіз

Одним з найчутливіших аналітичних методів визначення хімічного складу матеріалів є нейтронно - активаційний аналіз. За рахунок дії зовнішнього нейтронного потоку у зразку, що досліджується, утворюються короткоживучі радіоактивні ізотопи.

Переважає більшість вторинних нейтронів, що утворюються при діленні ядер урану, мають енергію порядку 1 - 2 МеВ. Ймовірність захоплення нейтрона ядром збільшується зі зменшенням енергії нейтрона. При проведенні аналізу методом нейтронної активації переважно використовують опромінення зразків тепловими (повільними) нейтронами. Теплові нейтрони отримують після проведення стадії уповільнення швидких нейтронів, які утворюються в ядерному реакторі при протіканні реакцій радіоактивного розпаду ядер урану, до швидкостей теплового руху зі зниженою кінетичною енергією (менше 0,5 еВ). Такі нейтрони характеризуються довжиною хвилі в діапазоні від десятих часток ангстрему до 10 ангстрем. Довжина хвилі нейтрону за величиною близька до міжатомних відстаней кристалічних ґраток. У результаті відбувається власне випромінювання збуджених ядер, характерне за енергетичним спектром для кожного хімічного елемента.

Основним процесом, що призводить до уповільнення нейтронів, є пружне розсіяння. При кожному пружному зіткненні нейтрон втрачає частку своєї енергії. Через кілька зіткнень нейтронів з ядрами речовини – сповільнювача (для водню – 16 зіткнень, для берилію – 69, для графіту – 91) їх енергія зменшується і стає порівняною з енергією теплового руху ядер середовища.

В процесі опромінення теплові нейтрони взаємодіють з ядром аналізованого хімічного елемента шляхом непружних зіткнень, внаслідок чого відбувається захоплення нейтронів. В результаті зіткнень утворюються складені ядра у збудженому стані. Збуджений

стан є нестабільним і складене ядро з часом переходить у стабільний стан шляхом випускання гамма-фотонів.

Нейтронно-активаційний аналіз передбачає зміну складу ядра та наступні зміни рівнів енергії в ядрі. Для проведення вимірювань методом нейтронно - активаційного аналізу нове ядро, яке утворене в результаті взаємодії ядра з тепловим нейтроном, повинне мати період напіврозпаду від кількох днів до місяців, і воно повинно здійснювати випромінення з характерною для даного хімічного елемента енергією.

При опроміненні зразків, що досліджуються, теплові нейтрони взаємодіють з ядром аналізуємого елемента шляхом непружних зіткнень. Внаслідок таких зіткнень відбувається захоплення нейтронів атомами матеріалу, що досліджується. В результаті стабільні ізотопи матеріалу перетворюються у штучні радіоактивні. Наприклад, стабільний ізотоп Fe^{58} під дією теплових нейтронів перетворюється на короткоживучий радіоактивний ізотоп Fe^{59} , що описується наступною реакцією $Fe^{58} + 1n \rightarrow Fe^{59} + \text{бета-} + \text{гамма-промені}$.

Коли радіоактивні ізотопи розпадаються, відбувається випромінювання гамма-променів, енергія яких є характерною для кожного ядра кожного ізотопу. Гамма - промені, що випромінюються під час розпаду ядра Fe^{59} , мають характерні для цього радіоактивного ізотопа енергії гамма-променів 142,4, 1099,2 та 1291,6 КеВ.

Нейтронно - активаційний аналіз проводиться з використанням дослідницького ядерного реактора для радіоактивного опромінювання зразків тепловими нейтронами. Історичний артефакт, який потрібно активувати, поміщають у контейнер для опромінення. Це може бути алюмінієва фольга або трубки з кремнеземного скла. Час опромінення зразка тепловими нейтронами у ядерному реакторі в залежності від аналізуємих хімічних елементів знаходиться в межах від кількох хвилин до кількох тижнів. Джерела нейтронів з достатньою інтенсивністю потоку для практичних нейтронографічних досліджень історичних артефактів стали доступними лише кілька останніх десятиліть. Потоки нейтронів отримують методами ядерної фізики від працюючих ядерних реакторів або від прискорювачів, які виривають нейтрони з ядер за допомогою процесу, що називається відколом. Зразки поміщають у теплову камеру ядерного реактора, де відбувається опромінення та бомбардування нейтронами, що створює штучні радіоізотопи присутніх елементів. Одна з великих переваг нейтронно – активаційного аналізу полягає в тому, що для дрібних

артефактів, таких як намистини, зазвичай не потрібно відбирати спеціальні проби.

Після того, як зразок було вилучено з теплової камери ядерного реактора, він продовжує випромінювати гамма - промені по мірі розпаду радіоактивних ізотопів, і якщо його помістити біля детектора випромінювання, радіоактивність кожного елемента може бути виділена і стане прямим показником кількості цього елемента в матеріалі.

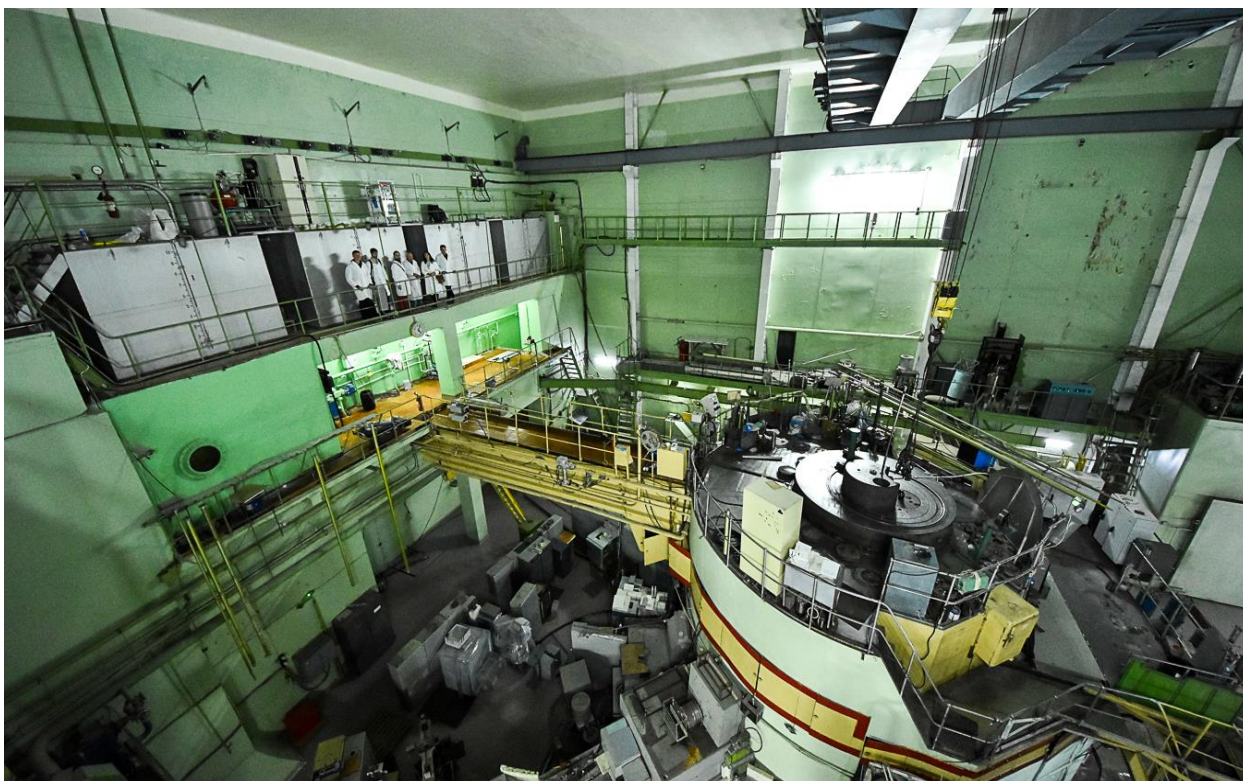


Рис.41. Дослідницький ядерний реактор Інституту ядерних досліджень НАН України

Дифракції рентгенівського, електронного та нейтронного випромінювань є схожою, але фізична природа взаємодії їх з речовиною різна, що визначає специфіку та сфери застосування кожного з методів. Рентгенівські промені розсіюються електронними оболонками атомів, нейтрони – атомними ядрами, електрони – електричним потенціалом атомів. Геометрична теорія дифракції всіх трьох випромінювань - рентгенівських променів, електронів та нейтронів є однаковою, але фізична природа взаємодії їх з речовиною різна, що визначає специфіку та сфери застосування кожного з методів. Рентгенівські промені розсіюються електронними оболонками

атомів, нейтрони– атомними ядрами, електрони шляхом взаємодії з електричним потенціалом атомів.

Для реєстрації розсіювання використовуються нейтронні спектрометри, за допомогою яких вимірюється інтенсивність розсіювання нейтронів залежно від кута дифракції, аналогічно до рентгенівської дифрактометрії. Чим більшою є концентрація даного хімічного елемента у речовині, тим більше енергії випромінюється на ділянці спектра відповідного елемента. Прилади, які використовуються для детектування гамма – променів ідентичні за конструкцією до спектрометрів, що використовуються при проведенні рентгенофлуоресцентного аналізу.

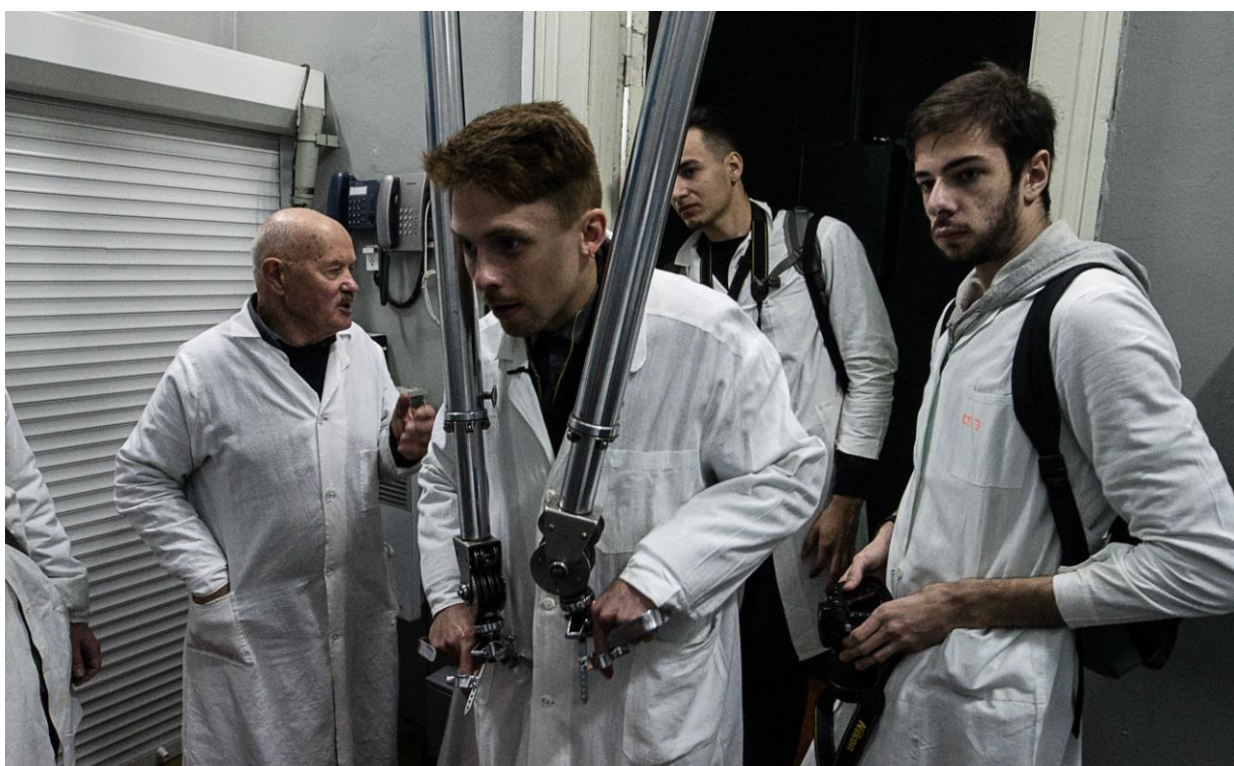


Рис.42. Проведення робіт по вийманню опромінених зразків з теплових камер ядерного реактора за допомогою маніпуляторів

Для реєстрації розсіювання використовуються нейтронні спектрометри, за допомогою яких вимірюється інтенсивність розсіювання нейтронів залежно від кута дифракції, аналогічно до рентгенівської дифрактометрії. Чим більшою є концентрація даного хімічного елемента у речовині, тим більше енергії випромінюється на ділянці спектра відповідного елемента. Прилади, які використовуються для детектування гамма – променів ідентичні за конструкцією до

спектрометрів, що використовуються при проведенні рентгенофлуоресцентного аналізу.

У спектрі гамма - випромінювання виділяються окремі піки, що відрізняються між собою за енергією випромінювання. Ідентифікація хімічних елементів, що містяться в зразку та визначення їх кількості, відбувається шляхом вимірювання активності, енергії випромінювання і періодів напіврозпаду радіонуклідів цих елементів, що утворилися унаслідок ядерної реакції. Вимірювання інтенсивності цих піків дозволяє отримати інформацію про вміст у матеріалі аналізуємих хімічних елементів. На відміну від інших спектральних методів нейтронно - активаційний аналіз має найбільш високу чутливість.

З метою оцінки точності проведеного аналізу одночасно опромінюють стандартні зразки матеріалів з відомим хімічним складом. Порівняння інтенсивності утворених гамма-променів з інтенсивністю випромінювання від стандартного еталонного зразка, дозволяє кількісно визначити концентрації різних хімічних елементів.

Нейтронно - активаційний аналіз може виконувати неруйнівний аналіз твердих тіл, рідин, суспензій, розчинів та газів при відсутності або за мінімальної підготовки. Цей вид аналізу дозволяє з високою точністю вимірювати вміст у матеріалі понад 50 хімічних елементів усереднено з об'єму всього зразка, що аналізується. Це пов'язано з тим, що теплові нейтрони і утворені гамма – промені не зазнають значного ослаблення при проходженні через матеріал зразка. Якщо об'єкт невеликий, наприклад, мідні, свинцеві чи золоті монети або скляні чи фарфорові намистини, його хімічний склад зазвичай аналізують без відбору проби. В ряді випадків хімічний аналіз може також проводитися на невеликій порції відібраної стружки або подрібненої до порошкоподібного стану кераміки (близько 50 мг). Нейтронно - активаційний аналіз є неруйнівним методом, зовнішній вигляд артефакту залишається незмінним, а відбувається лише зміна ізотопного складу.

У науковій літературі наведено значну кількість прикладів застосування цього методу для хімічного аналізу об'єктів в археології та мистецтвознавстві. Методом нейтронної активації, наприклад, встановлено родовище, у якому було видобуто монолітні брили залізного кварциту для виготовлення гігантських статуй храмового комплексу у Фівах. За концентрацією хімічного елементу європію з вмістом $1 \cdot 10^{-5} \%$, вдалося встановити розміщення кар'єру з якого були використані монолітні заготовки для статуй.

Прикладом використання цього метода є нейтронно - активаційний аналіз волосся Ісака Ньютона, який було проведено в англійському ядерному центрі в Олдермастоні. При проведенні дослідження на присутність золота та ртуті у відібраних зразках опромінення тепловими нейтронами тривало 5 днів, а на миш'як, сурму та срібло – до 14 днів. Виявилось, що вміст ртуті у волоссі Ньютона в 40 разів перевищував норму. Отримані дані підтверджують припущення, що Ньютон протягом тривалого часу хворів унаслідок ртутного отруєння.

У 1967 році у художньому музеї Мічиганського університету (США) була влаштована виставка срібних історичних артефактів, на якій були зібрані предмети з різних музеїв і приватних зібрань. В основному це були срібні вироби із карбованими зображеннями. У фахівців виникла підозра у автентичності ряду представлених експонатів. За результатами проведення нейтронно - активаційного аналізу було підтвердив, що частину експонатів виставки було виготовлено із сучасного срібла високої чистоти. Відомо, що високий ступінь очищення срібла у давнину був недосяжним.

Загальна тривалість дослідження методом нейтронно - активаційного аналізу визначається періодом напіврозпаду радіоактивних ізотопів і може складати до кількох тижнів. Сам зразок може залишатися слабо радіоактивним протягом кількох років, залежно від періоду напіврозпаду утворених ізотопів. Це накладає обмеження на швидкість, з якою опромінений зразок може бути повернений до музейної колекції. Слід зазначити, що за останні десятиліття кількість ядерних реакторів, які пропонують засоби нейтронного аналізу, сильно зменшилася, і ця методика на теперішній час рідше використовується. Метод нейтронної активації на теперішній час не можна вважати загальнодоступним для археологічних досліджень, як, наприклад, спектральний аналіз. Щоб отримати енергетичний спектр речовини, його потрібно опромінити в ядерному реакторі, а це є мало доступним і занадто дорогим.

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА КОНТРОЛЮ ЗНАНЬ

1. Чим відрізняється гравіметричний аналіз від титрометричного аналізу при визначенні хімічного складу артефактів?
2. Опишіть основні види спектрів та умови їх утворення.
3. Які види спектрального аналізу застосовуються для визначення хімічного складу металів та сплавів?
4. У чому полягає сутність оптико-емісійного методу аналізу?
5. Опишіть принцип роботи спектрометра лазерно - індукованого пробою.
6. У чому полягає принцип роботи рентгенофлуоресцентних спектрометрів?
7. На чому заснований метод атомно-адсорбційної спектрометрії?
8. Які фізичні закономірності використовуються при проведенні рентгенофлуоресцентного аналізу?
9. Проведіть порівняння переваг застосування спектроскопії лазерно - індукованого пробою та оптико-емісійного методу аналізу.
10. Яке застосування має нейтронно – активіаційний аналіз при дослідженні історичних артефактів?
11. Завдання, що вирішуються при проведенні дослідження методом раманівської мікроскопії?

3.ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ МЕТАЛЕВИХ ІСТОРИЧНИХ АРТЕФАКТІВ

Тривалий час ступінь розвитку цивілізації визначається використанням металевих матеріалів. Метали, з моменту освоєння технології їх виробництва, були винятково затребуваними матеріалами, оскільки є можливість керувати змінювати їх властивості у заданих напрямках. Комбінуючи компоненти сплавів, нагріваючи та гартуючи, роблячи їх рідкими та відливаючи, надаючи задану форму за допомогою молота чи різального інструмента, стародавні майстри виготовляли історичні артефакти з необхідним комплексом експлуатаційних та естетичних властивостей.

Термін «метал» застосовують до позначення речовин, що мають металевий блиск, пластичність, високу електро- і теплопровідність. Цей термін також переносять на металеві сплави.

Класифікація поділяє метали на чорні (залізо та його сплави) і кольорові (мідь, цинк, олово, срібло, золото тощо). Чорні метали характеризуються більш високою твердістю, міцністю та тугоплавкістю у порівнянні з більшістю кольорових металів, які використовувалися для виробництва історичних артефактів. Характерною особливістю кольорових металів у стародавніх виробках є їх забарвлення (червоне, жовте, біле), висока пластичність, невисока твердість, відносно низька температура плавлення.

Золото і срібло відносять до групи дорогоцінних кольорових металів. Золото, срібло і мідь у земній корі іноді зустрічається у вигляді самородків (рис.43). Золото у природі не знаходиться у чистому вигляді, у ньому завжди присутній комплекс домішок. Колір природного золота визначається наявністю сторонніх металевих домішок. Традиція використання самородного металу в Ірані та Анатолії сягає IX–VII тисячоліття до н.е. Поширення знайшов самородний сплав електрум з вмістом 99—61% золота та 38 - 0,16% срібла, колір якого може змінюватися від світло-жовтого до срібно-білого, зеленуватого. В стародавньому Єгипті вже 6 тис. років тому самородне золото використовували для виготовлення прикрас. На території Болгарії у Варненському некрополі знайдено золоті вироби, датовані 4600 роком до н.е.

Досвід зміни форми золотих, срібних і мідних самородків під ударами камінних молотів наштовхнув людину на думку використовувати їх для виготовлення дрібних знарядь і прикрас

шляхом холодного кування. Освоєння способу обробки самородного металу куванням базувалося на навичках та досвіді виготовлення кам'яних знарядь праці шляхом «оббивання» каменю кам'яними молотками. Кування - найдавніший спосіб обробки металів тиском. Самородна мідь при ударах кам'яного молота не давала характерних для каменю гострих сколів, а змінювала свої розміри та форму без порушення суцільності матеріалу. Це технологічне відкриття стало потужним поштовхом для розвитку обробки куванням самородного металу. Стародавні майстри виявили, що мідь є пластичним матеріалом, який може утворювати гостру кромку і з неї легше, ніж з каменю, виготовляти знаряддя праці, прикраси та зброю. Також було виявлено, що кування підвищує твердість та міцність металу. Однак обробка металу холодним куванням дозволяла надавати форму лише невеликим за розмірами предметам – шпилькам, гачкам, наконечникам стріл тощо. Пізніше було освоєно технологію кування з попереднім нагріванням мідних самородків.



Рис. 43. Зовнішній вигляд самородка міді

Археологічні дані про початок використання мідних предметів людьми неоднозначні і йдуть у давнину. Вважається, що шумери та халдеї, що мешкали в стародавній Месопотамії, були першими народностями, які почали широко використовувати мідь. В

подальшому їхні знання з технології виготовлення мідних виробів були перейняті єгиптянами. У всякому разі, в Єгипті вже за 3000 років до н.е. використовувалися мідні предмети. Єгиптяни добували мідь на Синайському півострові та використовували її для виготовлення сільськогосподарських знарядь (мотики, серпи), а також посуду та інструментів ремісників (пилки, долота, ножі). Єгиптяни, які славилися пристрасстю до краси, виготовляли з міді дзеркала та бритви.

На Кіпрі III тисячоліттям до нашої ери датується функціонування мідних рудників та проведення виплавки міді. Латинська назва міді – «сиргум» бере свої витoki від місця видобування мідної руди на острові Кіпр.

Римська імперія також здійснювала контроль розвіданих родовищ міді по всій своїй імперії. Вчені, аналізуючи ізотопи міді та сліди домішок, які присутні в римських мідних монетах, визначили, що Іспанія, Кіпр і, меншою мірою, Тоскана, Сицилія, Великобританія, Франція, Німеччина та Близький Схід були джерелом мідної сировини для Римської імперії.

Поширенню використання міді сприяли такі її властивості, як здатність до холодного кування та простота виплавки з багатих руд. Основним недоліком міді є її низькі ливарні властивості. В більш пізні часи у чистому вигляді мідь стали застосовувати обмежено. Майстри перейшли до використання штучно виготовлених сплавів кількох металів та неметалевих елементів. Сплав - це матеріал, який утворюється у результаті затвердіння розплаву з двох або кількох окремих речовин, з яких хоча б одна є металом. В історичному плані серед мідних сплавів першим почав застосовуватися сплав бронза. Бронза - це подвійний або багатокомпонентний сплав, який в історичних артефактах містить мідь та такі хімічні елементи як миш'як, олово або свинець (крім добавок цинку). Найранніші вироби з олов'яної бронзи, які датовані кінцем 4-го ст. до н. е., були знайдені в Ірані. Припускають, що стародавніми металургами було виявлено феномен, що при змішування міді з миш'яком або оловом утворюється більш міцний і твердий метал, який:

- краще підходить для виготовлення зброї та інструментів;
- завдяки вищим ливарним властивостям дозволяє утворювати виливки більш складної форми, у порівнянні з чистою міддю.

Вироби з бронзи були значно міцнішими та краще заточувалися порівняно з чисто мідними артефактами, а також мали нижчу температуру плавлення. Ці переваги сприяли поширенню й

утвердженню бронзи як основного матеріалу для виготовлення знарядь праці, зброї і прикрас. Оскільки мідні руди ряду родовищ містять у своєму складі миш'як, утворення сплавів могло бути випадковим результатом плавлення такої металургійної сировини.

Виробництво бронзи могло бути освоєним незалежно в різних частинах світу. Китайці приблизно за 2500 років до н.е. почали використовувати бронзу з різним вмістом олова. Вони вперше почали використовували бронзові заготовки для карбування монет.

Значно пізніше людство освоїло виробництво латунних виробів. Латуні – це подвійні або багатокомпонентні сплави міді, у яких визначальним компонентом є цинк. Всі латуні мають гарні ливарні властивості: високу рідкоплинність, малу усадку, невелику ліквіацію.

Вже в період бронзової доби людині було відомо про існування заліза. Першим люди познайомилися з метеоритним залізом, але роздобути його було досить складно і вироби з нього, особливо зброя, виявлялися надзвичайно дорогими. Близько 1200 року до н. е., на Близькому Сході, хетти навчилися виплавляти сталь. Завдяки цьому, близькосхідні держави на деякий час стали настільки могутніми, що змогли кидати виклики Римській імперії, та завоювали величезні території на сучасному Аравійському півострові. Перевага сталевих зброї іспанців і португальців над бронзовою зброєю індіанців стала однією з причин легкої перемоги європейців над імперіями ацтеків та інків.

Сталь – сплав заліза з вуглецем, в якому вміст вуглецю складає до 2,14%. Сталь є основним конструкційним матеріалом сучасної цивілізації. Сталь добре зварюється, має високу міцність, пластичність, легко обробляється тиском і різанням. Застосування термічної обробки вже кілька тисячоліть дозволяє керовано отримувати сталі з різноманітними фізико - механічними властивостями.

Одночасно з освоєнням виробництва сталі стародавні металурги отримували чавун – сплав заліза з вуглецем, в якому вміст вуглецю складає від 2,14% до 6%. Чавун є найбільш низьковартісним серед металевих матеріалів. Він має високі ливарні властивості, легко обробляється різанням, але його механічні властивості є невисокими: він крихкий, практично не зварюється, непластичний, не піддається куванню. Це обмежувало застосування чавуну для виготовлення історичних артефактів, за винятком виготовлення складного художнього лиття.

У порівнянні з кількістю металів і сплавів, які використовуються в даний час, кількість відомих металевих матеріалів у давнину є малою. Було освоєно застосування і використовувалися до початку XVIII століття лише 8 з 70 металевих елементів (Fe, Cu, As, Sn, Ag, Au, Pb і Hg). Однак, це невелике число включає більшість таких найбільш поширених металів, як мідь, залізо, свинець і олово, і їх найважливіші сплави, такі як латунь, бронза, олово і сталь. Переважна більшість сучасних аналітичних методів для дослідження складу та будови цих металів та їх сплавів можуть бути застосовані до аналізу історичних артефактів.

3.1.Визначення властивостей металів і сплавів

Для розуміння раціональності використання матеріалів для виготовлення історичних артефактів, необхідно знати фізичні, механічні та технологічні властивості металів і сплавів.

До фізичних властивостей матеріалів належить питома густина, питомий електричний опір, температура плавлення тощо. Хімічні властивості характеризують поведінку матеріалів в хімічно активних середовищах, а технологічні – можливість проводити з матеріалом технологічні операції лиття (рідкоплинність, усадка), обробки тиском (ковкість), зварювання (зварюваність), обробки різанням (оброблюємість).

Механічні властивості характеризують здатність матеріалу витримувати дію механічного навантаження. За характером зміни в часі діючого навантаження механічні випробування поділяються на статичні (при поступово зростаючому навантаженні), динамічні (при ударному прикладанні навантажень) та втомленостні (при багаторазовому циклічному навантаженні). За напрямом дії розрізняють розтягуючі, стискаючі, згинаючі та скручуючі навантаження.

При прикладенні до зразків зовнішніх сил певної величини відбувається деформація та руйнування матеріалів. Для кожного металевого матеріалу існує певна межа прикладених зовнішніх сил, до якої він деформується, але зберігає цілість, тобто не розвиваються процеси руйнування.

Ступінь навантаження матеріалу характеризується величиною виникаючих напружень. У випадку розтягування (стискання) напруження визначають за формулою, МПа:

$$\sigma = \frac{P}{F_0},$$

де P – зусилля, прикладене до зразка, МН; F_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка, м².

До основних механічних властивостей матеріалів відносять міцність, пластичність і твердість.

Механічні властивості визначаються на спеціалізованих випробовувальних машинах шляхом розриву зразків зі стандартизованими розмірами й формою, які виготовлені з матеріалу, що досліджується (рис.44).

Міцність – здатність матеріалу не руйнуватись під дією зовнішніх сил. Вона характеризується величиною тимчасового опору (межею міцності), Ця характеристика визначається на розривній машині як напруження, при якому відбулось руйнування зразка в процесі випробування, МПа:

$$\sigma_B = \frac{P_p}{F_0},$$

P_p – зусилля, прикладене до зразка на розривній машині, при якому відбулося руйнування;

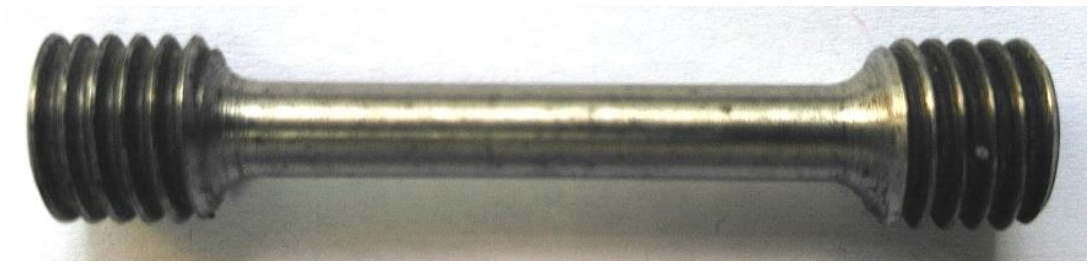
F_0 – початкова площа поперечного перерізу зразка, м².

Під дією зовнішніх сил у металевих матеріалах протікає пластична деформація, в результаті чого матеріал змінює свою форму та розміри. **Пластичність** – здатність матеріалу під дією навантаження змінювати без руйнування форму й розміри, а також зберігати утворену форму після зняття навантаження. Матеріали з низьким рівнем пластичності називають крихкими. Пластичність характеризується максимальним відносним видовженням, яке визначається на розривних зразках (рис. 44), одночасно з визначенням міцності. Відносне видовження δ – це відношення в процентах приросту довжини робочої частини зразка ($L_k - L_0$) після розриву до початкової довжини робочої частини зразка L_0 :

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100\%.,$$

де L_0 - початкова довжина робочої частини зразка;

L_k - довжина робочої частини зразка після розриву.



а)



б)

Рис. 44. Зразки для визначення міцності при розтягуванні та пластичності: а – до випробування; б – після випробування.



Рис. 45. Випробувальна розривна машина ZDM-10

Твердість – властивість матеріалу чинити опір проникненню в нього іншого, більш твердого тіла (індентора). Визначення твердості є одним із основних способів неруйнівного контролю властивостей матеріалів і її визначення є найбільш поширеним серед випробувань механічних властивостей матеріалів. Випробування на твердість відрізняються простотою і високою продуктивністю. Інформацію про значення твердості використовують для прогнозування значень твердості та пластичності матеріалу, що досліджується.

Тест на твердість, розроблений німецьким геологом і мінералогом Фрідріхом Моосом у 1812 році, був першим відомим тестом для оцінки стійкості матеріалу до утворення подряпин. Цей тест є простим, але він характеризується низькою точністю і має порівняльний характер.

Шкала Мооса для визначення відносної твердості методом царапання являє собою набір з 10 еталонних мінералів, які розташовані у комплекті у порядку зростання твердості. Еталонними матеріалами служать: 1 - тальк, 2 - гіпс, 3 - кальцит, 4 - флюорит, 5 - апатит, 6 - ортоклаз, 7 - кварц, 8 - топаз, 9 - корунд, 10 - алмаз (рис.46). У випадку, коли матеріал - еталон залишає подряпину на поверхні досліджуваної речовини, це є свідченням, що його відносна твердість є нижчою, ніж аналогічний показник матеріалу - еталона. Наприклад, гіпс може залишити царапину на тальку і, відповідно, він має більш високе значення твердості за шкалою Мооса, ніж тальк.

Розроблено альтернативну таблицю визначення твердості мінералів та металевих матеріалів, значення твердості яких можуть знаходитися між двома рівнями: золото, срібло від 2.5 до 3; мідь -3; залізо - від 4 до 5; скло - від 6 до 7; загартована сталь – від 7 до 8.

Простота і доступність тесту Мооса на твердість дозволила цьому методу знайти поширення у мінералогії та ювелірній справі. Шкала твердості Мооса проста у використанні, але недостатньо точна, оскільки містить всього 10 реперних точок. Утворені подряпини іноді можуть бути згубними для структурної цілісності поверхні матеріалу, що досліджується.

Перевага методу вимірювання твердості по Моосу полягає у тому, що цей метод заснований на процесі царапання, а не на вдавлюванні, як інші методи. Це особливо важливо у випадку дослідження крихких матеріалів, таких як скло або кераміка, які при вдавлюванні індентора розтріскуються без виникнення пластичної деформації. При застосуванні сучасних методів дослідження твердості в металевий артефакт вдавлюється під визначеним навантаженням невелика

сталева кулька (випробування на твердість за методом Брінелля) або алмазна пірамідка (випробування за методом Віккерса). Виходячи з розміру, властивостей та структури об'єктів, що досліджуються, використовуються різні види твердомірів.



Рис.46. Набір інструментів вимірювання твердості матеріалів за шкалою Мооса

Випробування твердості за Брінеллем (НВ) було першим методом, який знайшов у техніці універсальне визнання. При визначенні твердості за методом Брінелля у матеріал, що випробується, пресом (твердоміром) вдавлюють індентор - сталеву загартовану кульку (рис.47). Залежно від твердості й товщини зразка на твердомірі може бути встановлено кульки діаметром 2,5; 5 чи 10 мм, а зусилля тиску на індентор, відповідно, 1,8; 7,5 чи 30 кН. В результаті прикладання зусилля, індентор на поверхні металевого зразка залишає відбиток у вигляді півсфери певного діаметра і глибини. Розміри відбитка залежать від твердості матеріалу, що досліджується. Чим більший діаметр відбитка залишається від вдавлювання індентора, тим менші значення твердості характерні для аналізованого матеріалу. Діаметр

відбитка вимірюють за допомогою відлікового мікроскопа, який має шкалу з ціною поділу 0,05 мм (рис.48). Числа твердості за Брінеллем записують разом з індексом НВ (наприклад, 175 НВ). На практиці значення твердості визначають залежно від діаметра відбитка і навантаження за таблицями (табл.2).

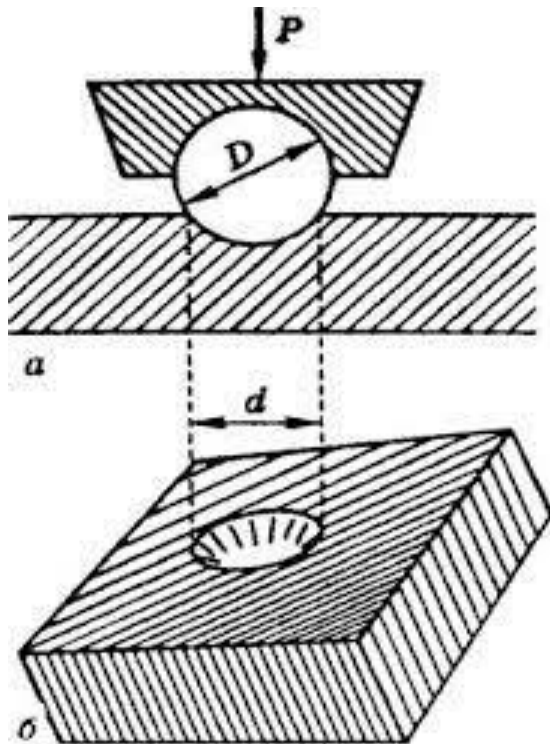


Рис.47. Схема визначення твердості за методом Брінелля (а):
утворення відбитку (б); твердомір (прес) Брінелля (в)

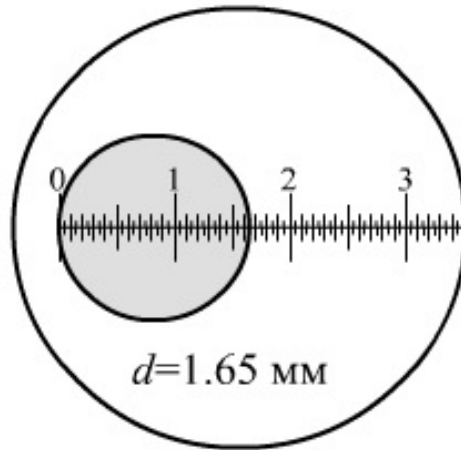


Рис. 48. Вимірювання діаметра відбитка при визначенні твердості за методом Брінелля

Таблиця 2

Визначення твердості за методом Брінелля за діаметром відбитка від дії індентора (сталюї загартованої кульки діаметром 10 мм) з зусиллям $P=30$ кН

$d_B, \text{мм}$	5,6	5,4	5,2	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0	3,8
НВ	111	121	131	143	156	170	187	207	229	255

Таблиця 3

Середньостатистичні значення твердості різних сплавів

Марка металу, який досліджується	Твердість за методом Брінелля НВ
Конструкційна сталь	170
Алюмінієві сплави	42-90
Бронза	130-150
Латунь	150-160

Твердість за Віккерсом (НV) визначається шляхом вдавлення в матеріал, що випробовується, алмазної пірамідки, яка має кут при вершині 136° (рис.49). Твердість за Віккерсом обчислюється за розміром відбитка, який утворюється навантаженим індентором. За вимірними значеннями діагоналей ромбовидного відбитка встановлюють число твердості за Віккерсом, які позначаються значком НV.

Вимірювання твердості за Віккерсом виконується в наступній послідовності:

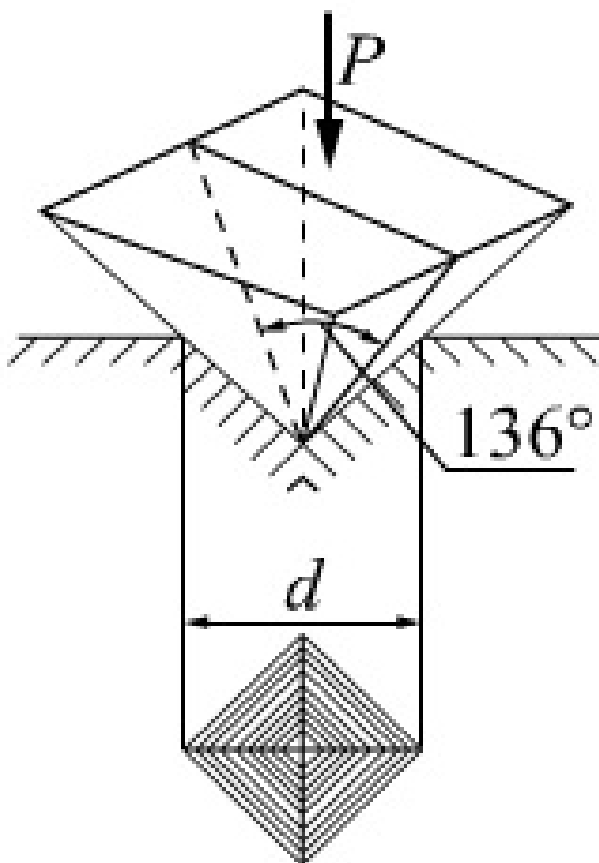
- зразок або деталь встановлюється на стіл твердоміра поверхнею, що вимірюється, догори;

- шляхом обертання рукоятки маховика, стіл піднімають догори до моменту утворення контакту з індентором;

- натискають на важіль, що запускає в дію механічний навантажуючий механізм;

- після дії навантаження впродовж встановленої тривалості випробувальна головка, із закріпленим у ній індентором, повертається у вихідне положення;

- стіл твердоміра зі зразком повертають на 90° до розміщення під об'єктивом відлікового мікроскопа і заміряють довжину діагоналей відбитка (рис.49,а).



а)



б)

Рис. 49. Схема визначення твердості за методом Віккерса: а - утворений відбиток індентора на поверхні зразка; б - твердомір за методом Віккерса моделі NOVOTEST TC-B-Ц

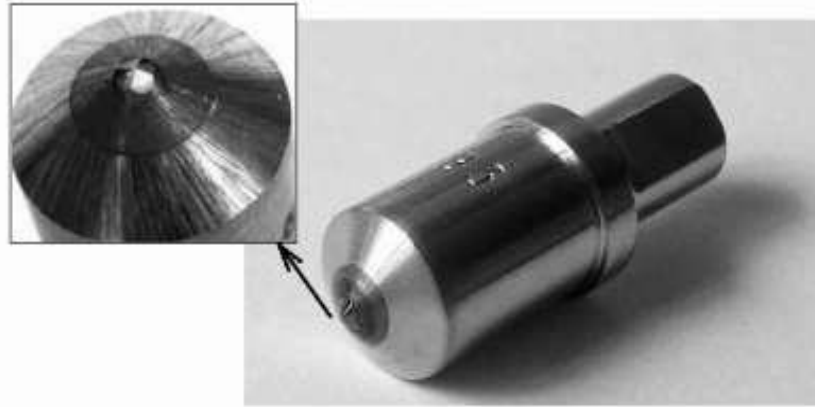


Рис.50. Індентор з алмазною пірамідою для визначення твердості за методом Віккерса

Чим більші за довжиною діагоналі залишаються у відбитка від вдавлювання індентора, тим меншими є значення твердості, які характерні для матеріалу, що аналізується. Стандартний запис результатів вимірювань має наступний вигляд: 440HV30/20, де 440 – значення твердості, HV – позначення шкали Віккерса, 30 – величина навантаження (кгс), 20 – час прикладення навантаження (секунд).

Переваги вимірювання твердості за методом Віккерса:

- вимірювання твердості за методом Віккерса проводиться при значно менших навантаженнях на індентор у порівнянні з методом Брінелля;
- можливість визначення твердості на зразках малої товщини та тонких поверхневих шарів, які нанесені на поверхню матеріалу артефакту;
- підвищена точність отриманих результатів завдяки високій твердості індентора (алмазної піраміди) та меншій деформації вимірювального вузла;
- вимірювання твердості відрізняється підвищеною точністю, оскільки довжина діагоналей відбитка вимірюється вимірювальним мікроскопом з точністю до 1 - 2 мкм.

3.2.Будова металів та сплавів. Основні положення

За будовою тверді металеві матеріали поділяють на кристалічні та аморфні. Метали та сплави за звичайних умов є кристалічними речовинами і у твердому стані складаються з великої кількості пов'язаних між собою кристалів.

Для кристалічного стану характерним є певне закономірне розташування атомів у просторі. Атоми в металах розташовані упорядковано по групах паралельних площин. Ці площини утворюють просторову кристалічну ґратку, у вузлах якої розташовуються атоми (рис. 51). Відстані між паралельними площинами (a , b , c), що утворюють комірку називаються періодами (параметрами) кристалічної ґратки. Вимірюються ці величини в ангстремах ($1\text{Å}=1\cdot 10^{-10}\text{ м}$). Існує значна кількість комбінацій просторового розташування атомів у кристалічних ґратках, що визначається природою металу, характером міжатомних зв'язків, температурою, тиском тощо. Кожен металевий хімічний елемент в твердому стані має свою, характерну за будовою і параметрами, кристалічну ґратку.

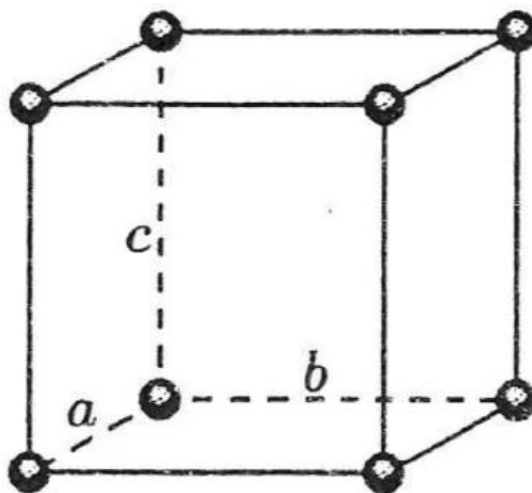


Рис. 51. Елементарна кристалічна ґратка металів

В об'ємноцентрованій кубічній ґратці (ОЦК) атоми розташовані по вершинах куба і один атом у центрі куба (рис. 51, а). Таку кристалічну ґратку при кімнатній температурі має альфа - залізо (Fe_α), хром та деякі інші метали.

У гранецентрованій кубічній ґратці (ГЦК) атоми розташовані у вершинах куба і в центрі кожної грані (рис. 51, б). Кристалічну ґратку такого типу мають: нікель, срібло, золото, свинець, мідь, гамма - залізо (Fe_γ), яке існує при підвищених температурах. Метали з гранецентрованою кубічною ґраткою, як правило, придатні для оброблення методами пластичного деформування.

Гексагональну ґратку щільного пакування (ГЩП) мають магній, цинк, берилій тощо. Атоми у ґратках з такою будовою розташовані у

вершинах і центрі шестигранних основ призми та три атоми - у середній площині призми (рис. 52, в).

Властивість металів змінювати будову своєї кристалічної ґратки при певних температурах, у процесі нагрівання або охолодження, носить назву поліморфізм. Поліморфне перетворення полягає в тому, що при нагріванні та охолодженні при визначених температурах (критичних точок), змінюється будова кристалічної ґратки. Такі перетворення є характерними для таких металів як залізо, олово, титан, марганець тощо. Кожна з таких модифікацій має свій температурний інтервал існування, кожне поліморфне перетворення відбувається при певній незмінній температурі. Поліморфну модифікацію металу, стійку при найнижчій температурі, позначають літерою α , при більш високій - β , далі - γ тощо. Внаслідок поліморфного перетворення утворюються нові кристалічні зерна видозміненої форми та розміру. Таким чином при протіканні поліморфного перетворення відбувається перекристалізація. При цьому властивості металів і сплавів змінюються стрибкоподібно.

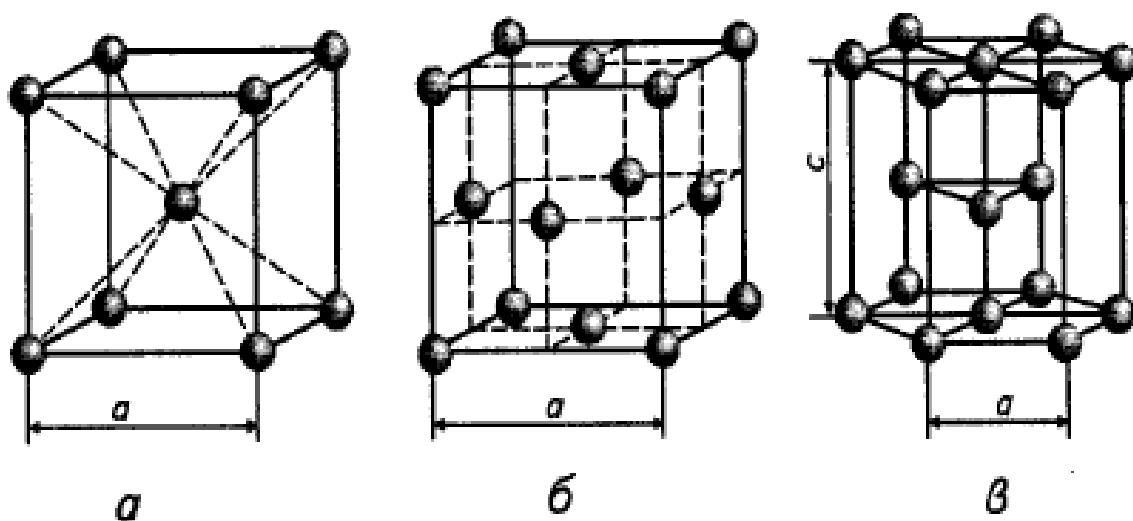


Рис.52. Характерні типи кристалічних ґраток: а – кубічна об'ємноцентрована; б – кубічна гранецентрована; в – гексагональна щільного пакування

Розглянемо закономірності фазових перетворень і будови хімічно чистого заліза. При температурі нижче 1400°C хімічно чисте залізо має кубічну гранецентровану кристалічну ґратку з параметром $a = 3,64 \text{ \AA}$ (γ -залізо). При зниженні температури до 911°C γ -залізо переходить у немагнітне β -залізо з об'ємноцентрованою кубічною ґраткою і параметром $a = 2,90 \text{ \AA}$. Подальше охолодження до 768°C призводить

до перетворення немагнітного β -заліза у магнітне α - залізо з ОЦК-граткою і параметром $a = 2,86 \text{ \AA}$. Наявність кількох поліморфних модифікацій заліза лежить в основі процесів формування структури і властивостей залізо - вуглецевих сплавів.

При температурах, близьких до температури кристалізації, у рідкому металі можливе утворення мікроскопічних скупчень атомів, які розміщені аналогічно до їх положення у кристалах. Такі скупчення атомів виконують роль центрів кристалізації. По мірі охолодження кристали ростуть у розгалуженій деревоподібній формі яку називають дендритами (рис. 53). Наявність дендритної структури є характерним для артефактів із металів і сплавів, виготовлення яких здійснено з використанням методів ливарного виробництва.

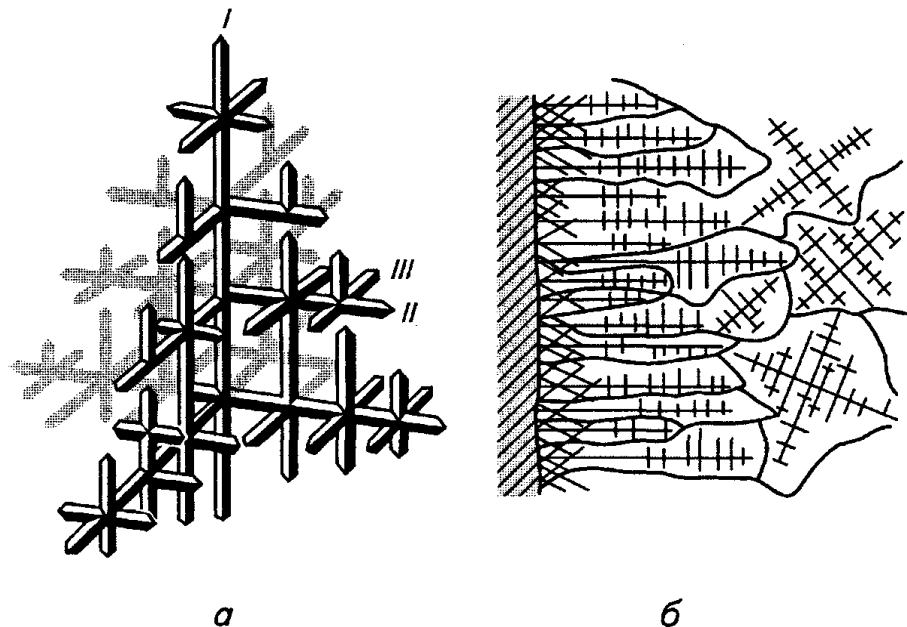


Рис.53. Схема росту дендрита (а) і зеренна структура після кристалізації (б)

Характерним для дендритної кристалізації є те, що вісі дендритів ростуть переважно у напрямках більш інтенсивного тепловідведення. У цьому напрямку формується вісь першого порядку – стовбур майбутнього дендритного кристалу. Подальше збільшення розмірів осі першого порядку відбувається не лише за довжиною, а й за перерізом зростаючого кристалу - від осей першого порядку під кутом близьким до прямого починають рости нові гілки - осі другого, третього та інших наступних порядків. З розростання гілок вищих порядків поступово зменшуються проміжки, які займає рідкий метал і утворюється полікристалічна будова.

В процесі кристалізації з розплавленого металу утворюються кристали неправильної форми, які називаються зернами (рис. 3а). Зерно є область розміром 50-500 мкм, яка відокремлена від подібних сусідніх областей межею розділу. Зерно не є монолітним кристалом, оскільки складається із окремих блоків утворюючи мозаїчну структуру (рис. 54).

У сплавах у гілках дендритів різного порядку зерна можуть мати різну форму та розміри, а також різний хімічний склад. Гілки першого порядку у дендритах при кристалізації більш насичені компонентами з того металу, що має вищу температуру плавлення. Таку неоднорідність складу в межах одного дендритного кристалу називають дендритною ліквіацією.

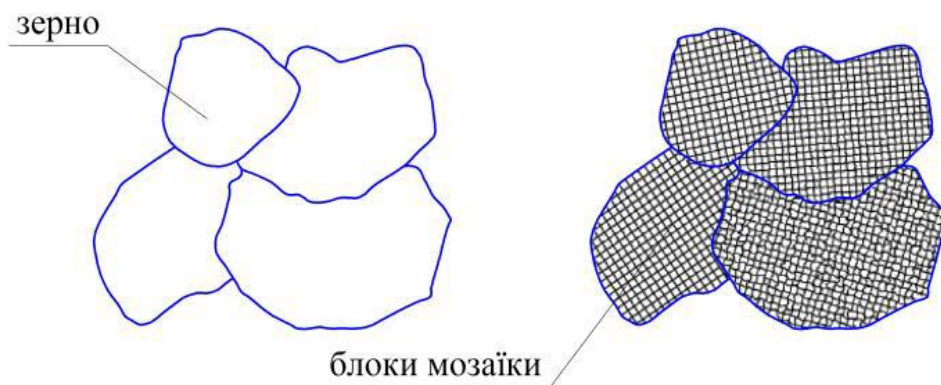


Рис. 54. Схема блочної (мозаїчної) структури зерна

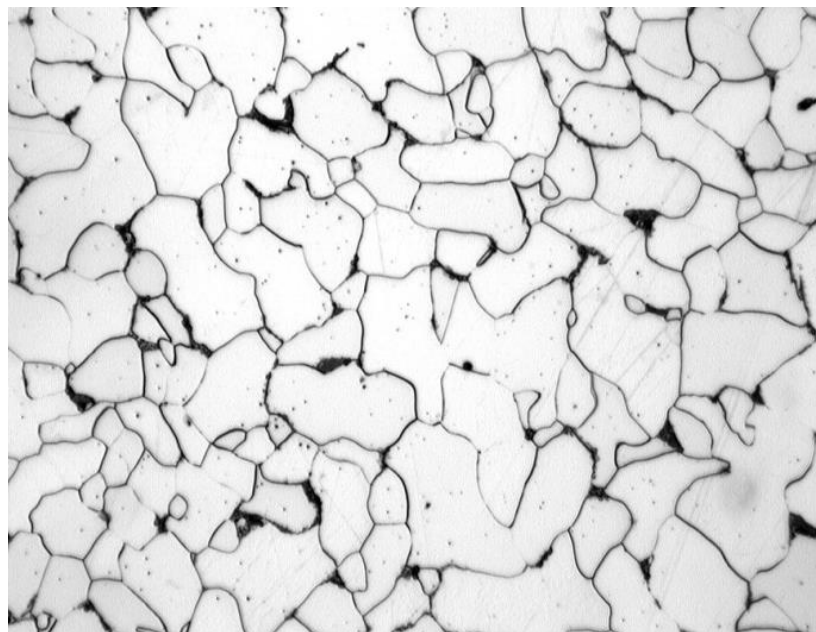
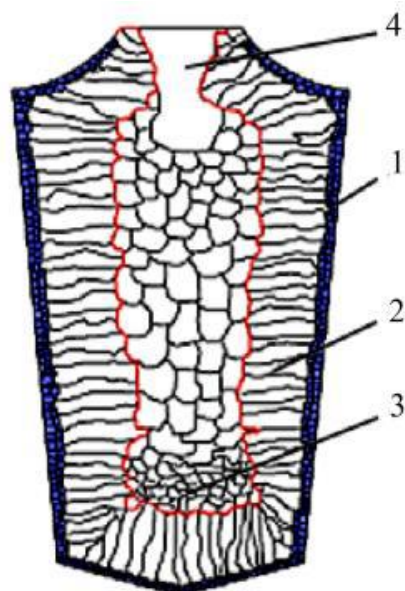


Рис.55. Форма зерен альфа - заліза при кімнатній температурі

При заливанні рідкого металу у ливарну форму для отримання зливка на характер кристалізації значний вплив мають процеси відведення тепла та перемішування металу, які впливають на утворення розмірів та форми зерен (рис. 56). В перший момент контакту з холодною стінкою форми швидкість охолодження розплавленого металу досить висока, тому він затвердіває у вигляді масиву дрібнозернистих кристалів – утворюється зона дрібних кристалів (рис.56, поз.1).

Після утворення біля поверхні ливарної форми такої зони умови тепловідведення змінюються і ступінь переохолодження зменшується. В результаті із невеликої кількості центрів кристалізації починають рости стовбурні кристали, які орієнтовані нормально до поверхні форми і утворюють стовбурну зону (рис.56, поз. 2). В центрі зливка, де відсутній визначений напрямок відведення тепла, відбувається повільне охолодження, що приводить до утворення зони крупних кристалів порівняно правильної форми (рис.56, поз. 3). У верхній частині зливка внаслідок зменшення об'єму рідкого металу при охолодженні та кристалізації утворюється усадкова раковина (рис.56, поз. 4).



а)

б)

Рисунок 56. Структурна будова зливка: а – зональна; б – переважно стовбурна будова (переріз зливка): 1 – зона дрібних рівносторонніх кристалів; 2 – зона стовбурних кристалів; 3 – зона крупних рівносторонніх кристалів; 4 – усадкова раковина

Реальна внутрішня кристалічна структура в металевих матеріалах не є ідеально впорядкованою, а має ряд дефектів кристалічної будови, які істотно впливають на властивості металевих матеріалів. Розрізняють три види типових дефектів кристалічної будови: точкові, лінійні і поверхневі.

До точкових дефектів кристалічної будови (рис. 57) відносяться вакансії ("дірки"), міжвузлові атоми, розміщення атомів домішок тощо. В результаті дії температури, пластичної деформації, наявності домішок у вузлах кристалічної ґратки можуть утворюватися як "порожні місця" (вакансії), так і міжвузлові атоми, що вийшли з вузлів або атоми домішок. Точковий дефект викликає місцеве спотворення кристалічної ґратки і, як наслідок, зміну механічних, фізичних та інших властивостей металевих матеріалів.

Лінійні дефекти (дислокації, ланцюжки вакансій і міжвузельних атомів мають малі атомні розміри у двох вимірах, а в третьому - вони значно більшого розміру. Дислокацією називається лінійна недосконалість кристалу (лінійні дефекти), що утворює межу неоднорідного зсуву або повороту кристалічної ґратки (рис. 57). Лінійні дислокації утворюються при кристалізації металів, а також в процесі пластичної деформації і фазових перетворень. Дислокації оточуються полями пружних напружень, що викликає спотворення кристалічної ґратки. Загальна кількість дефектів у кристалічній будові металевих матеріалів є величезною і суттєво впливає на рівень властивостей.

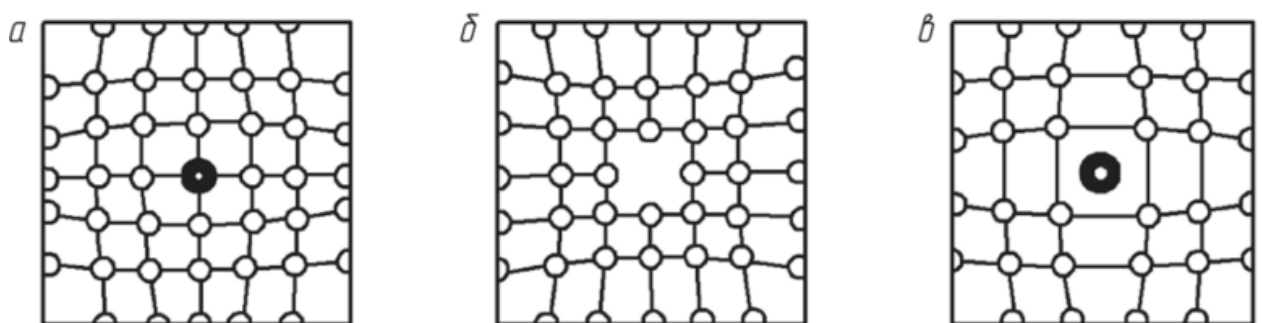


Рис.57. Точкові дефекти кристалічної ґратки: а - домішковий атом впровадження; б - вакансія; в - міжвузловий атом

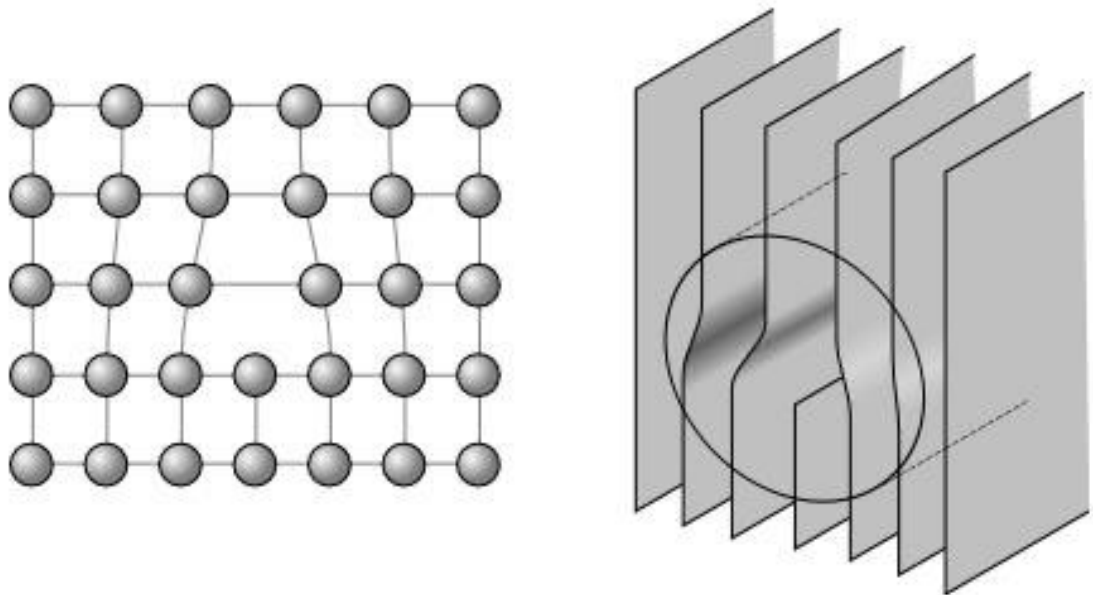


Рис. 58. Краєва дислокація у кристалі

Як правило, на межі між зернами атоми мають менш правильне розташування, чим усередині зерен. По межах зерен скупчуються дислокації, домішки і включення, тому ці ділянки, зазвичай, є лімітуючим елементом міцності кристалічного матеріалу. На відміну від дислокацій об'ємні дефекти (пори, тріщини й подряпини) за розмірами значно перевищують розміри дислокацій.

3.3. Дослідження структури металів та сплавів

Структурою називають внутрішню будову металевого матеріалу, яка характеризується складом, формою, розмірами та розташуванням зерен. Структура, поряд з хімічним складом, визначає комплекс властивостей металів і сплавів. Наприклад, чим меншим є розмір зерна в певному виді матеріалу, тим вищим є рівень його механічних властивостей. Розуміння зв'язку між мікроструктурою та властивостями відіграє ключову роль при розробці та виробництві матеріалів.

У археологів нерідко виникають питання щодо якості металевих виробів, їх механічних властивостей, а також про способи їх виготовлення та обробки (лиття у піщану чи кам'яну форму, зі швидким або повільним охолодженням, гаряче або холодне кування, зварювання тощо). Задовільні результати ідентифікації археологічних артефактів отримуються при використанні простих методів мікроскопічного дослідження будови матеріалів. Для отримання

інформації про історію виготовлення матеріалу, включаючи його плавку, рафінування та технологію обробки, разом із результатами хімічного аналізу, використовують металографію.

Металографія це наукова дисципліна, яка вивчає структурні особливості металевих сплавів. Предметом металографії є спостереження та визначення просторового розподілу зерен, складових, включень та фаз у металевих сплавах. Металографія, у поєднанні з результатами хімічного аналізу, служить мовою, яка використовується для читання історії об'єкта так само, як письмова мова може бути використана для читання стародавнього тексту. Отримання такої інформації може бути застосоване не лише до археологічних об'єктів, але й до історичних об'єктів із недавнього минулого, наприклад, періоду промислової революції.

Розрізняють макроструктурний і мікроструктурний методи вивчення будови металів.

Макроструктурний метод - дослідження будови металів неозброєним оком або із застосуванням лупи, що дає збільшення у 5 - 30 разів. Макроаналіз дає можливість виявляти раковини, шлакові включення, порушення суцільності металу, тріщини та інші дефекти будови сплаву, хімічну і структурну неоднорідність зразків.

Мікроструктурний аналіз - метод дослідження структури металів та їх сплавів за допомогою оптичних і електронних мікроскопів при збільшеннях вище 50 разів (50x). Мікроскопічний аналіз дозволяє встановити передісторію одержання матеріалу, тобто визначити характер, тип та якість попередньої обробки: особливості процесу лиття, обробки тиском, термічної обробки, зварювання. Мікроструктурні дослідження часто є першим кроком отримання уточнюючої інформації щодо особливостей будови історичного артефакту. Металографія є важливим інструментом, який може дати підказки про технологію виготовлення об'єкта або може допомогти відповісти на питання, які виникають під час підготовки до реставрації об'єкта.

Основним інструментальним методом, що застосовується в металографії є оптична мікроскопія. Оптичну мікроскопію можна проводити двома основними способами: у прохідному світлі та у відбитому світлі.

При мікроскопії у прохідному світлі проводять дослідження у тонкому напівпрозорому зразку. Цей метод використовується для петрографічного дослідження кристалічного складу мінералів і

кераміки з зернами з різними оптичними властивостями. Метод мікроскопії у прохідному світлі є непридатним для дослідження металів, які є оптично непрозорими.

При мікроскопії у відбитому світлі проводиться візуальне вивчення поверхні відполірованих зразків досліджуваного матеріалу при великому збільшенні. Цей метод знаходить поширення для дослідження мікроструктури металевих матеріалів і вважається стандартним першим кроком у їх аналізі.

Будову металевих матеріалів досліджують на поверхні спеціально підготовлених зразків, які називають мікрошліфами. Зразок вирізають з ділянки артефакту, яка є найбільш інформативною для вирішення завдань металографічного дослідження. Відполіровані мікрошліфи обробляють (протравлюють) у хімічних реактивах, дія яких заснована на здатності по-різному розчиняти або зафарбовувати структурні складові, а також виявляти мікропори, тріщини, корозійні шари та інші дефекти металу. Застосовуючи металографічні дослідження можна отримати відповідь на наступні питання:

1. Виробничі процеси, які було використано для виготовлення історичного артефакту. Наприклад, чи був він відлитою у ливарну форму чи його обробляли за допомогою кування та використовували термічну обробку.

2. Встановлення теплової історії об'єкта. Процеси загартування та відпускання спричиняють певні зміни в мікроструктурі, які можливо встановити при дослідженні мікрошліфа.

3. Природа металу або сплаву, що було використано для виготовлення історичного артефакту. Наприклад, багато знецінених срібних предметів виготовлені зі срібно-мідних сплавів і в їх структурі обидві складові чітко виділяються на поверхні мікрошліфа. Вони проявляються як фаза, багата на мідь, та як фаза, багата на срібло.

Підготовка зразка до металографічного аналізу включає наступні основні етапи.

Етап 1. Відбір зразків має вирішальне значення для успіху наступного дослідження - зразок для аналізу має бути характерним для всього досліджуваного артефакту. Має значення правильний вибір поверхні, по якій потрібно приготувати мікрошліф. За музейними стандартами зразки розміром понад 3 мм вважаються великими. Для отримання корисної інформації методом металографії достатньо дослідження зразків розміром всього 1 мм, які можна відділити з мінімальною шкодою для цілісності ряду історичних артефактів. Перед

тим, як буде відібрано зразок, історичний артефакт має бути попередньо сфотографований або замальований. Це особливо важливо, якщо розміри артефакту суттєво змінюються після відділення зразка для дослідження. Після цього з обраної ділянки вирізують темп лет – пластинку певної товщини.

Проблеми, які пов'язані з відбором зразків з історичного артефакту для проведення металографічного дослідження є досить складними. Якщо очікується, що буде завдано якоїсь шкоди артефакту, завжди слід спочатку проконсультуватися з власником та отримати необхідний дозвіл на проведення робіт. Власнику слід чітко пояснити, з якими змінами зразок може бути повернутий після відбору проби для металографічного дослідження, а також яку саме інформацію очікується отримати від проведення комплексного аналізу зразка. Власник має отримати копію письмового звіту, який підготовлено за результатами експертного дослідження, а також надати мікрофотографії структури, вказати склад використаного травильного розчину і номер, який було присвоєний зразку в лабораторії. Якщо пошкодження при відборі зразка є таким, що його можна замаскувати, власнику має бути надана можливість вирішити, щодо за шпарування утвореної порожнини в артефакті. Доцільно заповнити утворені невеликі отвори або відсутні кути синтетичною смолою, колір якої співпадає з кольором поверхні об'єкта. Для такого декорування використовують досить в'язку композицію на основі епоксидної смоли, якій надали забарвлення добавками порошкових пігментів.

Існує ряд способів для вилучення зразка, що залежить від природи об'єкта і сплаву, з якого його було виготовлено. При відділенні вручну темпера від великих зразків використовують ножівку з дрібнозубим полотном. Також для цих цілей може бути використана тонка ювелірна пилка. Для видалення циліндричного керну може використовувати пустотілі свердла. Вирізання темпера при різанні металу без застосування охолодження, може призвести до виникнення суттєвих структурних змін, внаслідок чого результати дослідження можуть бути дуже хибними. Головною вимогою до процесу вирізання темп летів для металографічного дослідження є недопущення під час різання нагрівання вище температур поліморфного перетворення. Вирізання темп летів зазвичай викликає значні втрати матеріалу зразка у вигляді дрібних ошурків. Важливо, щоб цей порошок був зібраний і зберігався для аналітичних цілей, наприклад, для аналізу

хімічного складу матеріалу історичного артефакту спектральними методами.

В дослідницьких лабораторіях для вирізки темп летів використовують різні модифікації відрізних машин з абразивними кругами, які оснащені системою охолодження зони різання водою, тримачами зразків, механізмами регулювання зусилля, що прикладаються до ріжучого інструмента.

При проведенні металографічного аналізу зразки, що досліджуються, не обов'язково мають бути суцільно металевим. Значний інтерес для дослідників можуть становити корозійні шари, шари фарби, скали зіпсованої емалі, чернь і патина тощо. У практиці відбору зразків для видалення невеликих частинок продуктів корозії використовують скальпелі.

Етап 2. Для зручності виготовлення мікрошліфів темплети фіксують в механічних затискачах або шляхом їх заливки у формочках (оправках) спеціальними термореактивними смолами. Ця операція підготовки шліфу дозволяє:

- надійно закріпити темплет у потрібній площині, зберігаючи плоскопаралельність, запобігаючи закругленню країв зразка при проведенні полірування;

- уніфікувати форму темплета для автоматичної пробопідготовки;

- промаркувати зразок;

- знизити травматизм при проведенні ручного шліфування та полірування.

Фіксування дозволяє якісно підготувати шліфи для зразків з тонким перерізом (листи, дріт), а також оптимізувати пробопідготовку зразків, фіксуючи кілька темплетів в одному блоці.

Темплети перед подальшою обробкою знежирюють ацетоном або етиловим спиртом, висушують і розміщують всередині циліндричних форм (оправок), які встановлено на гладку скляну пластинку. Дрібні за розмірами зразки, шматочки тонкого дроту або тонкого листа потребують фізичної підтримки на етапі монтажу у формочці. Так, для закріплення у вертикальному положенні тонких темплетів використовують підпорки із сірників. Деякі дослідники попередньо приклеюють такі зразки до скляного дна формочки за допомогою клею або каплі розплавленого воску. Підготовлені форми заливають холодною монтажною епоксидною або акриловою смолою з її подальшим незворотним затвердінням на повітрі.

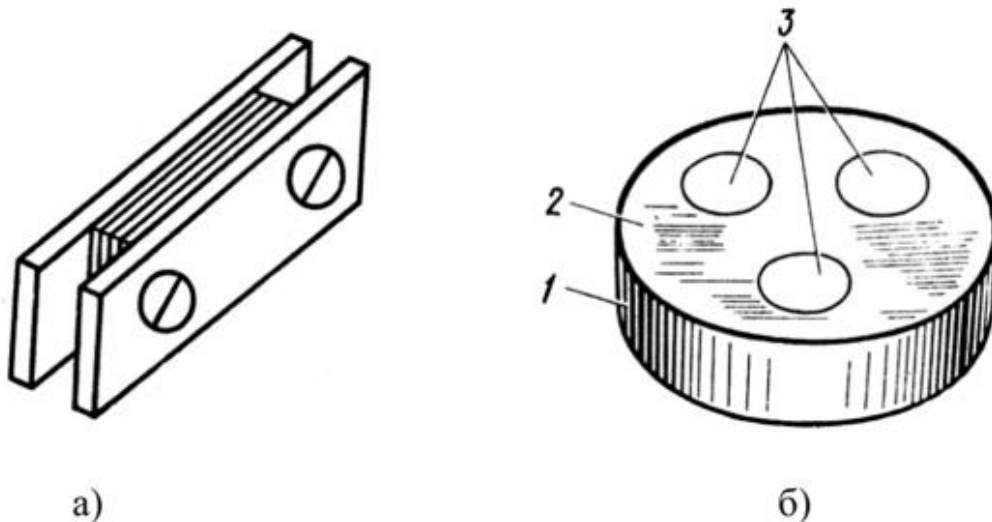


Рис.59. Затискач для мікрошліфів (а) та металева оправка із залитими у термореактивну полімерну смолу мікрошліфами (б): 1- сталева циліндрична форма; 2- затверділа термореактивна смола; 3- досліджуемі зразки

Якщо темплет вставляється в форму похило (під кутом до горизонтальної поверхні) частина площі поверхні зразка буде здаватися більшою після шліфування та полірування. Зразок, який розміщено під кутом, називається конічним перерізом. Ця методика може бути використана для отримання збільшеного зображення поверхневих шарів або та встановлення особливостей, які важко виявити при їх перпендикулярному розміщенні.

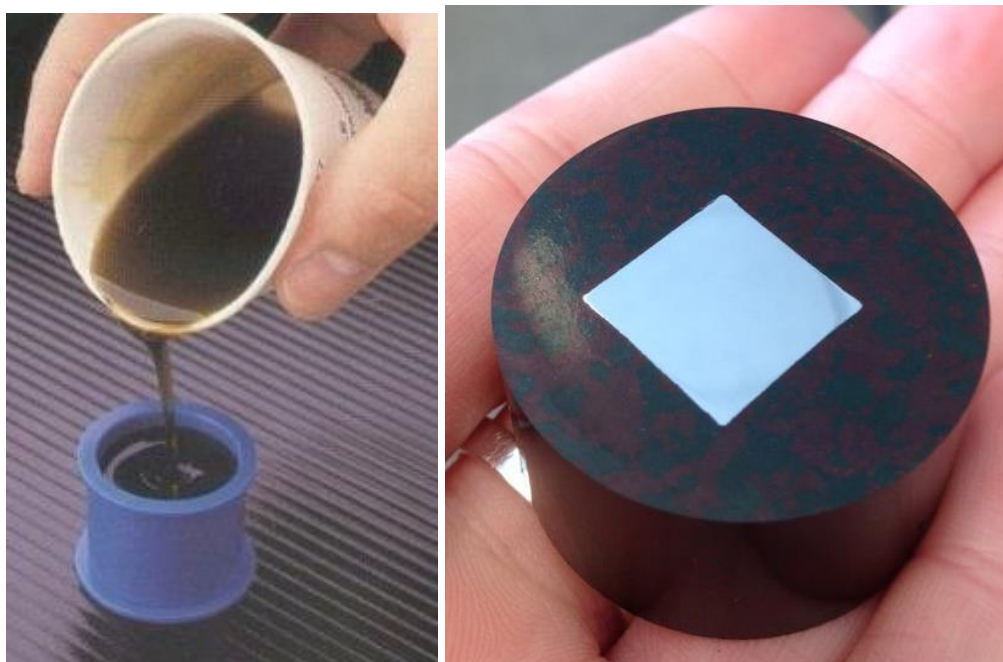


Рис.60. Процес заливання темплета у формочці рідкою термореактивною смолою (а), готовий мікрошліф (б)

На ринку пропонується ряд термореактивних синтетичних смол, які призначені для закріплення металографічних зразків. Епоксидні, поліефірні та акрилові смоли є найбільш поширеними. Ці смоли використовуються з каталізаторами. Додавання кількох крапель каталізатора до смоли за кілька хвилин викликає початок процесу гелеутворення. Епоксидні смоли добре зчіплюються з поверхнею зразків і характеризуються незначною усадкою під час затвердіння. Паперову етикетку розміщують у верхній частині під тонким шаром смоли із зазначенням номера, що при подальшій обробці дозволяє правильно ідентифікувати зразки. Для прискорення затвердіння епоксидної смоли застосовують обдування формочки з залитими зразками теплим повітрям від фена.

Етап 3. Отримання дзеркальної поверхні темплета досягається кількома послідовними етапами шліфування та полірування з поступовим зменшенням розмірів абразивних частинок.

Сучасні шліфувально-полірувальні машини мають плоскі обертові круги. Для шліфування на кругах закріплюється наждачний папір різного ступеня грубості (номери 120 – 600 позначають розмір зерен абразивного порошку, прикріпленого до паперової чи тканинної основи). Починаючи з більш грубого паперу на кожному виді абразивного матеріалу зразок шліфують до тих пір, поки повністю не зникнуть всі сліди подряпин від попередньої операції шліфування. При переході на наступний номер паперу зразок очищають від залишків абразиву попереднього шліфування і переходять до шліфування на наждачному папері з більш дрібним абразивом. Зазвичай використовують обробку з переходами на 4–5 номерах шліфувального паперу.

Механічне полірування ведуть на полірувальному верстаті, диск якого обтягнутий товстою тканиною (фетр, сукно). Тканину періодично поливають водною суспензією, що містить дрібні абразивні частки оксидів алюмінію, хрому. Для дослідження стародавніх металів найкращі результати можна отримати шляхом полірування на алмазно-просочених ротаційних полірувальних кругах. Алмазні порошки зазвичай поставляються в тубиках з пастою або в аерозольних балонах у суспензії на масляній основі. Звичайний діапазон розмірів алмазного порошку для полірування мікрошліфів: від шістдесяти мікрон до одної чверті мікрона. Полірування проводиться шляхом використання 6 – 8 типів алмазної пасту з поступовим

переходом від більш грубої до більш тонкої пасти за розміром абразиву.

Полірування здійснюється шляхом притискання зразка до полірувальної тканини, що обертається. Застосовується як ручний, так і автоматичний режим полірування з використанням спеціального утримувача з можливістю регулювання сили натискання на зразок (рис.62). Надто низький тиск уповільнює швидкість полірування, занадто великий тиск може спотворити поверхню. Система керування дозволяє регулювати швидкість та напрямок обертання диска, подачу води та полірувальних суспензій. Коли поверхня набуває дзеркального блиску, полірування припиняють. На якісно відполірованому мікрошліфі при спостереженні під мікроскопом мають бути відсутні риси, подряпини та інші механічні дефекти.



Рис.61. Шліфувально-полірувальна машина

Етап 4. Дослідження поверхні відполірованого мікрошліфа є малоінформативним. На світлому полі можуть спостерігатися лише певні дефекти – тріщини, пори, неметалеві включення. Травлення це обробка відполірованої поверхні мікрошліфа спеціальними реактивами на основі кислот, лугів або сольових розчинів, що дозволяють виявляти та диференціювати структурні складові металевих сплавів. Травлення поверхні мікрошліфа забезпечує неоднакове відбиття світла різними структурними складовими та чітке виділення меж зерен,

робить шорсткими певні ділянки зерна та фази, які потім виглядають більш темними при дослідженні у відбитому світлі. Хімічне травлення здійснюється шляхом занурення зразка в реактив, або протирання зразка за допомогою тампона. Тривалість травлення підбирається експериментальним шляхом. Ознакою достатнього травлення є потемніння поверхні.

Відповідно до правил металографічного дослідження, перед проведенням травлення поверхня мікрошліфа повинна бути попередньо дослідженою в неперотравленому стані (рис.63). Це пов'язано з тим, що в процесі травлення можуть розчинятися окремі види включень. Травлення може не знадобитися при дослідженні деяких археологічних матеріалів. Так, якщо зразок є двофазним, особливості структури в окремих випадках будуть спостерігатися навіть у нетравленому стані.



Рис.62. Шліфування темплета на шліфувально-полірувальній машині

Для зразків із конструкційних сталей поширеним травником є 3% розчин азотної кислоти в етиловому спирті. Для міді та її сплавів у якості травника використовують водний розчин соляної кислоти (HCl) та хлорного заліза ($FeCl_3$). Поліровану поверхню мікрошліфа занурюють на кілька секунд у реактив до утворення рівного матового відтінку. Потім мікрошліф промивають водою, етиловим спиртом і просушують шляхом притискання до фільтрувального паперу. У процесі травлення кристали розчиняються з різною швидкістю, так як

вони по-різному орієнтовані щодо досліджуваної поверхні. Межі між кристалами містять підвищений відсоток домішок, тому вони розчиняються швидше кристалів. Структура, що розчинилась на більшу глибину, під мікроскопом має темніший колір. Межі зерен стають видними у вигляді тонкої темної сітки. Іноді травленням спеціальними реактивами отримують різнокольорове забарвлення структурних складових сплаву.

Підбір складу відповідних травників і послідовності травлення в сплавах міді дозволяє чітко диференціювати фази. Наприклад, у латунях під дією хромової кислоти α -фаза забарвлюється в темніший колір, ніж β -фаза. Для кольорового відтінення поверхні мікрошліфів мідних сплавів проводять попереднє травлення у 10% водному розчині персульфату амонію. Додаткове травлення цих зразків тіосульфат/ацетатним травником в литій оловяній бронзі зафарбовує дендритні області в синій колір.

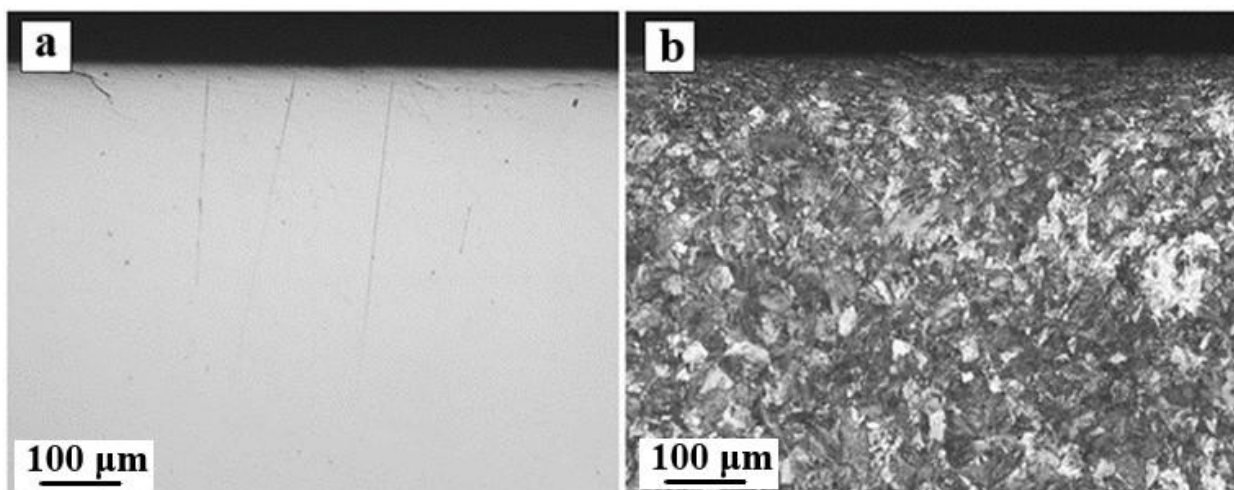


Рис.63. Структура робочої поверхні сталевго артефакту: а – не протравлений мікрошліф; б – протравлений ммикрошліф шліф

Для виявлення структури полірованої металевої поверхні також застосовують електролітичне травлення, яке проводиться шляхом диференційованого розчинення різних складових під дією електричного струму на занурений в електроліт зразок. Застосування електролітичного травлення не доцільно застосовувати для дослідження археологічних артефактів, які мають значне корозійне руйнування. При наявності продуктів корозії такий вид травлення може привести до виникнення локальних електрохімічних реакцій з надмірним розчиненням окремих ділянок зразка.

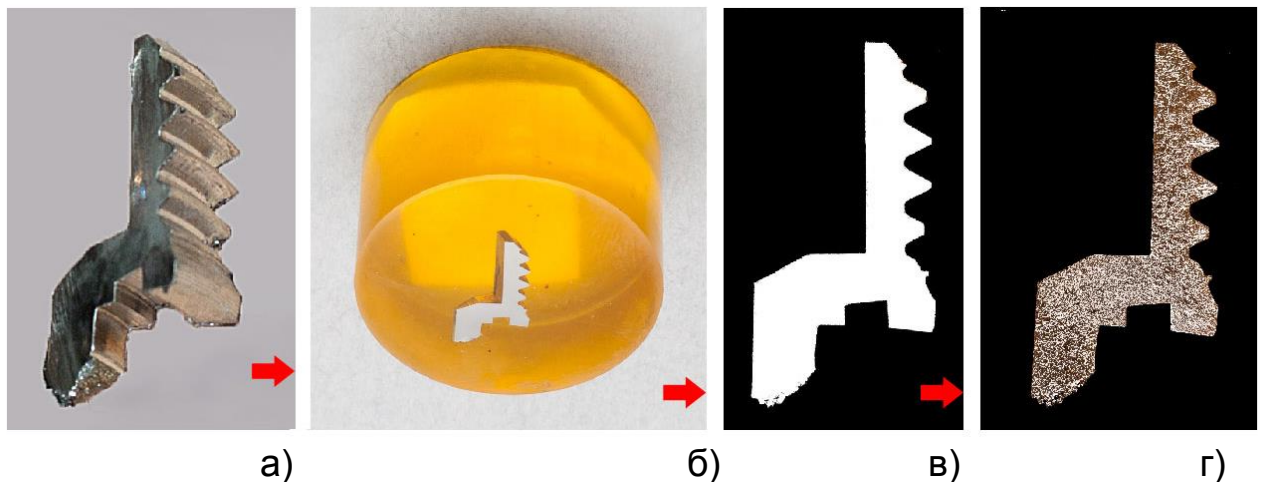


Рис.64. Послідовність виготовлення мікрошліфа: темплет, який вирізано з артефакту (а); мікрошліф, який закріплений у полімерній термореактивній смолі (б); мікроструктура не протравленого мікрошліфа (в); мікроструктура протравленого мікрошліфа (г)

В багатьох випадках застосування лише одного типу травника не дає повної інформації про особливості будови матеріалу. Деталі не виявлені при використанні лише одного травника можуть стати видимим після переполірування і використання іншого реагента.

Підготовлені до дослідження мікрошліфи вимагають дбайливого зберігання, що виключає можливість попадання на його поверхню рідин, впливу агресивних корозійних середовищ, механічної дії тощо. Зберігання мікрошліфів здійснюють у закритих ємностях з фіксованою температурою та вологістю. Для зберігання висушених зразків у сухій атмосфері використовують герметично скляні ємності - ексикатори. Герметичне ущільнення ексикатора підтримується шляхом нанесення силіконового мастила на поверхню, де з'єднуються кришка та корпус. Усередині ексикатора додатково можуть розміщуватися речовини – осушувачі повітря.

Мікроструктуру металів і сплавів вивчають на оптичних мікроскопах у відбитому світлі при збільшенні від 50 до 1000 разів. Конструкція металографічного мікроскопа забезпечує спрямування променів світла крізь об'єktiv на поверхню мікрошліфа. Відбите від поверхні, що досліджується, світло повертається назад через об'єktiv до окуляра, що дає змогу спостерігати структуру на поверхні мікрошліфа.

Мікроструктуру металів і сплавів вивчають на оптичних мікроскопах у відбитому світлі при збільшенні від 50 до 1000 разів. Конструкція металографічного мікроскопа забезпечує спрямування

променів світла крізь об'єктив на поверхню мікрошліфа. Відбите від поверхні, що досліджується, світло повертається назад через об'єктив до окуляра, що дає змогу спостерігати структуру на поверхні мікрошліфа.



Рис.65. Лабораторний скляний ексікатор для зберігання мікрошліфів

При інверсійній конструкції металографічного мікроскопа об'єктив знаходиться під мікрошліфом, який розташований досліджуваною поверхнею донизу на предметному столику. При такій компоновці знімаються обмеження стосовно форми та розміру зразка.

Мікроскоп моделі ММВ виробництва фірми МІКРОТЕХ (Україна) – це професійний інверсійний металографічний мікроскоп, який використовується для ідентифікації і аналізу структури різних металів і сплавів (рис.66). Стандартне збільшення даного металографічного мікроскопа знаходиться в межах від 50 до 500 разів.

Дифракція світла обмежує здатність оптичних приладів розрізняти дві точки, розділені боковою відстанню, меншою приблизно за половину довжини хвилі світла. Це обмежує практичне збільшення оптичних мікроскопів приблизно до 1500× і роздільну здатність приблизно до 0,2 мкм. Слід розуміти, що збільшення мікроскопа не дорівнює його роздільній здатності. Цей важливий параметр визначається як найменша відстань, на якій дві точки можуть спостерігатися і розрізнятися як окремі об'єкти. Чим вищою є

роздільна здатність мікроскопа, тим кращою є чіткість і деталізація зображення.



Рис.66. Металографічний мікроскоп моделі ММВ

Металографічний мікроскоп складається з оптичної, освітлювальної та механічної систем. До механічної системи мікроскопа належать основа, корпус, тубус, револьверна головка для швидкої зміни об'єктивів у залежності від необхідного збільшення, макрометричний та мікрометричний гвинти для регулювання різкості зображення, предметний столик з фіксаторами для зразків. До освітлювальної системи металографічного мікроскопа належать джерело світла, набір лінз, світлофільтрів і діафрагм (рис.68). До оптичної системи мікроскопа належать об'єктив, окуляр та деякі допоміжні елементи. Об'єктиви в більшості сучасних металографічних мікроскопів змінні та обираються у відповідності до умов проведення досліджень. Металографічний мікроскоп моделі ММВ оснащується тринокулярною насадкою, револьверним механізмом на 4 об'єктива зі збільшенням 5, 10, 20, 50x, двома окулярами, поляризатором та світлофільтрами.

У випадках, коли потрібно визначити абсолютний розмір структурної складової чи зерна, використовують окуляри - мікрометри з нанесеною шкалою (рис.67). В окулярі-мікрометрі встановлено додаткове скельце з розміткою – шкалою для виконання

мікрометричних вимірювань, обчислення довжини та ширини частинок, величини зерна, глибини шару (азотування, цементації) розміру мікродефектів.



Рис. 67. Окуляр – мікрометр: зовнішній вигляд (а); вимірювальна шкала (б)

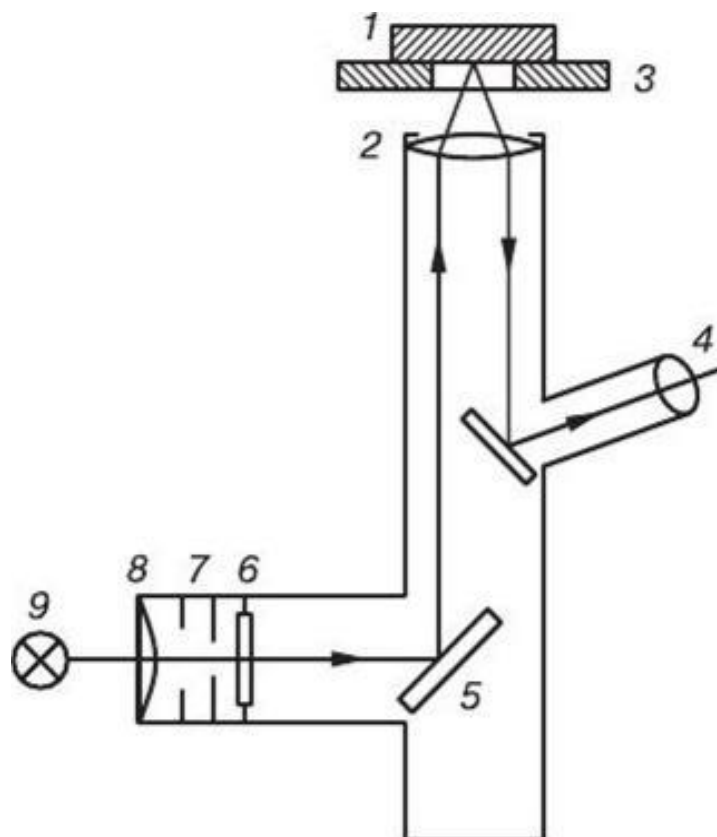


Рис.68. Схема проходження променів у металографічному мікроскопі: 1 – мікрошліф; 2 -- об'єктив; 3 – предметний столик; 4 – окуляр; 5 – дзеркало; 6 – світлофільтр; 7 – діафрагми; 8 – лінза – колектор; 9- освітлювач

Зображення мікроструктури об'єкта, який досліджується на мікроскопі, може бути сфотографовано дзеркальною фотокамерою або цифровою камерою з використанням адаптера, що встановлюється в вертикальний тубус тринокулярної насадки. Зображення об'єкта, яке спостерігається в мікроскопі, також може бути передано за допомогою змінних відеоадаптерів на відеокамеру з метою візуалізації зображення на екрані монітора та подальшого комп'ютерного аналізу.

Для проведення калібрування системи аналізу зображень при проведенні досліджень з використанням оптичного мікроскопа використовують об'єкт-мікрометр, який являє собою металеву пластину (за розмірами предметного скла) з отвором в центрі, де розміщена скляна вставка. У центрі вставки вигравірована лінійка довжиною 1 мм, яка розділена на 100 частин. Відстань між сусідніми поділками складає 10 мкм. Сфотографувавши цифровою фотокамерою шкалу отримують зображення поділок об'єкт-мікрометра при кожному робочому (фактичному) збільшенні мікроскопа. Таке вимірювання дозволяє точно визначити величину збільшення, на яку налаштовано металографічний мікроскоп.



а)



б)

Рис. 68. Об'єкт-мікрометр зовнішній вигляд – (а); зображення шкали – (б)

Розмістивши об'єкт-мікрометр на столику мікроскопа, можна виконати калібрування окуляра-мікрометра. Налаштувавши різкість при обраному об'єктиві в мікроскопі, чітко видно дві сітки: сітка окуляра-мікрометра та сітка об'єкта-мікрометра. Переміщуючи об'єкта-мікрометр у площині предметного столика, домагаються того, щоб

штрихи-поділу сіток окуляра та калібрувальної лінійки знаходилися паралельно один одному. Визначивши, скільки поділок шкали об'єкта-мікрометра укладається в шкалі окуляра-мікрометра, можна обчислити ціну поділок окуляра-мікрометра.

Проведення металографічного дослідження структури здійснюється у наступній послідовності:

1. Оцінка виду і типу наявних зерен.
2. Визначення наявних фаз у структурі матеріалу, що досліджується.
3. Дослідження наявності неоднорідності або відмінності між різними ділянками зразка.
4. Визначення розміру зерен та особливості деформованих або термічно оброблених поверхонь. Розмір зерен визначають при використанні окуляр – мікрометрів.
5. Дослідження розподілу шлакових включень, швів, пористості.
6. Встановлення наявності нанесеного на поверхню покриття, наприклад, позолоти.
7. Аналіз характеру розповсюдження в структурі корозійних явищ, встановлення наявності та товщини шарів корозії, а також залишків металевих зерен.
8. Дослідження характеру потовщень на межах зерен або випадання іншої фази на межах зерен.
9. Виявлення ліній деформації всередині зерен.
10. Виявлення дендритної будови у зразках з ливарних сплавів та встановлення відстані між осями дендритів.
11. Встановлення наявності міжкристалічного або транскристалічного розтріскування зразка.

При проведенні макроскопічних випробувань на твердість за методами Брінелля та Віккерса на поверхні металевих артефактів залишають відбитки, які видно неозброєним оком. Крім того, поверхня більшості металевих історичних артефактів пошкоджена корозією і випробування на твердість, зазвичай, потрібно проводити в центральній частині зразка. З метою ідентифікації структурних складових металевих матеріалів, а також для оцінки різниці у твердості окремих ділянок поверхні зразка, при проведенні мікроструктурного аналізу застосовують метод визначення мікротвердості. Цей метод також застосовують для вимірювання твердості дрібних деталей, тонкого дроту чи стрічок, тонких поверхневих шарів, покриттів, а також крихких тіл (скла, емалей тощо), які розтріскуються під тиском при

використанні звичайних методів оцінки твердості. Метод визначення мікротвердості є різновидом методу визначення твердості за Віккерсом і відрізняється лише використанням значно менших навантажень і утворенням меншого за розмірами відбитка. У якості індентора при вимірюванні мікротвердості, як і у разі визначення твердості за Віккерсом, використовують правильну чотиригранну алмазну піраміду з кутом на вершині 136° . Ця піраміда плавно вдавлюється в зразок при навантаженнях від 10 до 1000 Н. Зразки для вимірювань мікротвердості є аналогічними до мікрошліфів для металографічного аналізу. Глибина втискування індентора при визначенні мікротвердості складає кілька мікрометрів.

При визначенні мікротвердості відбиток індентора утворюють на окремому визначеному зерні, фазі або шарі, причому можна встановити оптимальне навантаження, з яким вдавлюється індентор в поверхню мікрошліфа. За виміряними розмірами діагоналей відбитку від дії індентора, за допомогою перевідних таблиць, визначають значення мікротвердості ділянки, що досліджується.

Прилад для визначення мікротвердості складається з механізму для вдавлювання алмазної піраміди під невеликим навантаженням і металографічного мікроскопа. Вдавлювання алмазного індентора проходить протягом певного часу витримки під статичним навантаженням. Розмір відбитка визначається після зняття навантаження.

Для вимірювання мікротвердості широко використовуються прилади моделі ПМТ-3. Металографічний мікроскоп, який встановлено на мікротвердомірі, забезпечує збільшення $130 \times$ і $487 \times$. Основними частинами мікротвердоміра є штатив з предметним столиком та головка з механізмом навантаження. На основі приладу встановлено предметний столик, який може переміщувати мікрошліф в двох взаємно перпендикулярних напрямках за допомогою мікрометричних гвинтів. Крім того столик, для переведення в робоче положення, повертається рукояткою навколо своєї осі на 180° .

Для вимірювання мікротвердості широко використовуються прилади моделі ПМТ-3. Металографічний мікроскоп, який встановлено на мікротвердомірі, забезпечує збільшення $130 \times$ і $487 \times$. Основними частинами мікротвердоміра є штатив з предметним столиком та головка з механізмом навантаження. На основі приладу встановлено предметний столик, який може переміщувати мікрошліф в двох взаємно перпендикулярних напрямках за допомогою мікрометричних

гвинтів. Крім того столик, для переведення в робоче положення, повертається рукояткою навколо своєї осі на 180° .

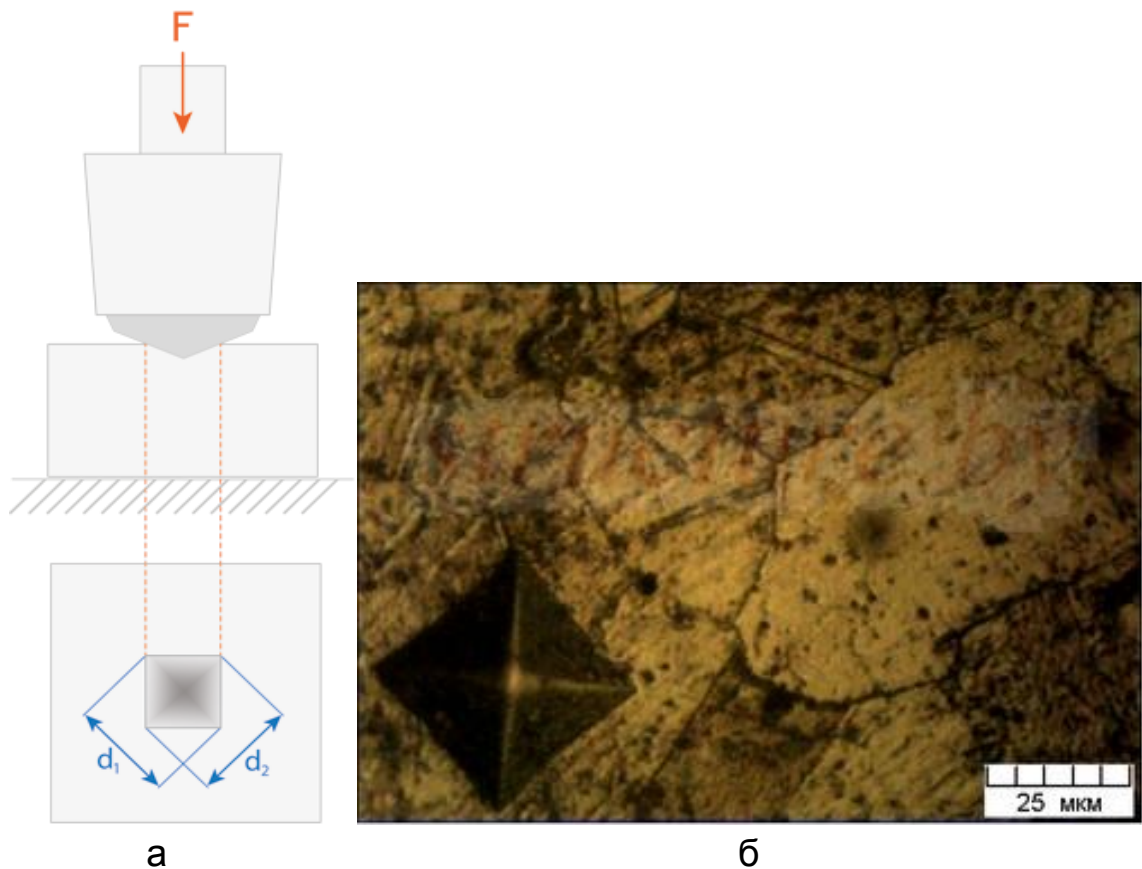


Рис.69. Схема вимірювання мікротвердості (а) та відбиток індентора (б) при визначенні мікротвердості зерна мідного сплаву

Для утворення відбитка індентора мікрошліф, який досліджується, встановлюють під мікроскопом і мікрометричними гвинтами вибирають на ньому місце, в якому необхідно виміряти мікротвердість. Попередньо проводиться центрування приладу так, щоб відбиток, отриманий від вдавлювання алмазної піраміди під навантаженням, розташовувався приблизно у центрі перехрестя сітки окуляр-мікрометра. Плавним поворотом предметного столика зразок переміщують проти часової стрілки на 180° до упору так, щоб центр відбитка збігався з вибраною точкою для вимірювання. Після вдавлювання індентора впродовж 5 секунд і зняття навантаження мікрошліф поворотом предметного столика повертають в положення під об'єktiv мікроскопу і вимірюють довжини діагоналей відбитку.

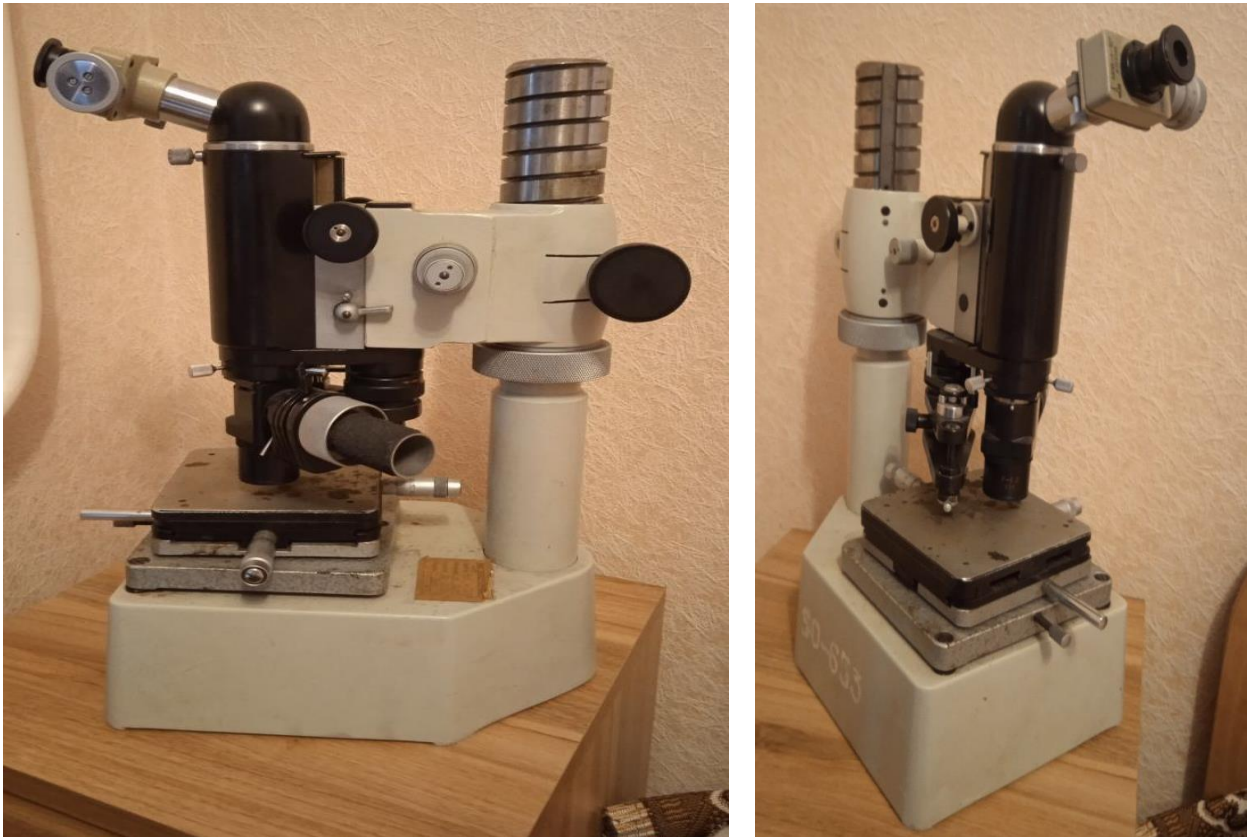


Рис. 70. Прилад для вимірювання мікротвердості моделі ПМТ-3

Для зручності і прискорення обчислень використовують спеціальні таблиці, що дозволяють знаходити шукане значення мікротвердості за величиною прикладеного до індентора навантаження і довжини діагоналі відбитка. Таблиці розраховані для навантажень 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70, 100, 150 і 200 гс для діагоналей розміром від 5 до 25 мкм.

3.4. Просвічувальна електронна мікроскопія

Поряд із звичайними металографічними мікроскопами, які забезпечують максимальне практичне збільшення не більше 1200 разів, для більш глибоких досліджень матеріалу історичних артефактів все ширше застосовують методи електронної мікроскопії. Електронні мікроскопи є одним із найважливіших приладів для фундаментальних наукових досліджень будови речовини. Істотною відмінністю між електронним та оптичним мікроскопами є природа випромінювання (потік заряджених частинок електронів у просвічувальному електронному мікроскопі та світлове випромінювання в оптичному мікроскопі). Методи електронної мікроскопії дозволяють виявити

особливості кристалічної будови матеріалів, характер їх руйнування, наявність мікроскопічних дефектів будови. По електронним фотографіям можна визначати розмір зерен і їх морфологію, форму границь між ними, перехідні зони, структуру поверхні злому тощо. Одночасне вивчення структури поверхні, концентраційного розподілення елементів і деяких фізичних властивостей матеріалів дозволяє встановити зв'язок між їх структурою і властивостями.

Електронні мікроскопи дозволяють проводити дослідження будови матеріалів при збільшеннях до 300000 разів з високою роздільною здатністю. У цих приладах у якості променів використовуються потоки електронів, які мають значно меншу довжину хвилі, ніж світлові промені. Для електрона з енергією 50 еВ довжина хвилі електрона становить 0,17 нанометрів, що забезпечує високу роздільну здатність електронної мікроскопії.

Принцип дії електронних мікроскопів заснований на взаємодії потоку прискорених електронів із речовиною, що досліджується. Отримані зображення спостерігають різними способами - у променях, які пройшли через об'єкт, у відбитих променях, шляхом реєстрації вторинних електронів або детектування утвореного рентгенівського випромінювання.

За характером дослідження об'єктів електронні мікроскопи поділяються на такі типи.

1. Просвічувальні, у яких зображення створюється на спеціальному екрані електронами, що пройшли через об'єкт.

2. Сканувальні, у яких зображення формують електрони, що відбилися від досліджуваної поверхні.

Просвічувальна (трансмісійна) електронна мікроскопія, заснована на формуванні збільшеного зображення об'єкта потоком електронів, що пройшли крізь досліджуємий об'єкт. Електронний мікроскоп складається з системи створення стабільного потоку електронів (автоемісійної електронної гармати), оптичної системи (блоку електромагнітних лінз, призначених для зміни траєкторії руху та фокусування електронів), системи фотореєстрації зображення на основі цифрової фотокамери, системи електроживлення та вакуумної системи. Регулювання збільшення та управління потоком електронів у просвічувальному електронному мікроскопі здійснюється за допомогою електромагнітних лінз. При роботі в колоні просвічувального електронного мікроскопа створюється вакуум на рівні 10^{-3} - 10^{-5} Па.

Електронна гармата є джерелом формування електронного пучка. Вона складається вольфрамового катода, анода у вигляді диска з отвором та фокусуєчого електрода циліндричної форми. При нагріванні до температури понад 2700°C з вольфрамової спіралі за рахунок термоелектронної емісії відділяються електрони, які прискорюються потужним електричним полем від напруги від 80 кВ до 400 кВ, яка прикладена між катодом і анодом. За допомогою блоку з об'єктної та конденсорних електромагнітних лінз потік електронів фокусується у вигляді пучка діаметром від 1 до 20 мкм. Конденсорні лінзи формують паралельний електронний пучок, який потрапляє на зразок. При зміні сили електричного струму, що проходить через обмотки електромагнітних лінз, змінюється їх фокусна відстань, внаслідок цього пучок електронів розширюється або звужується. Далі пучок електронів потрапляє на рельєфну репліку (копію) досліджуємого зразка, проходячи через яку пружно та не пружно розсіюється. Частина електронів, що пройшли крізь репліку досліджуємого об'єкта, розтягується та фокусується за допомогою електромагнітної проекційної лінзи на флуоресцентному екрані, на поверхні якого виникає свічення під дією електронів. Проекційний блок мікроскопа створює і виводить на екран монітора збільшене дійсне зображення об'єкта. Цифрова технологія зберігання і обробки електронно-мікроскопічних зображень спрощує документування отриманих даних і порівняння спостережуваних об'єктів.

Безпосереднє вивчення структури навіть тонкого металевого артефакту шляхом просвічування потоком електронів є неможливим. Це обумовлено низькою проникаючою здатністю електронів. Для дослідження тонкої будови металевих матеріалів у просвічувальній електронній мікроскопії найбільш поширеним є непрямий метод (метод реплік). Репліка - це плівка товщиною близько 0,01 мкм, яка є зліпком з поверхні, що повторює контури поверхні мікрошліфа або поверхні зламу. Речовини, з яких виготовляють репліки, мають бути прозорими для проходження електронів. В процесі електронно-мікроскопічного дослідження репліки пропускають крізь себе електронні пучки. Для виготовлення репліки у якості основи використовують різноманітні методи травлення мікрошліфів або свіжі поверхні зламу зразків. Субмікроскопічний рельєф поверхні мікрошліфа викликає локальні зміни будови репліки, що просвічується потоком електронів, і впливає на кількість електронів, що пройшли крізь репліку. Така методика дозволяє отримувати контрастне

зображення, аналіз якого дає інформацію про геометрію поверхні мікрошліфа та про будову матеріалу, що досліджується.

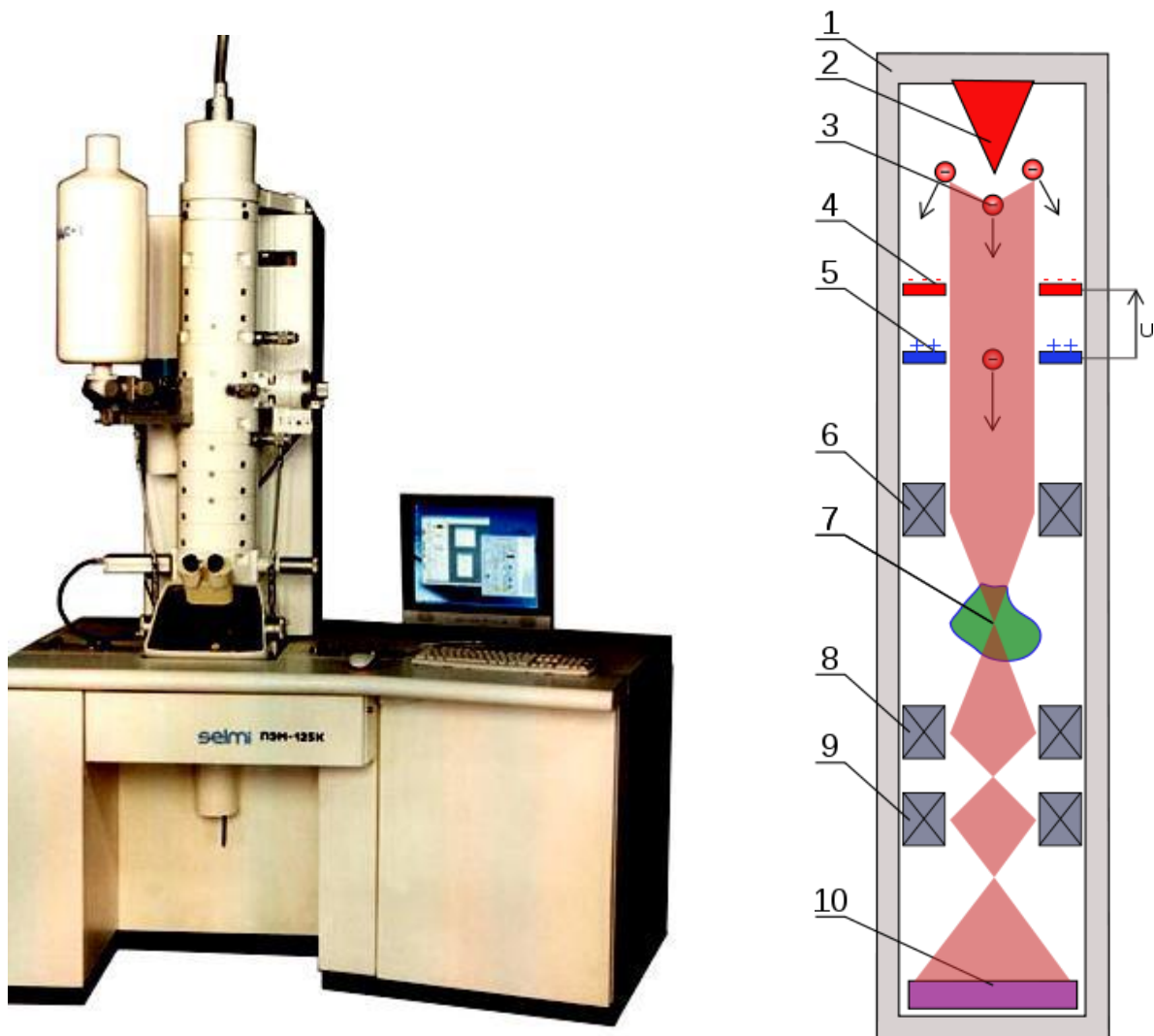


Рис.71. Зовнішній вигляд (а) та схематична будова (б) просвічувального електронного мікроскопа: 1- стійка; 2 – електронна гармата; 3 – електрони; 4 – катод; 5 –анод; 6 - оптична лінза; 7 – репліка зразка; 8 - дифракційний об'єктив; 9 - проєкційний об'єктив; 10 – детектор (флуоресцентний екран)

Репліку з поверхні мікрошліфа можна отримати кількома способами. Відповідно розрізняють:

- лакові репліки, які отримують нанесенням на поверхню досліджуваного матеріалу лаку, наприклад розчину колодію в амілацетаті. Після висихання такий відбиток обережно механічно відділяють від поверхні, що аналізується, і на отриманий відбиток напильють у вакуумі речовину, наприклад, шар важкого металу, що

відтіняє виступи та западини геометричного рельєфу. Цей шар забезпечує сильне розсіювання електронів і дозволяє отримувати контрастні зображення;

- напилені репліки, які одержують осадженням на поверхню досліджуваного матеріалу вуглецю шляхом розпилення вугільних електродів, змішаних шарів металу та вуглецю;

- окисні репліки, які отримують після окислення поверхні досліджуємого мікрошліфа з досліджуємого матеріалу.

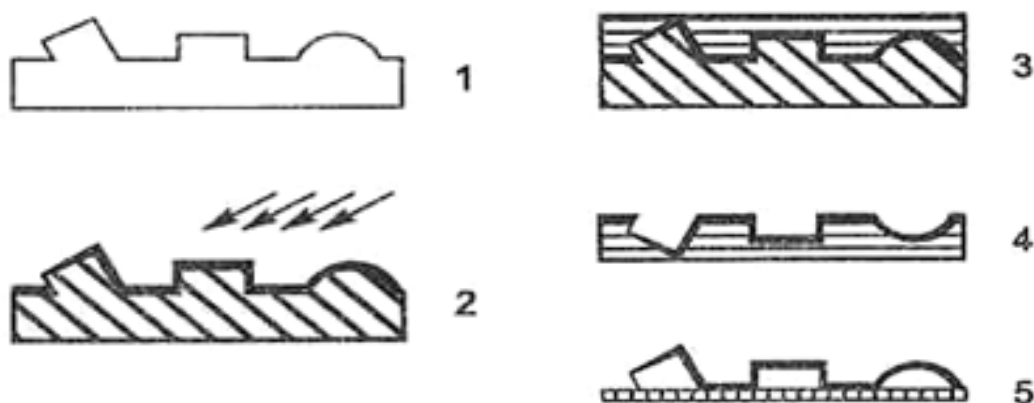


Рис.72. Формування репліки з поверхні зразка: 1 – поверхня підготовленого мікрошліфа; 2 – напилення відтінюючого шару на поверхню мікрошліфа; 3 – нанесення шару колодію; 4 – відділення репліки, відокремлена від поверхні мікрошліфа; 5 – репліка на несучій сітці

Метод реплік забезпечує якісні результати дослідження на просвічуючому електронному мікроскопі при величині досліджуємих структурних елементів до 10 нм. Складність отримання реплік є основним недоліком у використанні просвічувальної електронної мікроскопії.

3.5. Сканувальна електронна мікроскопія

У сканувальному електронному мікроскопі (SEM - scanning electron microscope) аналогічно до просвічувального електронного мікроскопу використовують пучок електронів з енергією 2-40 кеВ, який спрямовується на зразок, що досліджується. Відповідно, такі конструктивні елементи, як електронна гармата, електромагнітні лінзи та вакуумна система наявні в обох приладах і схожі між собою. Однак

спосіб отримання зображення та його збільшення у цих приладах суттєво відрізняються. За допомогою сканувальної електронної мікроскопії можна отримати інформацію про будову сплавів та про розподіл хімічних елементів, аналізуючи безпосередньо поверхню мікрошліфа. Якщо для одержання зображення у просвічувальному електронному мікроскопі враховують зміни потоку електронів, що проходять через репліку, то у сканувальному електронному мікроскопі використовують детектування електронів, що розсіюються чи випромінюються поверхнею зразка. Метод сканувальної електронної мікроскопії дозволяє спостерігати безпосередньо (без використання реплік) поверхню мікрошліфів або поверхонь зламу з отриманням тривимірних зображень аналізованих об'єктів. Інформативність метода сканувальної електронної мікроскопії зростає при одночасному проведенні локального хімічного аналізу за допомогою приставок рентгенівського спектрографа хвильової або енергетичної дисперсії.

У сканувальному електронному мікроскопі кожна точка поверхні зразка послідовно опромінюється зфокусованим електронним пучком, котрий переміщується по поверхні, яка підлягає дослідженню. Електронний промінь у сканувальному електронному мікроскопі та сфокусована пляма, рухаючись по поверхні об'єкту, розгортаються у растр - прямокутний набір прямих ліній. Поверхня зразка при скануванні тонким пучком електронів дозволяє отримувати результати аналізу з просторовою роздільною здатністю, наприклад, аналізувати зміни у хімічному складі на межах розділу зерен.

Принцип роботи сканувального електронного мікроскопа полягає в аналізі відбитих від поверхні елементарних часток та рентгенівського випромінювання, що виникає в результаті взаємодії потоку електронів з речовиною зразка. При сповільненні електронного пучка при взаємодії із атомами твердого зразка у сканувальному електронному мікроскопі формуються наступні інформативні види випромінювання:

- вторинні електрони, що генеруються тонкими приповерхневими шарами товщиною в кілька нанометрів; вони дуже чутливі до стану поверхні, цей вид випромінювання несе інформацію про рельєф поверхні;

- відбиті електрони, що відбиваються від зразка пружним розсіюванням в результаті взаємодії падаючого пучка з ядром атомів. Вони не такі численні, як вторинні електрони, але мають вищу енергію, проникають глибше всередину зразка, порівняно з вторинними електронами, тому вони в меншій мірі відображають топографію

поверхні. Інтенсивність сигналу, що створюється відбитими електронами, безпосередньо пов'язана із атомним номером взаємодіючого ядра, тому даний вид випромінювання несе інформацію про хімічний склад в точці, на яку спрямовано пучок електронів;

- характеристичне рентгенівське флуоресцентне випромінювання, яке генерується у випадках, коли електронний промінь «вибиває» електрони з внутрішніх оболонок атомів зразка, змушуючи електрони переміщуватися з вищого енергетичного рівня на нижній з випромінюванням рентгенівського кванта випромінювання.

Кожний з видів утвореного випромінювання зафіксується відповідними детекторами, що дає можливість отримати кілька режимів формування зображення поверхні зразка. Перемикання між різними методами візуалізації дозволяє впевнено взаємодоповнювати і уточнювати отриману інформацію. Так, у режимі детектування вторинних електронів формується високоякісне зображення рельєфу поверхні зразка з максимальними показниками роздільної здатності та глибини різкості. Вторинні електрони – це електрони з дуже низькою енергією (менше 50 eV), що вибиті з зовнішніх електронних орбіталей поверхневих атомів. Через свою низьку енергію вони можуть виходити лише з атомів, які знаходяться у кількох верхніх атомних шарах і дуже чутливі до топографії поверхні – виступаючі поверхневі деталі з більшою ймовірністю продукують вторинні електрони. Загалом кількість вторинних електронів, випущених із поверхні залежить від кута падіння між поверхнею і променем. Таким чином, інтенсивність вторинних електронів на поверхні зразка точно відображає рельєф, фазову відмінність і кристалічну структуру приповерхневих шарів і є основою процесу формування зображення у сканувальній електронній мікроскопії. Сигнал, який утворюється вторинними електронами, підсилюється фотопомножувачем.

Зображення у відбитих (зворотно-розсіяних) електронах, яке, крім топографії поверхні, залежить від атомного номера опромінених атомів, несе інформацію про просторовий розподіл окремих хімічних елементів у досліджуваному зразку. Кількість утворених відбитих електронів є функцією атомного номера зразка. Чим більший атомний номер опроміненої речовини, тим світлішою вона виглядає у відбитих електронах і навпаки.

Аналіз утвореного спектра дозволяє визначати елементний склад мікрооб'ємів зразка. Для аналітичних цілей растрові електронні мікроскопи, оснащують детекторами рентгенівського випромінювання,

з дисперсією по довжині хвилі (WD), або детектором з дисперсією по енергії (ED). Аналіз рентгенівського випромінювання, що виникає в процесі взаємодії пучка електронів із зразком дає можливість якісно і кількісно характеризувати хімічний склад приповерхневих шарів при проведенні мікро- рентгеноспектрального аналізу.

Метод дозволяє для вибраного хімічного елемента, шляхом аналізу енергії утвореного рентгенівського випромінювання, створити карту розподілу цього елемента на поверхні зразка (картування елементів). Зображення в штучних кольорах дозволяють відобразити розподіл на певній ділянці зразка низки хімічних елементів. Це особливо цінним при вивченні особливостей будови на межах зерен, таких як сегрегація в сплавах або кородованих зразках. Рис. 75 показує існування в бронзі міжкристалічних корозійних включень з двошаровою будовою неметалевих включень, які розділяють зерна. Мікроаналіз з використанням сканувального електронного мікроскопа є відносно нечутливим при визначенні вмісту легких елементів (нижче Na у періодичній таблиці).

Електронний промінь можна сфокусувати до точки діаметром 1 мкм, що дозволяє аналізувати малі ділянки твердих зразків, наприклад, окремі мінеральні включення в керамічній матриці або різні фази в мікроструктурі металевих сплавів. При використанні сканувальної електронної мікроскопії отримують інформацію про рельєф ділянок зразка з шириною від 1 см до 5 мікрон. При цьому збільшення може регулюватися в діапазоні від 20-кратного до 20 000-кратного з просторовою роздільною здатністю від 50 до 100 нм. Більшість досліджень методом сканувальної електронної мікроскопії проводяться на полірованих зразках, які встановлюють у стандартних тримачах зразків. Зразки повинні бути твердими і поміщатися в камеру мікроскопа. Максимальний розмір зразків у горизонтальних розмірах зазвичай становить близько 10 см, вертикальні розміри більш обмежені і рідко перевищують 40 мм.

Метод сканувальної електронної мікроскопії є незамінним при дослідженні грубих поверхонь із розвиненим мікрорельєфом та зламів завдяки великій глибині різкості та можливості отримувати чіткі 3D-зображення (рис.73). Сучасні сканувальні електронні мікроскопи порівняно прості в експлуатації, мають зручні «інтуїтивно зрозумілі» інтерфейси (рис.74).

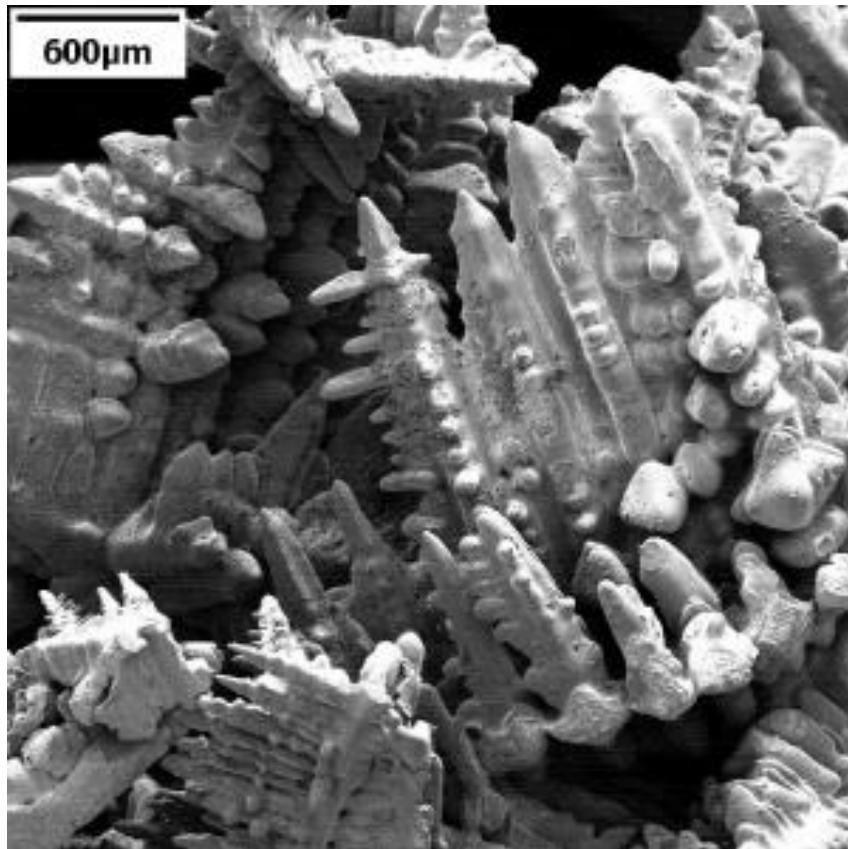


Рис.73. Дендритні утворення на поверхні зламу усадкової порожнини всередині сталюого виливка, які виявлені методом сканувальної електронної мікроскопії, 200 х



Рис. 74. Зовнішній вигляд сканувального електронного мікроскопа РЭМ-106И

Однією з проблем сканувальної електронної мікроскопії є те, що падаючий електронний промінь при контакті зі зразками з електроізоляційних матеріалів (кераміка, скло, полімери), створюють на їх поверхні заряд, який відхиляє падаючий пучок електронів. Тому при дослідженні таких зразків на їх поверхню попередньо наносять шляхом напилення тонкого антистатичного електропровідного шару товщиною 10 – 20 мкм (зазвичай із Al, Zn, Cu для отримання зображень або графіту для проведення аналізу).

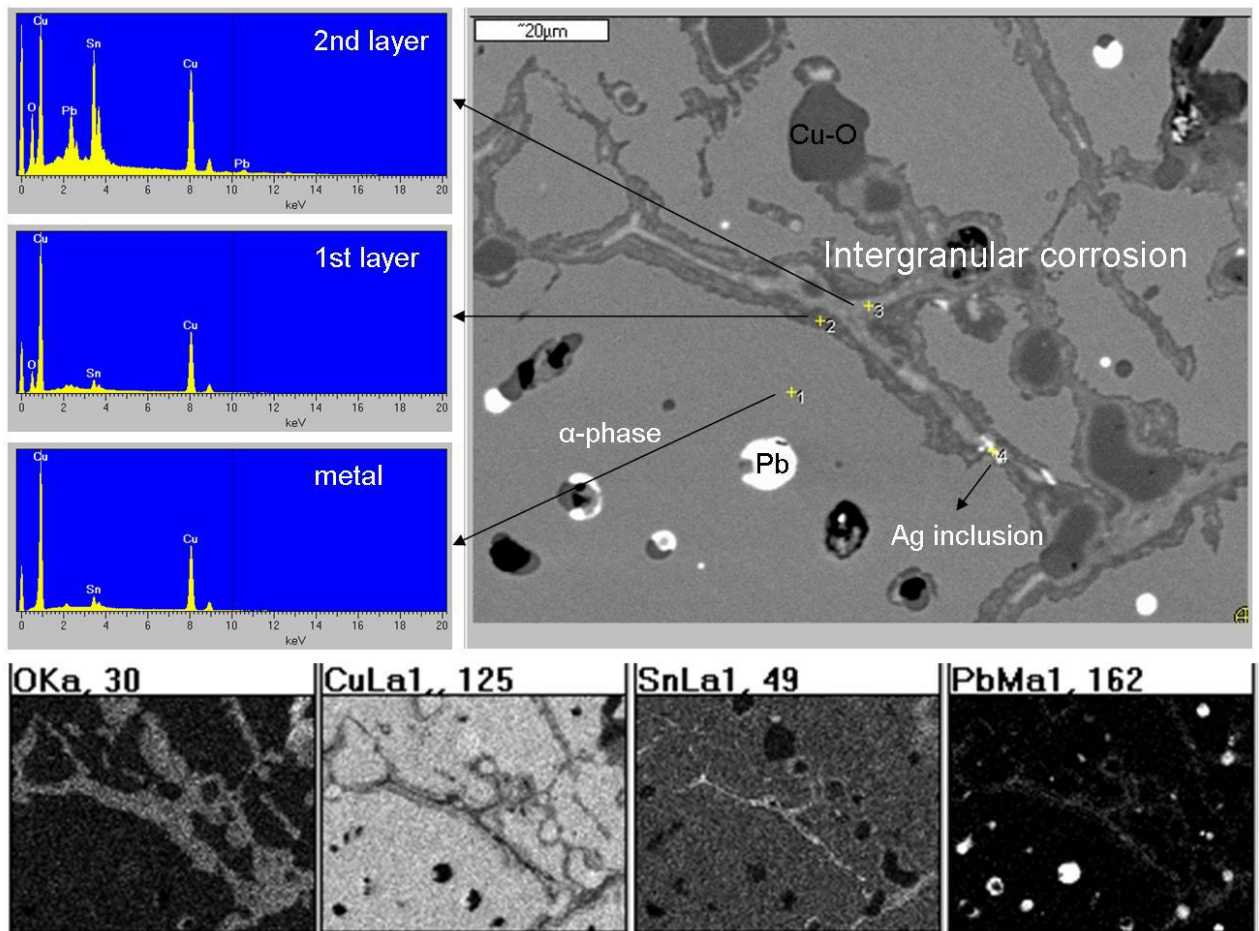


Рис. 75. Детальний аналіз міжкристалітних корозійних шарів в бронзовому бруску з включеннями свинцю і срібла методом сканувальної електронної мікроскопії, що картографічно демонструє неоднорідність міжкристалітних включень за вмістом кисню, міді, олова та свинцю

Сканувальну електронну мікроскопію доцільно використовувати для дослідження як металевих матеріалів так і мінеральних сумішей, тобто зразків зі змішаними компонентами (наприклад, кераміка, скло, каміння, шлаки). Це фактично єдиний доступний метод аналізу

невеликих областей, що утворюються в багатофазній кераміці. Невеликий розмір аналізованої ділянки дозволяє досліджувати різні шари в одному зразку, наприклад, глазур і кераміку основи можна аналізувати окремо або навіть диференційовано аналізувати окремі шари фарби з полотна картини.

Таким чином, метод сканувальної електронної мікроскопії дозволяє вивчати такі особливості структури матеріалів:

- визначати форму та розмір зерен), а також будову меж зерен;
- вивчати злами зразків різних матеріалів та характер руйнування (крихке, в'язке);
- вивчати характер розподілу окремих елементів на поверхні зразків.

3.6.Рентгеноструктурний аналіз

Існує ряд речовин, які при аналогічному хімічному складі можуть мати значну різницю у властивостях. Як правило, це обумовлено відмінністю у взаємному розташуванні атомів у кристалічних ґратках таких речовин. Однозначну оцінку будови кристалічних фаз, наприклад, в умовах протікання поліморфних перетворень дозволяє отримати застосування рентгеноструктурного аналізу (XRD – X-ray diffractometry). При проведенні рентгеноструктурного аналізу досліджується безпосередньо кристалічне тіло, без переведення зразка у стан плазми або рідкого розчину. Рентгеноструктурний аналіз дозволяє аналізувати лише кристалічні речовини, а у разі суміші її кристалічні компоненти.

Дифракцію рентгенівських променів було відкрито у 1912 році німецькими фізиками М. Лауе, У. Фрідріхом і П. Книппингом. Направивши вузький пучок рентгенівських променів на нерухомий кристал, вони зареєстрували на розміщеній за кристалом фотопластинці дифракційну картину, що складалася з великої кількості закономірно розташованих плям (рис.76).

Метод рентгеноструктурного аналізу заснований на явищі дифракції рентгенівського випромінювання, що відбувається на кристалічних ґратках мінералів. Будову кристалу можна уявити у вигляді системи паралельних площин, які знаходяться на однаковій відстані d одна від одної. Рентгенівський фазовий аналіз базується на тому, що кожна фаза має свою кристалічну ґратку з певними параметрами і характеризується індивідуальним набором

міжплощинних відстаней d_1 , d_2 , d_3 . При проведенні рентгеноструктурного аналізу вузький пучок рентгенівських променів направляють на кристалічний матеріал. При відбиванні від ґраток і розсіянні кристалом рентгенівського монохроматичного випромінювання відбувається його дифракція, що призводить до виникнення дифракційних максимумів. Оскільки, кожна кристалічна речовина має свою унікальну кристалічну структуру, при взаємодії з рентгенівськими променями формується індивідуальна дифракційна картина – дифрактограма, яка дає можливість ідентифікувати досліджуваний матеріал. Кожна пляма на дифрактограмі є слідом від дифракційних променів, які розсіяні кристалом. Деякі розсіяні кристалічним зразком промені накладаються та підсилюють інтенсивність один одного. На основі вимірювання параметрів дифракційної картини проводиться розрахунок параметрів кристалічної ґратки матеріалу.

Якщо рентгенівське випромінювання спрямувати на поверхню кристалічного матеріалу, то, за законами оптики, кут падіння буде дорівнювати куту відбиття. Інтенсивність відбитого пучка буде дуже слабкою, оскільки більша частина рентгенівського випромінювання розсіється і поглинеться всередині зразка або пройде його наскрізь. При певному нахилі кристала до пучка рентгенівських променів слабкі відображення сусідніх площин підсилюють одне одного завдяки явищу конструктивної інтерференції. Решта променів буде ослаблюватися за рахунок деструктивної інтерференції. Взаємодія падаючих рентгенівських променів з певним набором атомних площин створює конструктивну інтерференцію, коли кут інтерференції 2θ задовольняє умову, яка описується рівнянням (закон Вульфа-Брегга):

$$n\lambda = 2d \sin \theta ,$$

де d – відстань між атомними площинами кристала;

θ – кут падіння променя на площину кристала;

λ – довжина хвилі монохроматичного рентгенівського випромінювання;

n – порядок дифракції (натуральне число).

З формули Вульфа-Брегга випливає, що, при експериментальному вимірюванні кута 2θ дифракційних максимумів можна визначити:

- довжину хвиль, що відповідають цим максимумам, якщо відома міжплощинна відстань d ;

- міжплощинні відстані d , якщо відомі довжини хвиль λ , що відповідають дифракційним максимумам.

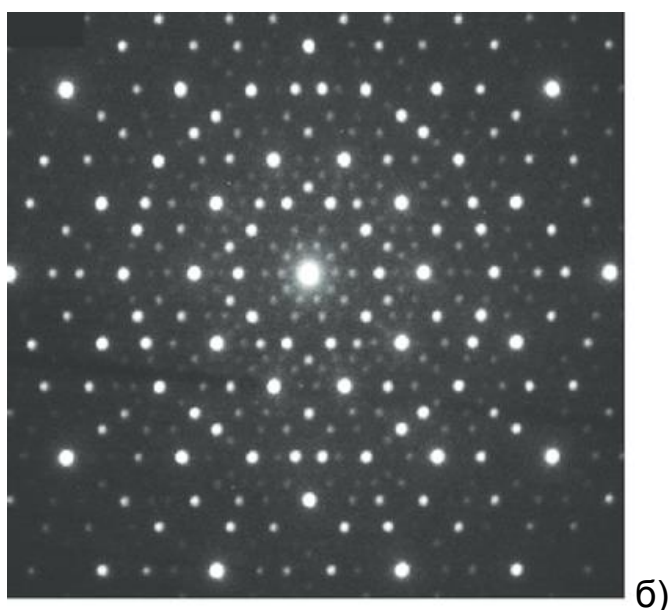
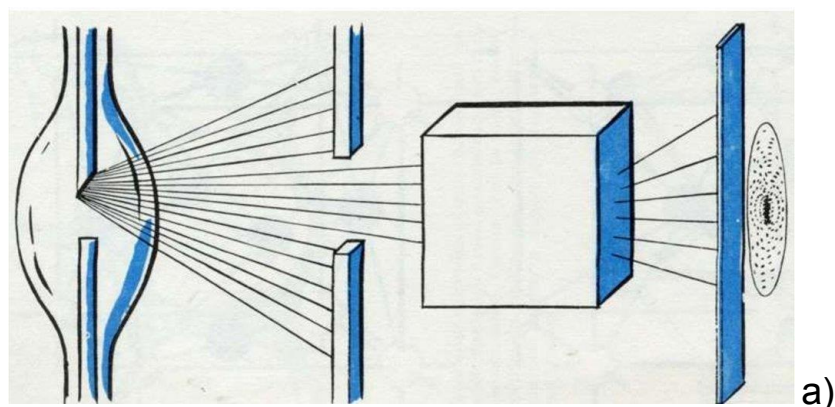


Рис.76. Схема утворення дифракційної діаграми при дифракції рентгенівських променів на кристалі і формування плям на фотопластинці (а), дифракційна картина квазікристалу ікосаедрит, який виявлено у метеориті

Відповідно до закону Вульфа-Брегга, на дифрактограмі від полікристалічного зразка кожній міжплощинній відстані буде відповідати дифракційний максимум при певному куту θ . Визначивши місце розміщення ліній на дифрактограмі (кут 2θ) та знаючи довжину хвилі рентгенівського випромінювання, проводять визначення значень міжплощинних відстаней за формулою Вульфа-Брегга. Кут дифракції та інтенсивність кожного з дифракційних піків вимірюється,

обробляється та підраховується. Інтенсивність дифрагованих рентгенівських променів будується як функція кута дифракції 2θ .

Для фіксації рентгенограм за методом Дебая – Шеррера рентгенівську плівку розташовують по циліндричній поверхні рентгенівської камери, вісь якої перпендикулярна падаючому вузькому пучку монохроматичних рентгенівських променів, а кристалічний зразок поміщається у рентгенівській камері на осі циліндра (рис.77). Тонкий рентгенівський промінь падає на зразок, який розсіює випромінювання уздовж утворюючих співвісних конусів з кутом θ . При цьому випромінювання розсіюється тільки тими кристалітами, які орієнтовані в просторі так, що для них при даній довжині хвилі рентгенівського випромінювання виконується умова Брегга-Вульфа. При попаданні на вузьку полоску рентгенівської плівки дифрагуючі промені залишають слід у вигляді ряду дифракційних ліній (рис.78).

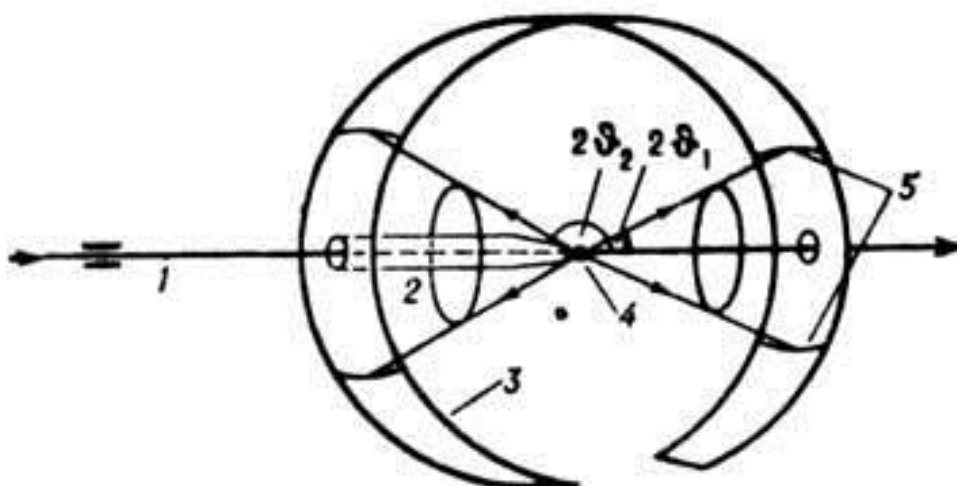


Рис. 77. Схема зйомки рентгенограм за методом Дебая – Шеррера: 1 - первинний рентгенівський промінь; 2 - коліматор; 3 - рентгенівська плівка у циліндричній касеті; 4 - зразок, який розташовано на осі касети; 5 - дифракційні лінії, які зафіксовано на плівці

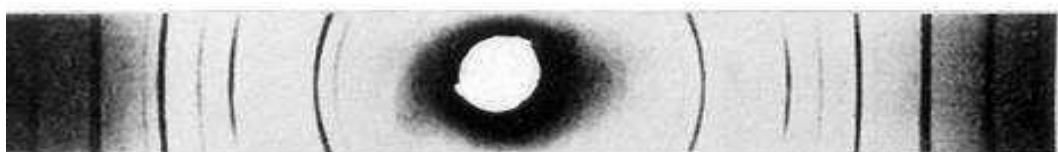


Рис.78. Розгортка рентгенограми, яка отримана за методом Дебая – Шеррера

Поширеним приладом для проведення рентгеноструктурного аналізу є дифрактометр з плоским кристалом, що обертається. Дифрактометр моделі ДРОН-3 містить високовольтне джерело живлення рентгенівської трубки (до 50 кВ) та дифрактометричний вузол, який складається з рентгенівської трубки в захисному кожусі та гоніометра з блоком детектування (рис. 79).

Для того щоб всі кристаліти послідовно вивести в відбиваюче положення, зразок рівномірно обертають навколо осі, перпендикулярної напрямку первинного пучка. Рентгенівський гоніометр - пристрій для відліку кутів повороту зразка та детектора по відношенню до первинного пучка рентгенівських променів. Він забезпечує синхронний поворот зразка та лічильника навколо загальної осі і містить детектор з фотоелектронним підсилювачем, в якому реєструються фотони рентгенівського випромінювання шляхом їх перетворення в електричні імпульси. За допомогою гоніометра на детектор подається лише одна довжина хвилі зі спектру, тобто він вимірює лише одну лінію від одного елемента.

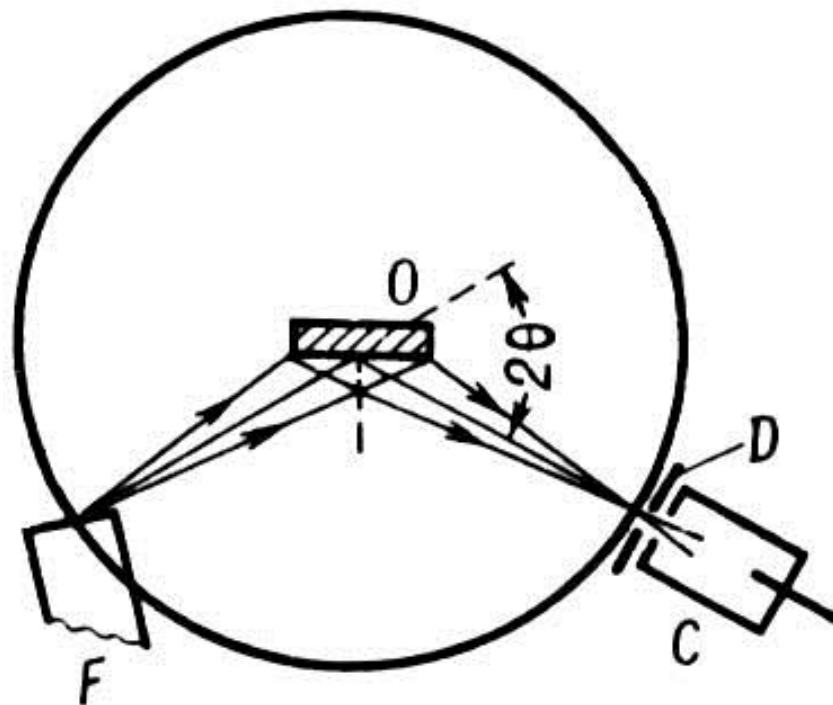


Рис. 77. Схема фокусування променів у рентгенівському гоніометрі за схемою Брегга для дослідження полікристалічних зразків: F - рентгенівська трубка; O - плоский зразок; D - щілина лічильника; C - лічильник; 2θ - кут відбивання

Лічильник дифрактометра фіксує інтенсивність дифракції у вузькому кутовому інтервалі в будь-який момент зйомки. Кристалічний зразок утворює серію максимумів інтенсивності відбитого рентгенівського випромінювання (дифракційну картину) під кутами, визначеними відстанями між кристалічними площинами мінералів, що входять до його складу. Типовий вид рентгенограми, отриманої на дифрактометрі, представлений на рис. 79.

На дифрактограмах твердих розчинів, на відміну від чистих елементів, усі максимуми зміщуються у напрямку більших або менших кутів θ . Напрямок зсуву обумовлюється не лише типом твердого розчину, але і співвідношенням розмірів атомів базового хімічного елемента і розчиненої речовини у твердих розчинах заміщення.

Рентгеноструктурний аналіз дозволяє швидко ідентифікувати кристалічну речовину. Зйомка дифрактограми може тривати на сучасних приладах 10 - 20 хвилин. Використання методу рентгенівської дифрактометрії дозволяє визначити кристалічні структури металів і сплавів, мінералів, неорганічних сполук, полімерів і органічних матеріалів, а також розмір і орієнтацію кристалів і їх хімічний склад.



Рис.78. Рентгенівський дифрактометр призначений для рентгеноструктурних досліджень кристалічних матеріалів

Найбільш зручним для завдань дослідження історичних артефактів є порошковий метод рентгеноструктурного аналізу, що дозволяє проводити структурну ідентифікацію неорганічних матеріалів і, у деяких випадках, можливо отримати інформацію про механічну та термічну обробку під час виготовлення артефактів. Для проведення рентгеноструктурного аналізу невеликий зразок (масою до кількох десятків міліграмів) видаляється з артефакту шляхом зіскрібування поверхневого шару, різання або свердління. Досліджувана речовина перед аналізом подрібнюється у тонкий порошок з розміром часток до 0,01 мм та ущільнюється у тонкостінній скляній трубці. Утворений стрижень встановлюється по вертикальній осі рентгенівської камери.

Дифракційні спектри фаз систематизовані в спеціальні картотеки еталонних дифракційних спектрів. Найпоширенішою вважається картотека JSPDS, яку створив американський комітет стандартизації порошкових дифракційних даних. Систематика карток ґрунтується на щорічній публікації досліджених еталонів. Картка містить інформацію про міжплощинні відстані, відносні інтенсивності ліній, просторову групу, параметри елементарної комірки, метод отримання дифракційної картини, джерело наведених даних, хімічну формулу сполуки, дані про фізичні властивості.

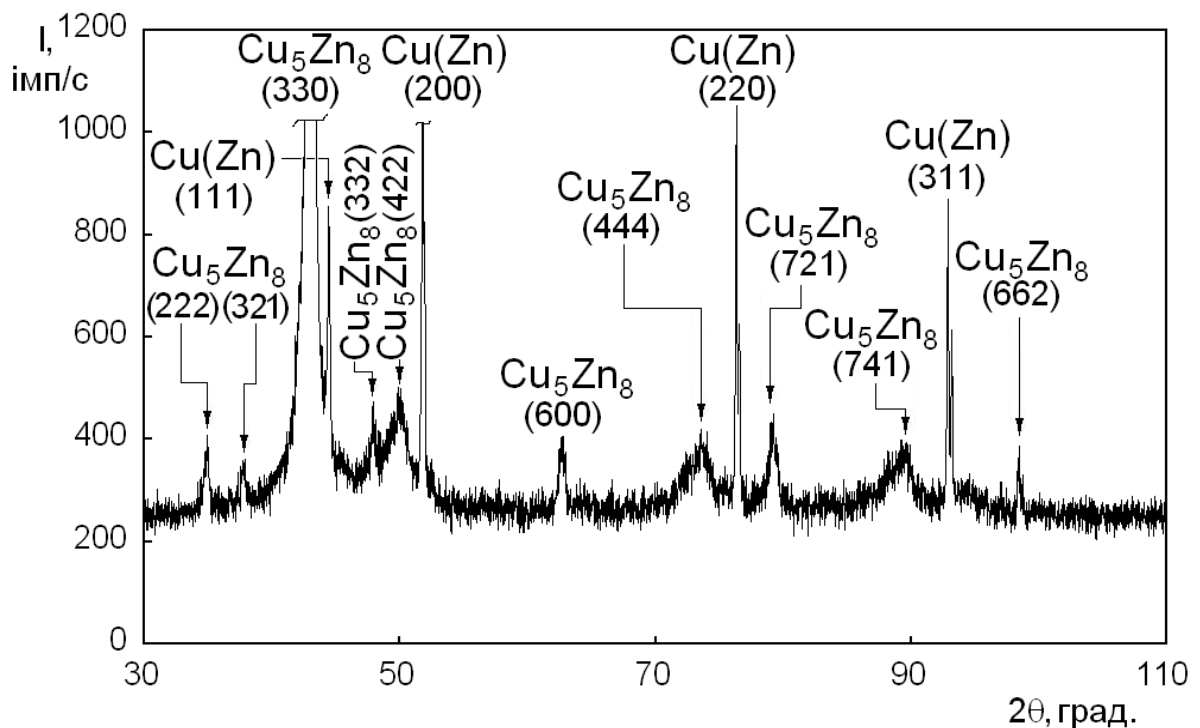


Рис. 79. Дифрактограма сплаву Cu–Zn, яка демонструє утворення інтерметаліду Cu₅Zn₈

В археології рентгенівська дифрактометрія використовується здебільшого для ідентифікації мінералів, які присутні у зразках кераміки, гірських порід та осадових відкладень. Основним використанням порошкової рентгенівської дифракції була ідентифікація глинистих мінералів у кераміці, щоб охарактеризувати типи кераміки та дослідити джерела сировини. Метод також дозволяє досліджувати температури відпалювання, оскільки різні мінерали руйнуються або починають утворюватися при різних температурах спікання. Інші застосування рентгеноструктурного аналізу включають ідентифікацію пігментів, наприклад, на римській кераміці та глазурі, а також в мексиканських настінних розписах. Рентгенівська дифракція також широко використовується для ідентифікації продуктів корозії, що утворюються на поверхні металів, включаючи сплави заліза та міді.

3.7. Характеристика основних способів виробництва металевих історичних артефактів

Для археологів, що досліджують складні процеси становлення, розвитку та трансформації культур, починаючи з епохи енеоліту, актуальним завданням є вивчення складу та технології виготовлення артефактів з металу – золота та срібла, міді та заліза. У металевих виробах міститься безцінна інформація про місце та час видобутку руди, про навички та можливості металургів-ливарників та ковалів, про способи та прийоми обробки отриманого виробу, про історію використання. Стародавні майстри для виготовлення металевих заготовок виробів використовували дві основні технології: ливарного виробництва та обробки тиском. Для проведення фінішної обробки заготовок традиційно використовуються методи обробки різанням.

Ливарне виробництво включає ряд способів виготовлення заготовок, які базуються на формоутворенні заготовок з розплавленого матеріалу. Суть ливарного виробництва полягає в тому, що заготовки одержують заливанням розплавленого металу в ливарні форми, всередині яких є робочі порожнини, що за розмірами і конфігурацією відповідають цим заготовкам. Метал зберігає після затвердіння форму і розміри порожнини, в якій він знаходився у рідкому стані. Заготовки отримані методами ливарного виробництва називають виливками.

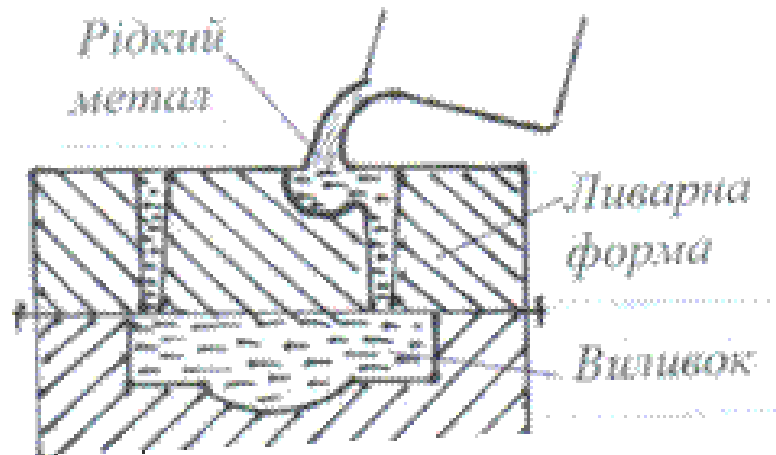


Рис.80. Схема отримання виливка

Технологія виготовлення виливків включає процеси розплавлення ливарних сплавів, виготовлення ливарних форм з фасонними робочими порожнинами, заливання розплавленого металу у ливарну форму, відділення виливків від матеріалу ливарних форм, очищення поверхні виливків від залишків формувального матеріалу, контроль якості виливків та усунення виявлених дефектів.

Ливарне виробництво є універсальним способом виготовлення заготовок, оскільки дозволяє:

- виготовити складні за формою виливки з масою від кількох грамів до сотень тон;
- отримати максимальне наближення литої заготовки за формою і розмірами до готової деталі;
- виготовити виливки з різноманітних металів і сплавів (чавун, сталь, мідні сплави тощо).

Візуальне дослідження поверхні металевих історичних артефактів дозволяє визначити схему технологічного процесу виготовлення та встановити функціональне призначення знарядь праці. При огляді поверхні предметів особливу увагу слід звертати на ливарні особливості - залишки швів, задирок, наявність вищербин, пор ливарного походження, усадкових раковин, орнаменту тощо. Ливарні шви, як правило, фіксуються на бічних гранях виробів, а іноді всередині отворів ажурного орнаменту історичних артефактів. Ці ознаки литих виробів дозволяють визначити характер ливарних форм, оскільки ливарні шви фіксують положення лінії роз'єму половин ливарної форми.

Ливарні форми можуть виготовлятися з різних матеріалів - піщано-глиняних сумішей, кам'яних матеріалів тощо. У давнину використовували кілька різновидів лиття: у тверді - кам'яні, металеві, дерев'яні форми та пластичні – глиняні і земляні форми. Ці матеріали відрізняються значеннями теплопровідності, що впливає на процеси структуроутворення при кристалізації.

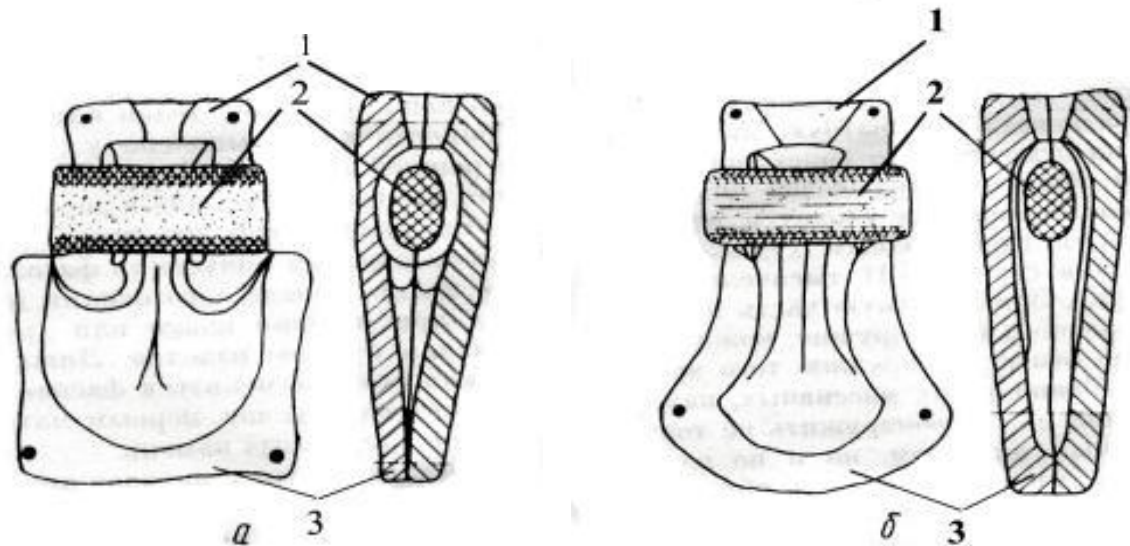


Рис. 81. Кам'яні форми ливарень стародавньої Грузії: а – бердиша; б – сокири; 1 – литник, 2 – стрижень, 3 – кам'яна форма

Деякі відомості про характер лиття можна отримати при вивченні розташування концентрованих усадкових раковин, які є наслідком об'ємної усадки металу при затвердінні та зменшенні лінійних розмірів виливки. Об'ємна усадка мідних сплавів досягає 2,1% і проявляється в різних формах:

- у вигляді рівномірного зменшення лінійних розмірів виливка при охолодженні;
- утворення западин у верхній частині виливка;
- утворення раковин, тріщин, порожнин у внутрішніх частинах виробів.

У чистій міді, що має вузький температурний інтервал кристалізації, переважно утворюються зосереджені усадкові раковини, що розташовуються у верхній частині виливка, яка кристалізується в останню чергу. У виливках з олов'яних бронз, які мають ширший температурний інтервал кристалізації, переважно утворюється розподілена по всьому перерізу виливка усадкова пористість. Але і в цьому випадку скупчення ливарних пор вказує на верхню частину виливка.

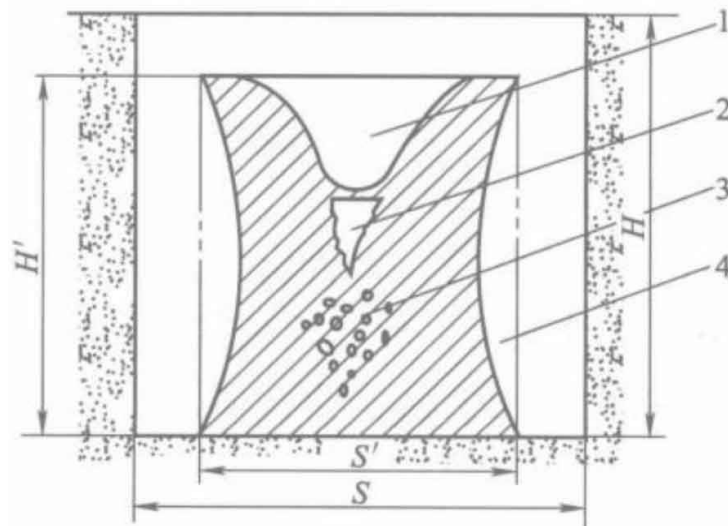


Рис.82. Схема розміщення усадкових дефектів виливка 1- зовнішня усадкова порожнина; 2 – внутрішня усадкова порожнина; 3 - усадкова пористість; 4 – усадкова утяжина бокової поверхні виливка (H – висота робочої порожнини всередині ливарної форми, H^1 – висота виливка після охолодження, S – ширина робочої порожнини всередині ливарної форми, S^1 – ширина виливка після охолодження)

Чіткість ліній та наявність рельєфних борозенок в литому орнаменті на знаряддях праці дозволяє зробити висновок про те, що виливок було отримано у кам'яній ливарній формі. На використання глиняної форми вказує нерівна, шорстка поверхня виливків з характерними слідами пригорання рідкого металу до поверхні робочої порожнини ливарної форми. Пригорілий шар має губчастий вигляд і складається з глини та піску, які були просочені рідким металом.

Поверхневий огляд дозволяє, здебільшого, визначити загальну схему виготовлення металевої заготовки методом лиття. Однак обґрунтовані висновки щодо технологічних деталей виготовлення можуть бути отримані лише після доповнення результатів візуального дослідження даними металографічного аналізу.

Більшість стародавніх металів є забрудненими природними домішками, що впливає на характер росту кристалів. Забруднення розплавленого металу домішками є однією з причин, чому переважна більшість стародавніх виливків має розвинуту дендритну структуру. Дендрити виглядають як крихітні папоротеподібні вирости, хаотично утворені по всьому об'єму металу виливка. Швидкість, з якою метал охолоджується, визначає розмір дендритів. Зазвичай для того, щоб виявити наявність дендритної структури проводять металографічні дослідження (рис.83). У товстостінних виливках, які охолоджувалися

повільно, утворюються крупні дендрити, які можуть бути видимі неозброєним оком або при малому збільшенні у 10 – 20 разів. Чим вищою є швидкість охолодження, тим меншими є розміри дендритів. Таким чином, відстань між дендритними гілками може нести інформацію про технологічні умови відливання заготовки залежно від природи сплаву та умов охолодження розплавленого металу.

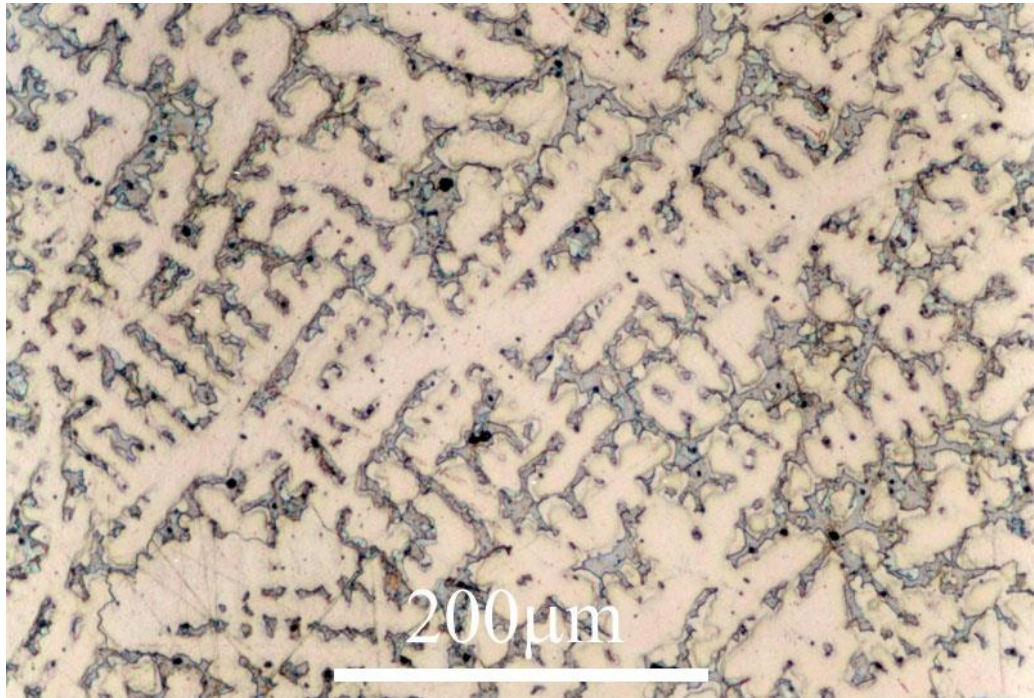


Рис.83. Дендритна мікроструктура олов'яної бронзи у виливку

Місце контакту сусідніх дендритів є ділянкою сегрегації домішок, що виникає у сплавах, коли один з компонентів має нижчу температуру плавлення, ніж інший. Залежно від кількості та природи легуючого компонента, рідина, що залишається в міждендритних проміжках, затвердіє в останню чергу, утворюючи легкоплавку фазу даного сплаву. Для прикладу розглянемо охолодження сплаву міді та олова (бронзи). Мідь плавиться при 1083°C, а олово - при 232°C. Коли сплав при охолодженні починає кристалізуватися шляхом росту дендритів, дендритні гілки першого порядку будуть містити найвищий вміст міді, оскільки цей компонент є найбільш тугоплавким і застигає першим, тоді як периферійні частини гілок будуть збагаченими на олово. В результаті виникає різниця у хімічному складі між дендритними гілками різного порядку. В міждендритних проміжках в центральній частині виливка можуть розміщуватися ділянки міждендритної

пористості, які не були повністю заповнені рідким металом в процесі затвердіння (рис.84, а).

Основними типами сегрегації хімічних елементів у виливках є пряма ліквіація та зворотна ліквіація. Пряма ліквіація відбувається, коли у внутрішній ділянці вилівка спостерігається підвищений вміст компонента з нижчою температурою плавлення. Зворотна ліквіація асоціюється зі сплавами міді, що містять миш'як, сурму або олово, в яких легкоплавкий компонент відтісняється до зовнішньої частини вилівка. Зворотна ліквіація може бути причиною утворення сріблястих покриттів, які спостерігаються у збагаченому сурмою або миш'яком поверхневому шарі на поверхні бронзових історичних артефактів.

Литі метали часто мають характерні сферичні пустоти або пористість, яку пов'язують з наявністю у розплаві розчинених газів (рис.84, в). Коли метал охолоджується, розчинність газів у металі знижується, що створює умови для їх взаємодії з компонентами сплаву (наприклад, утворення оксиду міді Cu_2O) або викликають утворення газової пористості у металі.

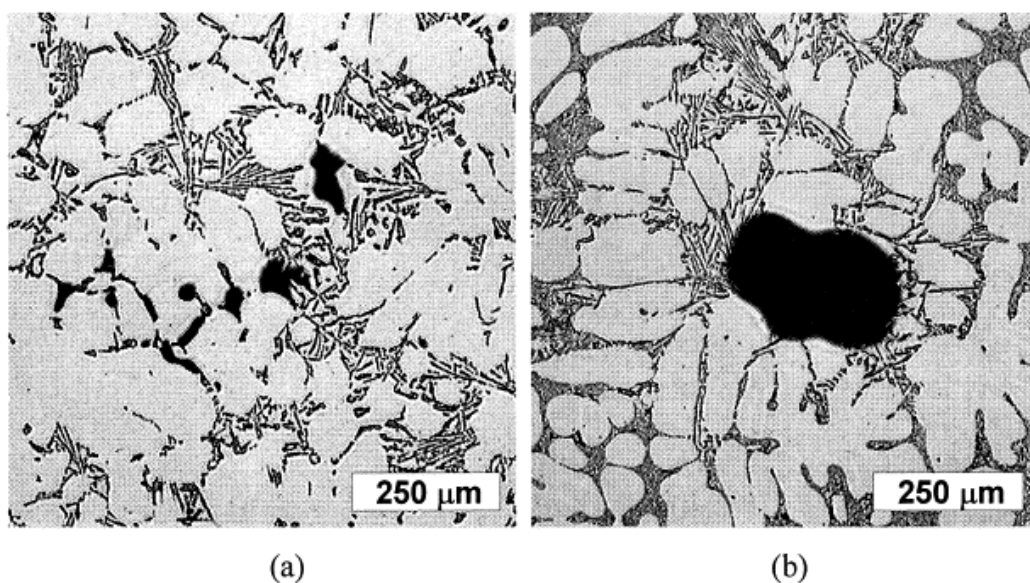


Рис.84.Мікроструктура ділянок з міждендритною пористістю (а) і газовою мікропористістю (б) у виливках

Виливки у металевих формах утворюються в умовах прискореного охолодження металу після заливання у форму. При литті у металеві форми для мікроструктури виливків характерним є орієнтований до центру ріст кристалів. Для цього типу структури характерним є наявність довгих вузьких кристалів, які утворюються шляхом селективного росту. Цей тип структури досить рідко зустрічається в

історичних артефактах, однак, в деякі виливках може спостерігатися стовпчастий ріст кристалів.

Обробка металів тиском – це технологія виготовлення заготовок шляхом пластичного деформування металу під дією зовнішніх сил. Формоутворення при обробці тиском базується на властивості пластичності – здатності під дією зовнішніх сил незворотно змінювати, не руйнуючись, форму заготовки. Метали можуть можливість пластично деформуватися, оскільки площини атомів можуть ковзати одна відносно іншої. Процеси зміни форми при обробці металів тиском відбуваються за рахунок перерозподілу між ділянками частинок металу, що є перевагою перед обробкою різанням, де проводиться відділення частинок заготовки і втрата частини металу у відход. Зміни форми та розмірів заготовки, що деформується, супроводжується змінами форми кожного окремо взятого зерна в тілі металевої заготовки. В процесі деформації металевої заготовки при ковзанні шарів металевої ґратки відбувається підвищення щільності утворених дислокацій, що ускладнює її подальшу обробку

Обробка металів тиском може виконуватися за двома варіантами деформування - гарячим або холодним. Межею між цими видами обробки є значення температури рекристалізації

$$T_{\text{рек}} = 0,4T_{\text{пл}}, \text{ де}$$

$T_{\text{пл}}$ – температура плавлення металевого матеріалу, К.

Рекристалізацією називаються процеси, при яких відбувається утворення і ріст нових рівновісних кристалів шляхом перерозподілу атомів деформованого матеріалу від одного кристала до іншого.

Початкову зернисту структуру однорідного сплаву можна розглядати як рівновісні зерна. Холодне деформування відбувається при температурах, нижчих від температури рекристалізації. Воно супроводжується видовженням зерен, зростанням щільності дислокацій, що підвищує міцність, крихкість та твердість металу, зменшення пластичності. В комплексі такий ефект носить назву нагартування. Після припинення дії зовнішніх сил зберігається набута форма холодної заготовки і витягнута форма зерен, оскільки зміщені атоми не повертаються у своє початкове положення. В структурі також залишаються витягнутими неметалеві включення та газові пори, що утворюють волокнисту будову (текстуру) матеріалу (рис. 85 – 86).

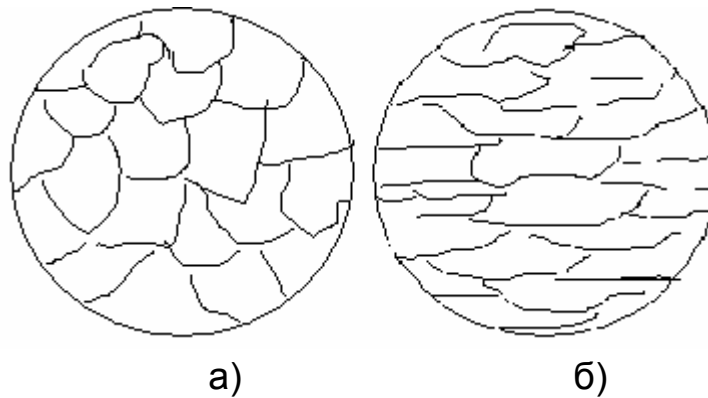


Рис.85. Схема мікроструктури металу до пластичного деформування (а) і після проведення холодного пластичного деформування (б)



Рис.86. Деформація зерен бронзи з дендритною будовою після проведення холодного деформування

Нагартування металу не завжди буває корисним, бо зміцнений метал стає ускладнено обробляти на наступних операціях. При необхідності проведення подальшої обробки, деформовану у холодному стані заготовку необхідно нагріти для того, щоб усунути ефект нагартування, відновлення пластичності і ковкості. Такий вид термічної обробки називається відпалюванням. Зазвичай, температура

відпалювання для зняття ефекту нагартування для сплавів на основі міді та заліза знаходиться в межах 500 - 800°C. Проведення наступного циклу холодної деформації металу призводить до повторного зміцнення, і, якщо потрібно подальше формування заготовки, то проводять ще кілька додаткових операцій відпалювання. Для досягнення достатньої деформації вихідної заготовки, якою може бути лита заготовка, формування складних металевих артефактів здійснюється за допомогою ряду циклів обробки тиском та відпалювання.

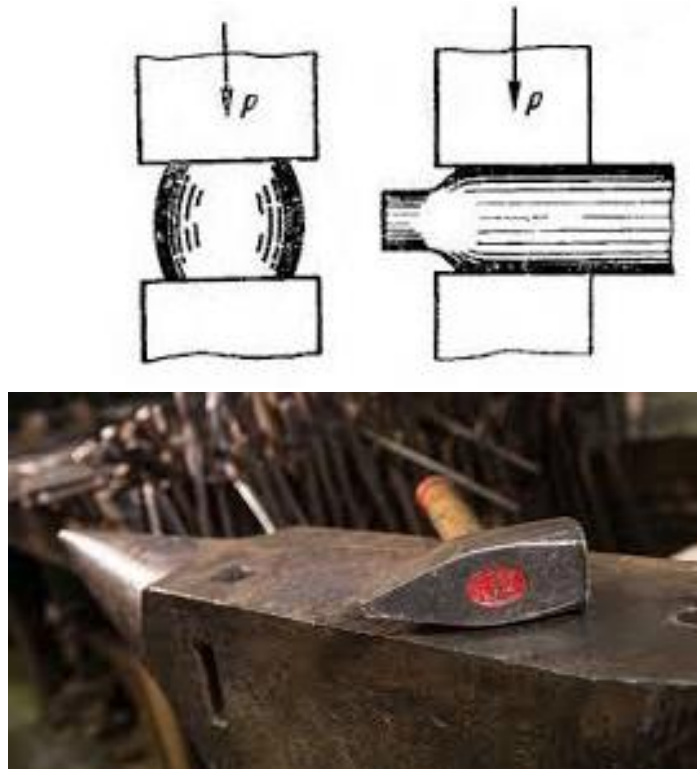


Рис.87. Схема операцій ручного кування (а); інструменти для проведення ручного кування (ковадло і молот)

Пластична деформація металів при температурах, що перевищують температуру рекристалізації, називається гарячою обробкою тиском. Для сталі гаряче деформування здійснюють при температурах 1280 - 800°C. Нагрів заготовок забезпечує підвищення пластичності металу перед обробкою тиском. Це забезпечує зменшення більш ніж у 10 раз необхідних зусиль для досягнення відповідного рівня деформації у порівнянні з деформуванням у холодному стані. Гаряча деформація являє собою такий вид обробки металу тиском, коли одночасно протікають два процеси - нагартування і рекристалізація. В результаті проведення гарячої обробки тиском в структурі металів відбувається сплюснення і послідуочий ріст нових

подрібнених рівновісних зерен, має місце спресовування та заварювання газових пор. Метал стає більш щільним, неметалеві включення частково витісняються на поверхню заготовки, що призводить до поліпшення її механічних властивостей. Гаряча деформація супроводжується інтенсивним окисленням і утворенням окалини на поверхні заготовки, що знижує якість поверхні і точність розмірів, погіршує умови праці.

Обидва процеси, а саме: холодна обробка з наступним відпалюванням і гаряча обробка, утворюють в мікроструктурі схожі деформовані і рекристалізовані зерна. Тому при дослідженні історичних артефактів ускладнюється визначення характеру застосованої термічної обробки.

При виготовленні багатьох виробів у стародавні часи ковалі застосовували ковальське зварювання – метод при якому, за рахунок спільної гарячої деформації двох заготовок, відбувається утворення міжатомних зв'язків і нерознімного з'єднання. Метод ковальського зварювання застосовували для наварювання сталевого твердого леза на м'якшу залізну основу.

Прадавні виробництва заліза застосовували технологію сиродутного процесу. При проведенні сиродутного процесу в робочий простір металургійного горна шарами завантажували деревне вугілля, яке виконувало роль палива та відновлювача заліза, та здрібнену руду. Наявність підвищеного вмісту шлаку у старовинному залізі пов'язано не лише зі складом руди, яка була використана, а і з технологією відновлення у стародавніх печах, де відбувалася взаємодія паливної золи, флюсів і футеровки плавильної печі. За рахунок подачі в горн дуття відбувалося згорання деревного вугілля, але утвореної кількості тепла було не достатньо для розплавлення відновленого заліза. Після 4 - 8 годин процесу нагрівання та відновлення робітники за допомогою залізних стрижнів витягували з горна губчасту залізну масу. Ця маса поєднувала зерна відновленого заліза зі шлаковими включеннями і мала назву криця. Розігріта криця проходила інтенсивну обробку молотами, що забезпечувало її ущільнення і видавлення частини шлакових включень, а також надало безформеній масі необхідну форму заготовки. В результаті такої обробки отримували неоднорідний, пластичний, і легко зварюваний матеріал із середнім вмістом близько 0,1% вуглецю. Після кування у мікроструктурі кричного заліза утворюється оброблена структура, в якій шлакові включення поступово сплющуються і стають витягнутими

у шлакові волокна по всій довжині виробу. Відношення довжини до ширини цих волокон дає уявлення про ступінь проковування сплаву - наявність тонких волокон свідчить про використання під час виготовлення значного ступеню деформації. Коли кричне залізо піддавалося відпалюванню для отримання рекристалізованої дрібнозернистої структури, матеріал продовжував зберігати волокнисту будову (рис.88). Особливо це характерно для шлакових включень в стародавніх металах, для очищення яких від шлаку не застосовувалися ефективні технології. Витягнуті волокна з неметалевих включень є причиною різниці властивостей (анізотропії) вздовж та поперек волокон.

Щоб з'єднати разом дві заготовки кричного заліза, процес ковальського зварювання проводиться при підвищених температурах, що забезпечує інтенсивний рух дислокацій при спільній деформації заготовок.

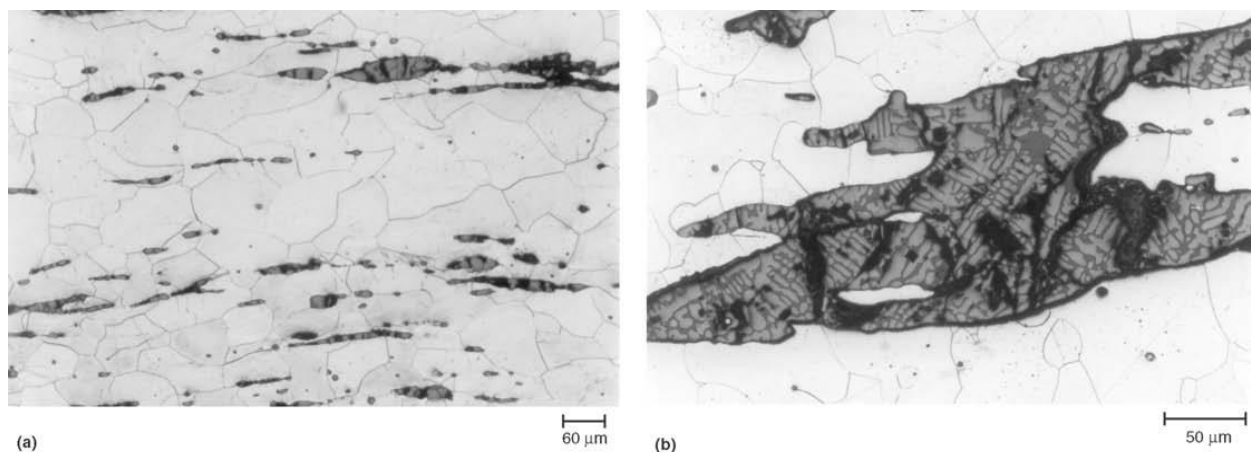


Рис. 88. Мікроструктура наконечника сокири з кованого заліза з острова Св. Лаврентія, Аляска (а), витягнуті шлакові включення у феритовій матриці (b). Шлакові включення містять світло-сірі дендрити оксиду заліза в темно-сірій силікатній матриці. Травлення 4% спиртовим розчином HNO_3

Характерною особливістю мікроструктури деформованих металів з гранецентрованою кристалічною ґраткою є наявність слідів двійникування, які виникають у процесі рекристалізації. В середині кристалів, після травлення мікрошліфів, спостерігаються паралельні прямі лінії, що перетинають частину або повністю окремі зерна металу (рис. 89). Таку будову мають нові кристали, які утворювалися і росли після холодного деформування металу і послідуєчого відпалювання таких металів як золото, мідь, срібло та їх сплавів. Після відпалу

подвійні лінії в кристалах стають ідеально прямими, що є ознакою проведення такого виду термічної обробки. Якщо зерна згодом повторно деформуються, то ці подвійні лінії також набудуть слідів деформації.

При здійсненні значної деформації в окремих кристалах, в результаті ковзання кристалічних площин, на поверхні протравлених мікрослївів спостерігаються серії тонких ліній в деяких зернах. Ці лінії називаються смугами ковзання або лініями деформації.

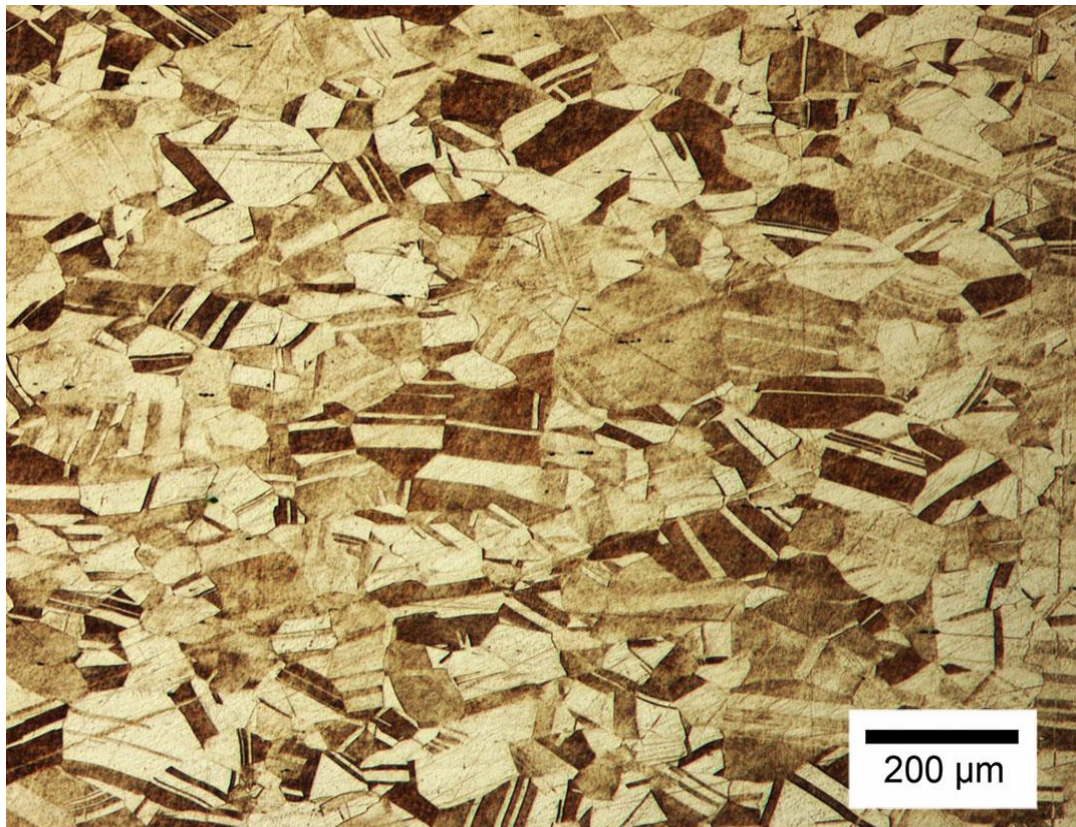


Рис.89.Мікроструктура олов'яної бронзи після холодного деформування та відпалу при температурі 600⁰С впродовж 1 години

Час нагрівання при проведенні відпалювання є фактором, який визначає інтенсивність росту нових зерен і зниження твердості деформованого матеріалу. При занадто короткому відпалі неоднорідність і залишкові напруження не усуваються в достатній мірі. Існують й інші практичні проблеми, пов'язані з відпалом сплавів. Так, при відпалюванні срібно-мідних сплавів шляхом нагрівання на повітрі без застосування захисної атмосфери, може приводити до внутрішнього окислення і зниження якості артефакту. Кисень може дифундувати в сплав, реагуючи з легко окислюваною фазою, яка

богата на мідь, і утворювати куприт Cu_2O , який вбудовується в матрицю, багату на срібло.

Дослідження металографічної структури олов'яної бронзи урартської цивілізації свідчать, що в ряд металургійних навичок обробки металів тиском були досить розвинені. У урартському виробництві збруї на першому етапі з мінеральних руд вилучали мідь і олово, далі проводили сплавлення цих компонентів. Для досягнення достатньої пластичності відлитих бронзових заготовок майстри перед їх проковуванням проводили нагрів до температури близько 650°C . Наступним кроком було виготовлення заготовок металевих листів шляхом проведення гарячого кування. Формоутворення з листів бронзових деталей здійснювалося вже за допомогою холодного кування. На останньому етапі металеві деталі піддавалися відпалюванню для усунення ефекту нагартування.

Системне проведення металографічних досліджень мідних виробів трипільської культури дозволило встановити послідовність удосконалення технології обробки мідних знарядь впродовж тривалого часу. Спочатку це було кування самородної міді чи міді, яка була виплавлена з чистих окисних мінералів. Лиття з додатковим проковуванням робочих частин заготовок з'являється тільки в пізньотрипільський час.

Артефакти, що досліджуються, включають не лише цілісні металеві об'єкти, а й пов'язані з ними матеріали та пристосування, включаючи уламки з місць виробництва металу та металообробки, наприклад, руду, шлак, тиглі, форми та залишки металургійних печей. Інші знахідки включають молотки, ковадла та інші інструменти для обробки тиском, а також необроблені виливки, залишки кам'яних ливарних форм, литники, дефектні виливки, які були підготовлено до переплавлення.

3.8. Особливості будови металевих сплавів

Структура і властивості сплавів значною мірою можуть відрізнятися від структури і властивостей металевих хімічних елементів, що їх утворюють. Порівняно з чистими металами сплави мають кращий комплекс механічних, фізичних і технологічних властивостей. Зазвичай, сплави одержують шляхом розплавлення двох або більше елементів (металів або неметалів) з наступною їхньою кристалізацією (твердненням). Хімічні елементи, що входять до

складу сплаву, називають компонентами. Компоненти в залежності від складу сплаву можуть повністю або частково розчиняться один в одному в рідкому і твердому стані, утворюючи між собою рідкі і тверді розчини, а можуть не розчинятися абсолютно, утворюючи механічні суміші або хімічні сполуки. Однорідна частина сплаву, що має в усіх точках об'єму однаковий агрегатний стан (твердий, рідкий), близький хімічний склад та властивості і відокремлена від інших частин поверхнею розділу називається фазою. Фази відрізняються одна від одної за агрегатним станом, хімічним складом та будовою кристалічної ґратки. Сплави можуть бути:

- однофазними, коли усі зерна мають один тип і параметри кристалічних ґраток та однаковий хімічний склад;
- двофазні, які складаються з двох типів зерен (структурних складових), кожен з яких має характерні кристалічні ґратки та відрізняється за хімічним складом;
- багатофазні.

Мають місце три типи взаємодії компонентів сплаву:

- утворення механічної суміші компонентів;
- утворення твердих розчинів;
- утворення хімічних сполук.

У розплавленому стані більшість компонентів сплавів розчиняються один в одному необмежено. У разі формування механічної суміші з компонентів сплаву, кожна фаза кристалізується самостійно - атоми кожного з компонентів утворюють власні кристалічні ґратки. Неоднорідною є структура сплавів Sn - Zn, Sb - Pb, Cu - Pb, а їх властивості є усередненими, виходячи з рівня властивостей компонентів та їхнього кількісного вмісту у сплаві.

Механічні суміші бувають простими, коли сплав складається із окремих зерен початкових компонентів і складними (наприклад, евтектичним) – коли кожне зерно є поєднанням кількох компонентів або фаз.

На відміну від механічної суміші твердий розчин є однорідним і складається з одного виду кристалів, має один певний тип кристалічної ґратки. При утворенні твердого розчину один з елементів зберігає власну кристалічну ґратку (є розчинником), а інший у вигляді окремих атомів розподіляються у його кристалічній ґратці. Залежно від характеру розміщення в ґратці розчинника розрізняють тверді розчини заміщення й тверді розчини впровадження (рис.90). Визначення типу

кристалічних ґраток складових сплаву виконують методом рентгеноструктурного аналізу.

При утворенні твердих розчинів заміщення атоми компонента, що розчиняється, заміщують частину атомів у вузлах кристалічної ґратки розчинника. Здатність утворювати тверді розчини при будь-яких пропорціях компонентів мають лише метали з кристалічною ґраткою одного типу за умови, що параметри їхніх ґраток відрізняються не більше ніж на 8-15 %. Утворення твердих розчинів заміщення спостерігається у латунях, які одержують сплавленням міді й цинку. Коли компоненти сплаву заміщують один одного у кристалічних ґратках у будь-яких кількісних співвідношеннях, то утворюються ряд твердих розчинів з різним хімічним складом. Однак, найчастіше компоненти сплавів мають обмежену розчинність один в одному.

Сплави, що утворюють тверді розчини заміщення, відрізняються від властивостей елементів-компонентів вищою пластичністю, корозійною стійкістю тощо.

У твердих розчинах впровадження атоми домішки розташовуються між вузлами кристалічної ґратки розчинника (рис.90, б). Розчини впровадження найчастіше утворюються при розчиненні у металах (залізо, нікель тощо) хімічних елементів з малими атомними радіусами (водень, вуглець, азот, бор тощо). Впровадження атомів призводить до збільшення об'єму елементарного осередку та викликає локальні напруження навколо атома впровадження. Тому такі розчини мають обмежену розчинність, що, як правило, не перевищує кількох відсотків.

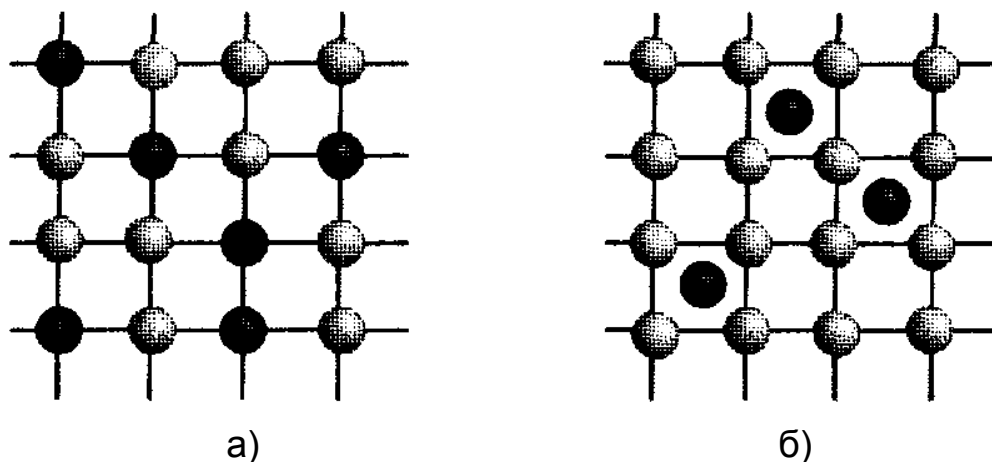


Рис. 90. Схема розташування атомів у твердих розчинах заміщення (а) та впровадження (б)

Утворення хімічних сполук при кристалізації зумовлено здатністю різнорідних за електронною будовою атомів об'єднуватись у певних пропорціях. При цьому утворюється речовина з новими властивостями, для якої характерно:

- певне співвідношення кількості атомів елементів, що її утворюють (наприклад, у залізо-вуглецевих сплавах такою сполукою є цементит Fe_3C);
- наявність власного типу кристалічної будови;
- постійна температура плавлення;
- суттєва відмінність у властивостях порівняно з вихідними хімічними елементами;
- хімічні сполуки, як правило, характеризуються високою твердістю і крихкістю;
- стрибкоподібна зміна властивостей сплаву при утворенні хімічної сполуки.

3.9. Основні типи діаграм стану сплавів

Діаграма стану є графічним зображенням, яке описує фазовий склад сплавів даної системи залежно від температури та хімічного складу. Діаграмами стану двокомпонентних сплавів являють собою графік, по осі ординат якого відкладено температуру, а по осі абсцис – вміст компонентів сплаву. Діаграма стану являє собою карту, яка дозволяє здійснювати прогнозування того, які фази будуть присутні у структурі сплаву певного хімічного складу. Залежно від характеру взаємодії компонентів сплаву у твердому стані існують діаграми стану кількох типів. Інформація, яку отримують з діаграм стану, є основою для визначення температури заливання розплавлених сплавів у ливарні форми при отриманні виливків, режимів нагріву сплавів при обробці тиском та режимів термічної обробки.

Діаграма стану будується на основі результатів експериментів, які проводяться методом термічного аналізу. Будь-які структурні перетворення, що відбуваються в металах і сплавах (плавлення при нагріванні, кристалізація при охолодженні, зміна кристалічної будови у твердому стані), супроводжуються тепловими ефектами - виділенням тепла при охолодженні або поглинанням його при нагріванні. Методика термічного аналізу полягає в тому, що досліджуємих металевий матеріал розплавляють і потім охолоджують, контролюючи закономірності зміни температури зразків у часі. Таким чином отримують термічні криві охолодження (рис. 91). Зупинка

(горизонтальна ділянка) на кривій охолодження чистих металів або зміна швидкостей охолодження сплавів свідчать, що у матеріалі відбувається певне фазове перетворення. Значення температури зупинок на кривих охолодження носять назву критичних температур. В чистих металах поліморфні перетворення відбуваються при постійній температурі, а у сплавах такі процеси протікають в інтервалі температур.

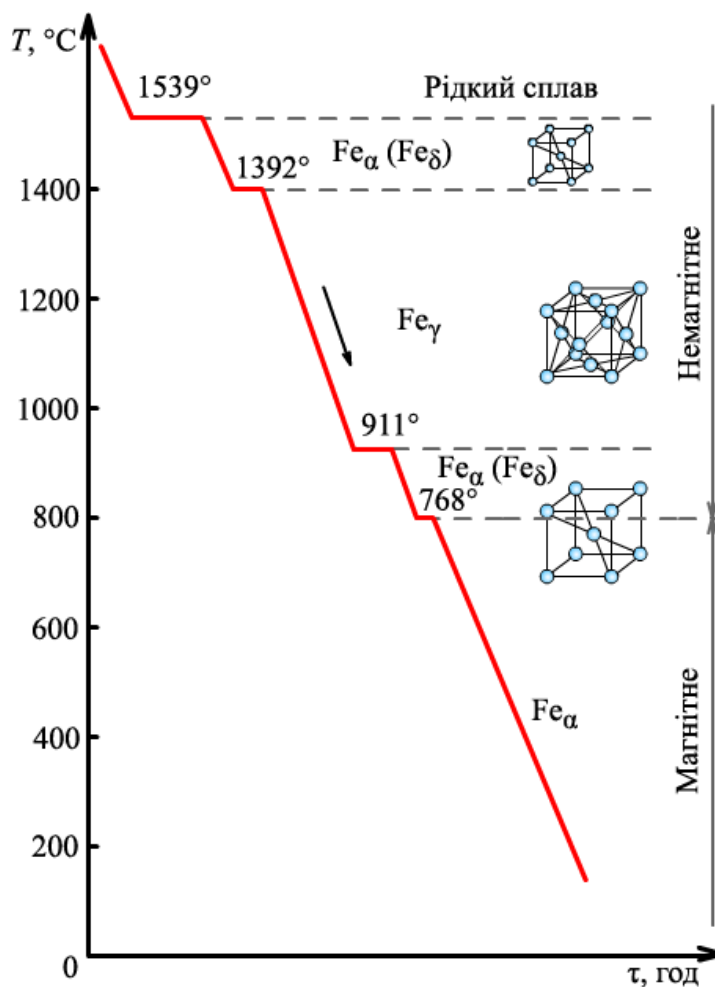


Рис. 91. Крива охолодження чистого заліза

Реєстрацію зміни температури сплаву у часі при термічному аналізі проводять за допомогою термопар, які являють собою з'єднання двох різнорідних металевих дротів. З однієї сторони їх кінці зварені між собою і утворюють спай, в якому при нагріванні виникає електрорушійна сила. Два інших кінці приєднують до мілівольтметра (рис.92). При нагріванні спаю на кінцях термопари виникає електрорушійна сила, значення якої є функцією від температури спаю.

Побудова діаграм стану базується на експериментальному одержанні серії термічних кривих охолодження сплавів з різним

вмістом компонентів та визначення по цим графікам критичних температур фазових перетворень. Кожна лінія діаграми стану сплаву це геометричне місце точок, по яким відбувається зміна фазового стану сплаву. Температура початку кристалізації сплаву носить назву точка ліквідус (від. лат. liquidus - рідкий), а закінчення кристалізації – точка солідус (від лат. solidus – твердий).

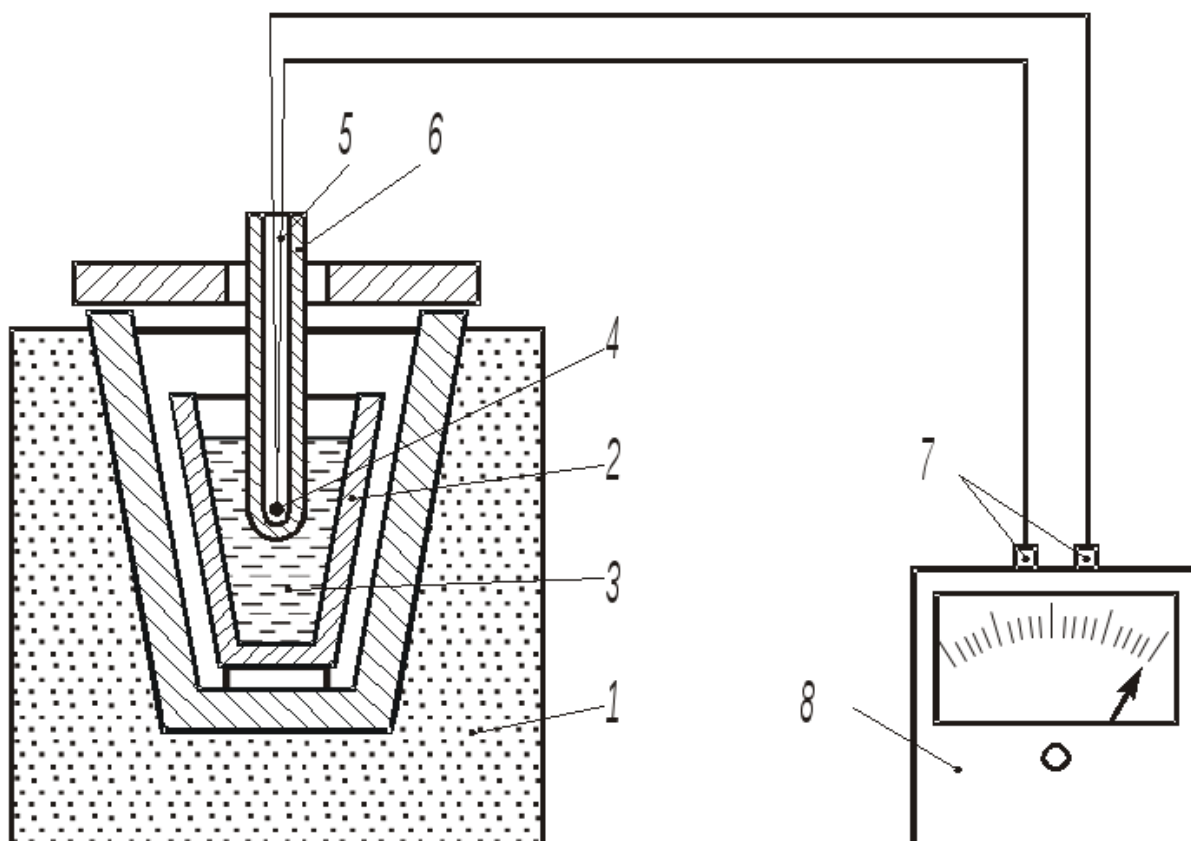


Рис. 92. Схема установки для вимірювання температури металевому матеріалу в процесі проведення термічного аналізу: 1 - піч; 2 - тигель; 3 - розплавлений метал; 4 – спай термопар; 5 - термопара; 6 – кварцовий вогнетривкий захисний ковпачок; 7 – клеми вимірювального приладу; 8 – мілівольтметр

Найпростіші діаграми стану двокомпонентних систем розділяють на три основні типи: діаграми стану сплавів, компоненти яких у твердому стані утворюють суміші, тверді розчини і хімічні сполуки.

Діаграми стану сплавів I типу - це діаграми стану сплавів, компоненти яких необмежено розчинні у рідкому стані та практично

нерозчинні у твердому стані. В таких сплавах не утворюються хімічні сполуки та не відбуваються поліморфні перетворення (рис.93). Сплави такого типу утворюють між собою свинець та стибій (Pb – Sb), мідь та свинець (Cu – Pb), олово та цинк (Sn – Zn) тощо.

Температура плавлення свинцю складає 327°C, а стибію - 631°C. Лінія ACB на діаграмі стану (рис.93), з'єднує всі точки початку кристалізації сплавів з такими компонентами і носить назву лінія ліквідусу. Всі сплави, що мають температуру вище цієї лінії, знаходяться в рідкому стані. Лінію кінця затвердіння сплавів DCE називають лінією солідусу. Всі сплави, що лежать нижче лінії солідусу, знаходяться у твердому стані. У проміжку між цими лініями сплав складається з двох фаз - рідкої і твердої. В таких сплавах після кристалізації формується механічна суміш компонентів - атоми кожного з компонентів утворюють власні кристалічні ґратки, тобто кожний компонент кристалізується самостійно. При взаємодії між собою компонентів А і В відбувається зниження температури початку переходу сплавів у рідкий стан. У точці С діаграми ця температура є мінімальною.

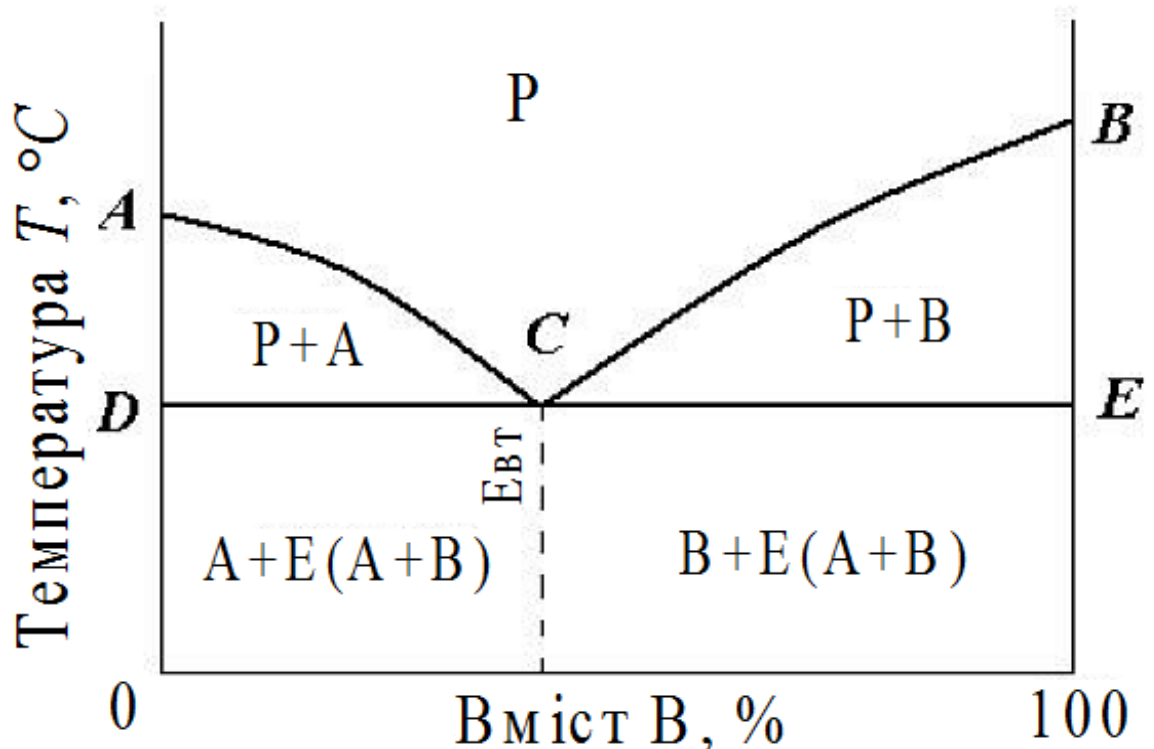


Рис. 93. Діаграма стану сплавів, компоненти яких необмежено розчинні в рідкому стані та практично нерозчинні у твердому стані

Сплав двох компонентів, який плавиться при мінімальній температурі, називається евтектичним (від грец. *eutektos* - легкоплавкий). При температурі, що відповідає точці С, починається одночасна кристалізація двох різнорідних компонентів А і В. Евтектика це тонка механічна суміш двох речовин у співвідношенні, за якого температура плавлення її найнижчою серед температур плавлення суміші цих самих речовин в інших співвідношеннях. Склад евтектики відповідає точці С, на осі абсцис діаграми. Особливість евтектичного сплаву полягає у тому, що обидва його компоненти при строго визначеному вмісті, здатні кристалізуватися одночасно при певній постійній температурі, яка називається евтектичною. Евтектика являє собою рівномірну суміш дрібних зерен обох фаз $Eвт = A+B$, що одночасно закристалізувалися. Наприклад, сплав з 13% стибію і 87% свинцю має евтектичний склад.

Перехід сплавів з рідкого стану у твердий при кристалізації сплаву, який має не евтектичний склад, відбувається в інтервалі температур. По мірі зниження температури такого сплаву, спочатку кристалізується той компонент, вміст якого перевищує евтектичну концентрацію. У зв'язку з цим у доевтектичних сплавів двофазна область діаграми АСВ містить надлишковий компонент А і рідку фазу, а у сплаві заевтектичного складу область ВСF містить тверду фазу з компонента В і рідку фазу. При температурах нижче лінії солідуса DCE фазовий склад всіх сплавів складається з зерен обох компонентів А і В. Однак дрібні зерна компонентів А і В представляють евтектику, а великі зерна надлишкових фаз - компоненти А або В. Структура доевтектичних сплавів, що закристалізувалися, складається з $A + Eвт(A+B)$, а заевтектичних - з $B + Eвт(A+B)$.

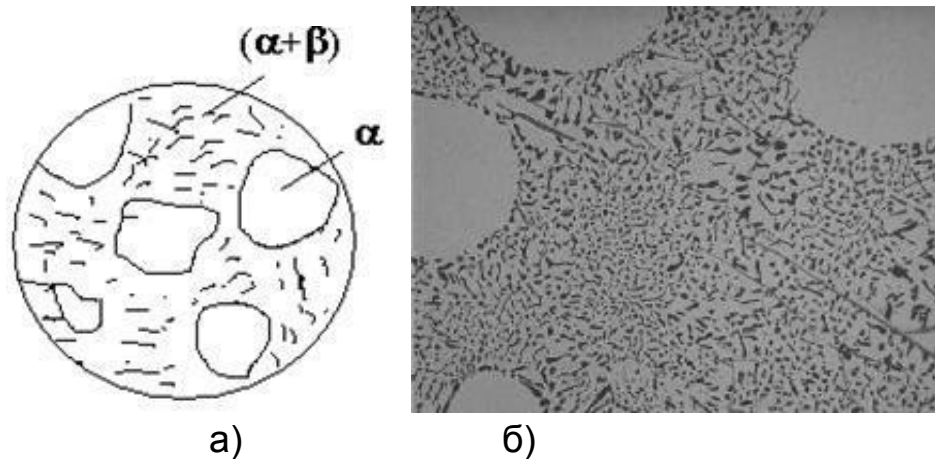


Рис.94. Схематичне зображення структури (а) та мікроструктура сплаву доевтектичного складу

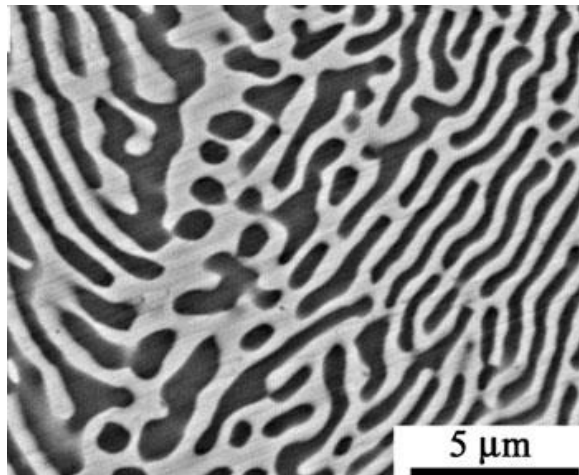


Рис.95. Мікроструктура пластинчастої евтектики в литому сплаві золота з 20% олова

Значення показників властивостей сплавів з діаграмою стану I типу знаходяться в інтервалі між властивостями компонентів і змінюються за прямолінійним законом. Тому сплави у такій системі мають властивості не вищі за властивості вихідних компонентів.

Діаграма стану сплавів II типу - це діаграми стану сплавів, які після кристалізації утворюють тверді розчини з необмеженою взаємною розчинністю компонентів. Прикладом таких сплавів є системи сплавів Cu – Ni, Au–Ag, Cu–Au, Fe - Ni; Fe -Cr; Bi – Sb, тощо.

Такі чисті метали як мідь і нікель не мають поліморфних перетворень, мають кубічні гранецентровані кристалічні ґратки, у вузлах яких знаходяться як атоми міді, так і атоми нікелю. Тобто атоми металу, що розчиняється, частково заміщують атоми металу-розчинника, утворюючи твердий розчин заміщення. Прикладом утворення твердих розчинів з необмеженою взаємною розчинністю компонентів також є сплави, що утворюються між сріблом і золотом. Золото розчиняється у сріблі, а срібло розчинне в золоті.

Тверді розчини, подібно до звичайних рідких розчинів, являють собою однофазні системи, але на відміну від останніх мають кристалічну структуру. У процесі охолодження таких сплавів з розплаву випадають кристали твердого розчину зі змінним співвідношенням компонентів (α -фаза). На діаграмі стану сплавів II типу верхня крива АВ (рис.96) є лінією ліквідусу, а нижня крива є лінією солідусу. Між лініями ліквідусу і солідусу знаходиться двофазна зона, в якій у пастоподібному стані одночасно знаходяться кристали затверділої α -фази і рідкий розчин. Після повного затвердіння

мікроструктура таких сплавів являє собою сукупність рівновісних зерен однорідного складу, в яких присутня лише одна фаза α -твердого розчину.

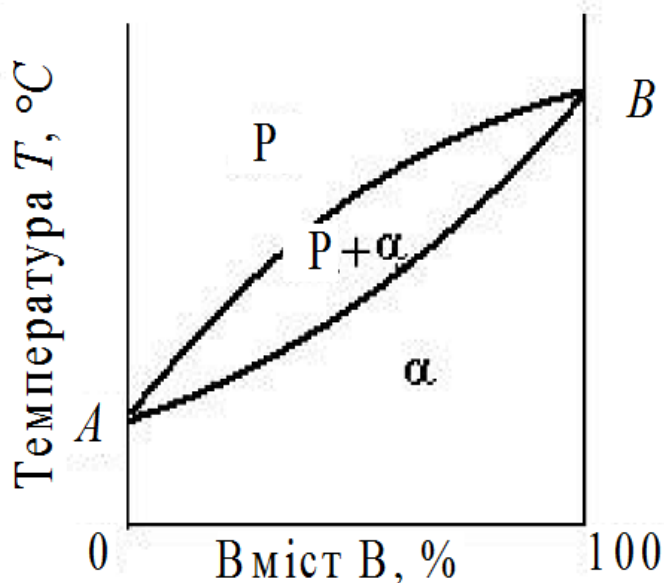


Рис. 96. Діаграма стану двокомпонентних сплавів з необмеженою розчинністю компонентів у рідкому і твердому станах

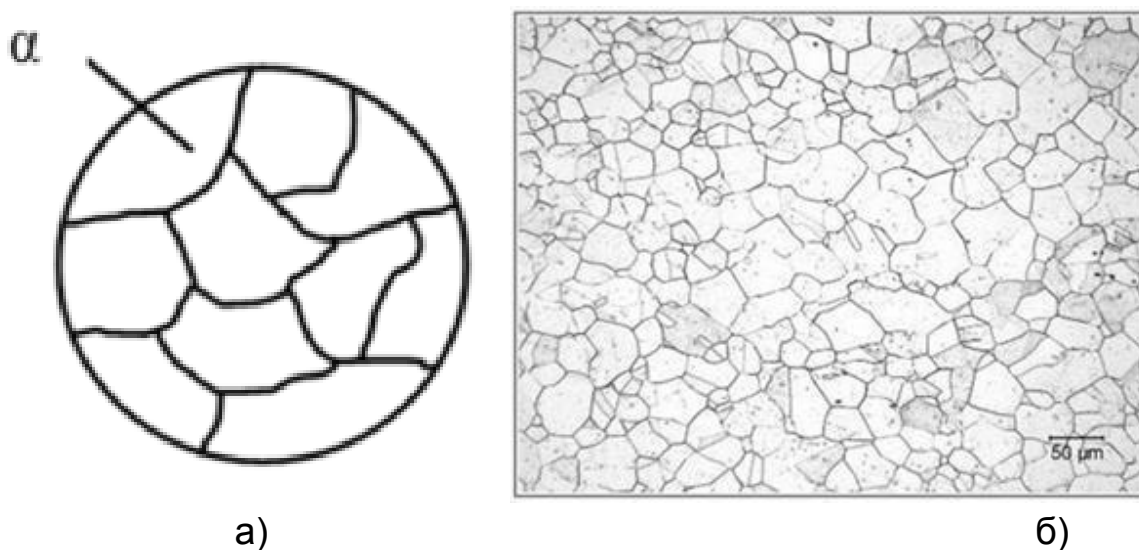


Рис.97.Схематичне зображення мікроструктури сплавів, які після кристалізації утворюють тверді розчини з необмеженою взаємною розчинністю компонентів (а), мікроструктура залізо – нікелевого сплаву системи з необмеженою взаємною розчинністю компонентів (б)

Властивості сплавів з діаграмою стану II роду змінюються за криволінійною залежністю, причому деякі властивості можуть значно перевищувати властивості вихідних компонентів.

Діаграма стану сплавів III типу - це діаграма сплавів, в яких утворюються тверді розчини з обмеженою розчинністю компонентів. Елементи з кристалічними ґратками різного типу, якщо їхні атоми близькі за розмірами, можуть обмежено розчинятись один в одному. Чим більша різниця в розмірах атомів компонентів, тим в меншій мірі вони здатні розчинятися у твердому стані. Обмежена розчинність компонентів характерна також при утворенні ними твердих розчинів впровадження. Такий вид діаграми є характерним для сплавів Cu - Ag.

Розчинність міді у сріблі та срібла у міді зменшується з пониженням температури. У таких сплавах можливе існування: рідкої фази, твердого розчину компонента В в А, який називають α -розчином, і твердого розчину компонента А в В, який позначають β - розчином. Також існує конкретний хімічний склад та значення температури, коли рідкий розплав переходить в твердий стан шляхом евтектичного перетворення.

На діаграмі стану (рис.98) крива АЕВ є лінією ліквідусу, крива АДЕСВ – лінією солідусу. Кристали твердого розчину впровадження атомів компонента В у кристалічну ґратку компонента А (α - твердий розчин) випадають на ділянці АДЕ. При температурах і концентраціях компонентів, що відповідають лінії ЕСВ, починають кристалізуватися тверді розчини впровадження атомів компонента А у кристалічну ґратку компонента В (β - твердий розчин). Сплав, склад якого відповідає точці Е на діаграмі, кристалізується з утворенням евтектики, яка складається з α - і β - фаз. Сплави, які розміщуються на ділянці між точками D і Е після кристалізації з розплаву складаються з кристалів α - твердого розчину і евтектики ($\alpha + \beta$), а між точками Е і С - з кристалів β - твердого розчину і евтектики ($\alpha + \beta$).

Швидкість охолодження визначає форму виділення α - фази у вигляді дендритів чи рівносторонніх зерен. Зазвичай в археологічних матеріалах первинна α - фаза знаходиться у вигляді дендритів. Послідуюча обробка і відпал можуть частково зменшити дендритну сегрегацію.

При зниженні температури нижче лінії DF кристали α - твердого розчину стають пересиченими щодо вмісту компонента В. Тому з кристалів α - твердого розчину виділяються кристали вторинного β - твердого розчину. Кристалізацію з твердого розчину називають вторинною, тоді як кристалізацію з рідкого розчину - первинною.

Характерною ділянкою, де виділяється вторинний β - твердий розчин, є межі зерен первинного α - твердого розчину.

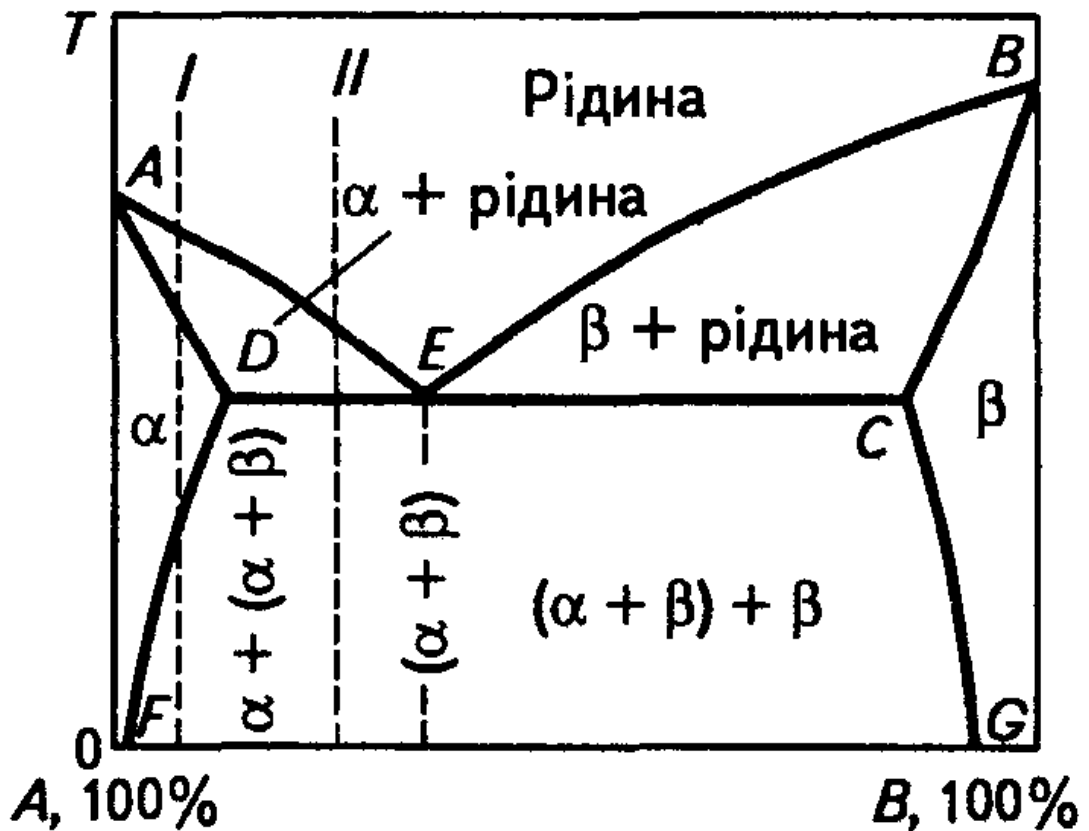


Рис. 98. Діаграма стану сплавів з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані

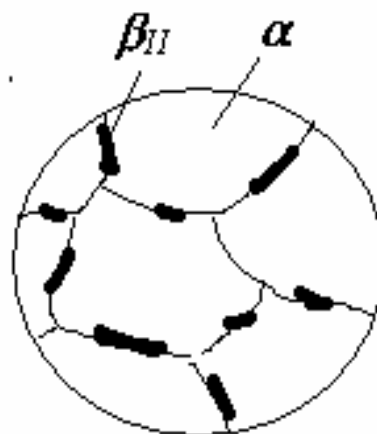


Рис.99. Схема мікроструктури сплаву з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані, який пересичений щодо компонента B

Прикладом сплавів з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані є срібно - мідні сплави, що досить широко використовувалися стародавніми майстрами (рис.100). Срібло до

певної міри знецінювали добавками міді для того, щоб зробити сплав твердішим, а також для економії більш дорогого срібла. Максимальна розчинність міді в сріблі має місце при 780°C і складає 8,8%. При охолодженні до кімнатної температури розчинність міді в сріблі суттєво знижується. При швидкому охолодженні мідь з зерен срібла не встигає виділитися у вигляді самостійної фази і буде знаходитися в зернах α - твердого розчину у не стабільному стані. З часом мідь буде повільно виділятися у вигляді β - твердого розчину на межах зерен срібла. Такий процес носить назву старіння. Таке виділення міді може бути використано для встановлення автентичності срібних історичних артефактів. Дослідники екстраполюють експериментальні дані, щоб отримати вік артефакту виходячи зі швидкості осадження близько 10^{-3} мікрон на рік. Процес старіння призводить до виникнення крихкості старих за віком срібних виробів. Встановлено, що свинець також має схильність до виділення на границях зерен срібла, яке забруднене домішками, і призводить до крихкості сплаву.

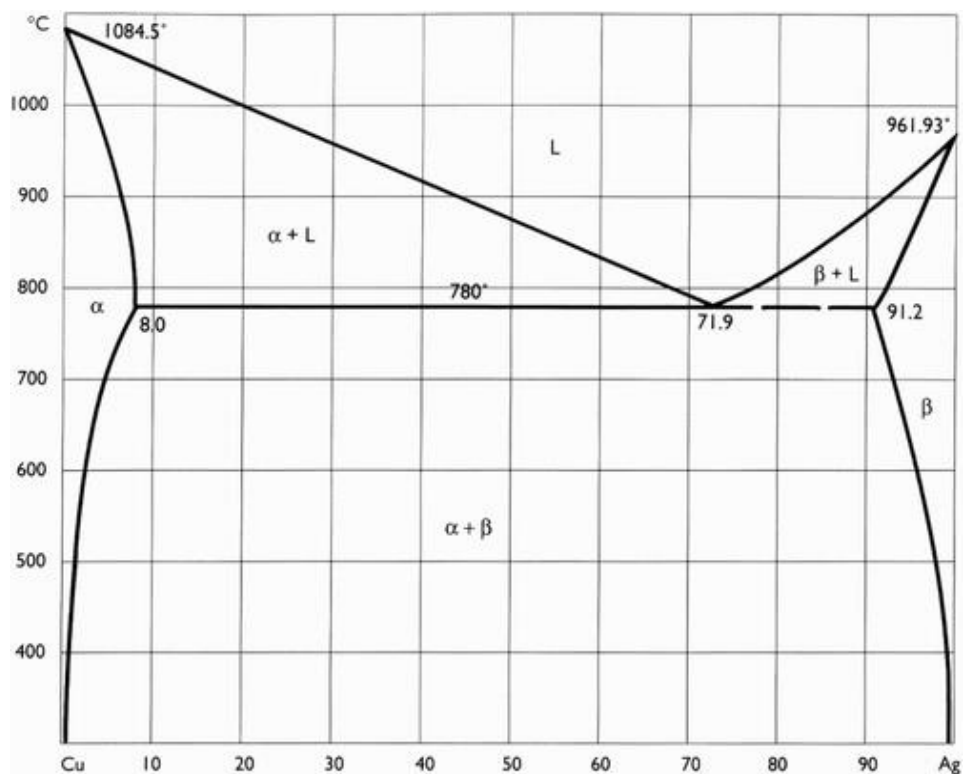


Рис. 100. Діаграма стану сплавів мідь - срібло

При утворенні сплавів з обмеженою розчинністю компонентів у твердому стані властивості в інтервалі концентрацій, що відповідає однофазним твердим розчинам, змінюються за криволінійним, а в

двофазній області діаграми - за прямолінійним законом, причому крайні точки на прямій є властивостями чистих, гранично насичених розчинів, що утворюють цю суміш.

Діаграма стану сплавів IV типу - це діаграма стану сплавів з утворенням хімічної сполуки з новими властивостями.

Такий тип діаграми (рис. 101) характерний, наприклад, для сплавів системи Mg-Ca. Хімічну сполуку AnB_m (Mg_4Ca_3) можна розглядати як третій компонент, що поділяє діаграму стану системи A - B (Mg-Ca) на дві діаграми першого типу: системи A - AnB_m (Mg - Mg_4Ca_3) та AnB_m - B (Mg_4Ca_3 - Ca). Існує багато інших прикладів інтерметалічних сполук, таких як цементит (Fe_3C) у залізо - вуглецевих сплавах, а також дельта-фаза у бронзах, яка є інтерметалічною сполукою з формулою $Cu_{31}Sn_8$. Утворення хімічних сполук супроводжується стрибкоподібною зміною властивостей сплавів.

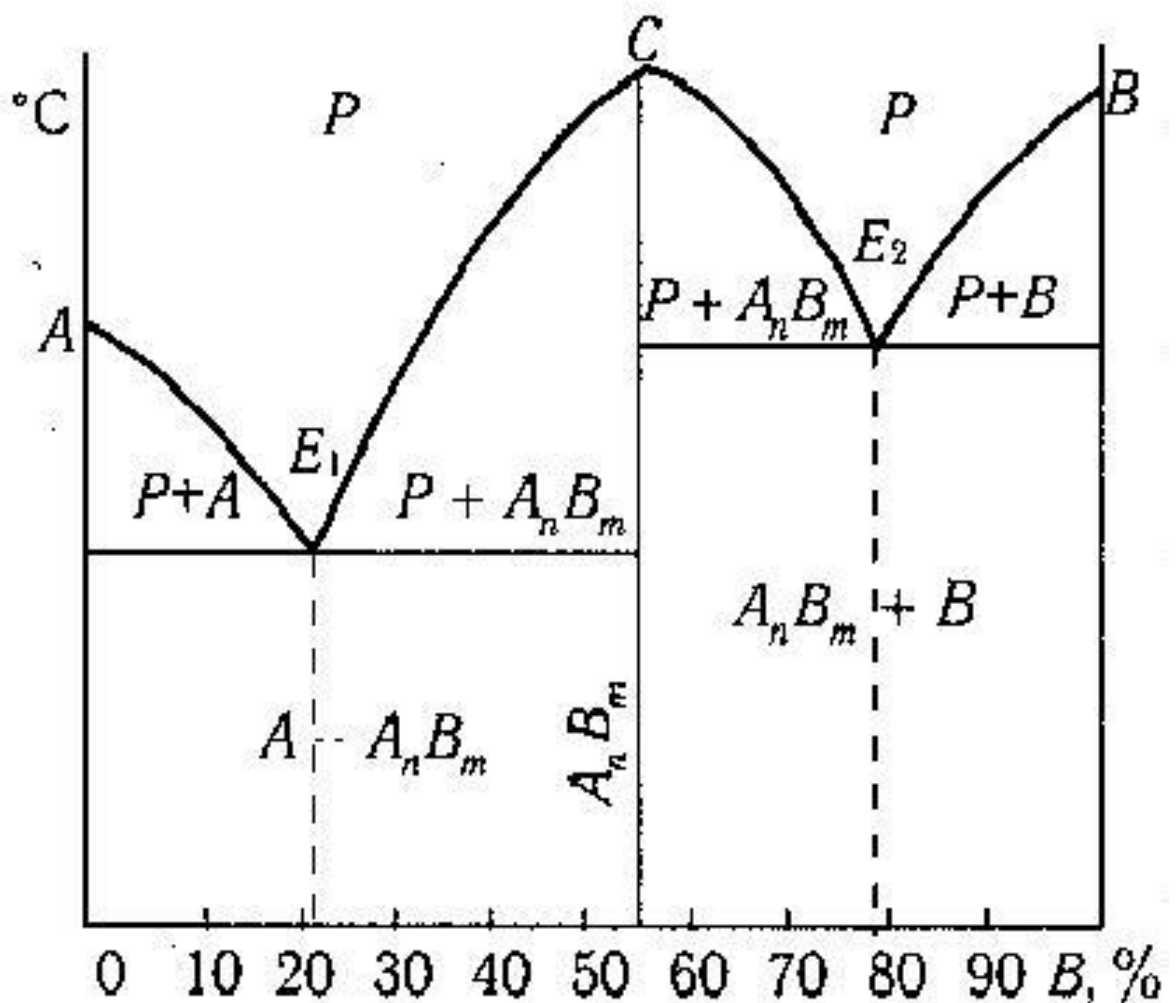


Рис.101. Діаграма стану сплавів з утворенням хімічної сполуки

У двокомпонентних золото-мідних сплавах спостерігається утворення впорядкованих фаз. Такі сплави використовувалися в давнину у Південній Америці. Мідь і золото мають необмежену розчинність в рідкому стані з температурою плавлення евтектичного типу при 911°C , яка досягається при вмісті 80,1 % золота. Впорядковані фази існують у певному інтервалі концентрацій компонентів. Впорядкована композиція складу CuAu_3 утворюється при вмісті від 85 % до 92 % золота, а композиція Cu_3Au може утворюватися при вмісті від 50% до 50,8% золота. Ці впорядковані фази є твердішими, порівняно з неупорядкованими сплавами того ж складу, і вони можуть ускладнювати процес обробки тиском для надання необхідної форми в процесі виготовлення артефакту. Наприклад, загартовані сплави в системі золото-мідь із вмістом від 85% до 50% золота м'якші, ніж сплави, які повільно охолоджуються на повітрі. Процес швидкого охолодження при гартуванні пригнічує утворення зміцнюючих впорядкованих фаз, яким потрібен певний час для формування.

Поліморфні перетворення одного або обох компонентів сплаву суттєво змінюють структуру і властивості такого металевого матеріалу. Такі перетворення є характерними для сплавів заліза. Важливу роль також в будові таких діаграм стану відіграє врахування наявності або відсутності взаємної розчинності компонентів. Розглянемо систему, в якій обидва компоненти є поліморфними, їх високотемпературні фази утворюють неперервний ряд твердих розчинів, а низькотемпературні фази являють собою тверді розчини з обмеженою розчинністю компонентів. На рис.102 наведена діаграма стану системи, компонент А в якій має дві поліморфні модифікації:

1. A_{α} , яка існує в інтервалі від кімнатної температури до температури точки К;
2. A_{β} , яка існує в інтервалі від точки К до температури плавлення (точка С).

В системі утворюються: β - твердий розчин у високотемпературному стані і при зниженні температури α -твердий розчин компонента В в компоненті А та α^1 -твердий розчин компоненту А в компоненті В. Лінії KE і EL, на яких починається перетворення β - твердого розчину, перетинаються в одній точці Е, яка називається евтектоїдною, а лінія GEH - лінією евтектоїдного перетворення. На відміну від евтектичного перетворення евтектоїдне перетворення відбувається в твердому стані. На відміну від рідкого розчину при

евтектичному перетворенні ведучою фазою при охолодженні нижче температури солідус є твердий розчин. При цьому твердий розчин α – складу точки E розкладається на суміш двох фаз — твердого розчину β – складу точки G і твердого розчину α^1 – складу точки H. Сплави в інтервалі між точками G і E називаються доевтектоїдними, а сплави в інтервалі між точками E і H – заевтектоїдними. Температура початку поліморфного перетворення компонента A з підвищенням в ньому вмісту компонента B знижується від точки K до точки E, а закінчення цього поліморфного перетворення відбувається при температурах лінії KGE. В точці E відбувається евтектоїдне перетворення, коли β -твердий розчин складу точки E перетворюється на суміш двох фаз: α -твердого розчину та α^1 -твердого розчину складу точки E.

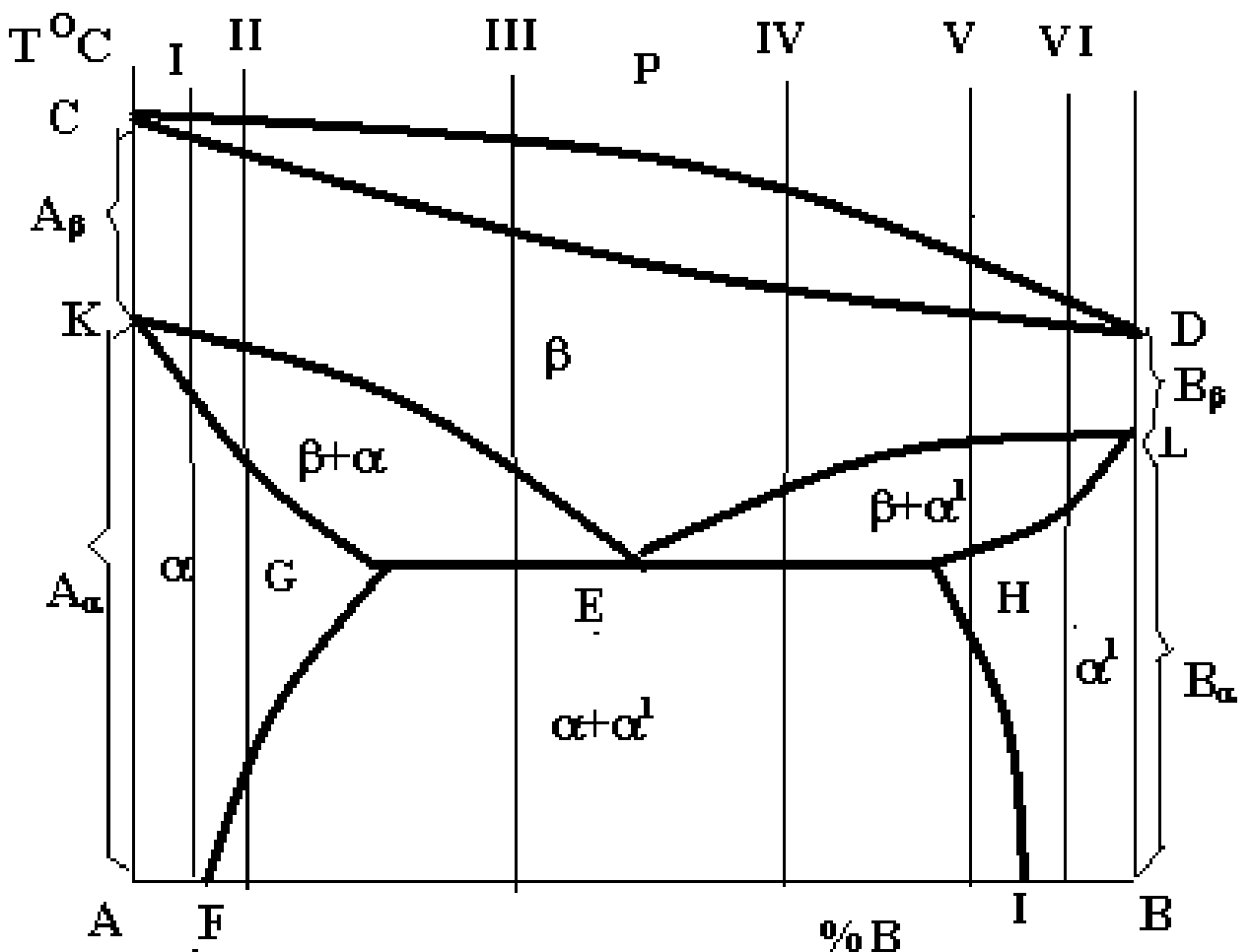


Рис.102. Діаграма стану системи, з поліморфним перетворенням компонентів A і B

Сплав складу I (рис.102) після повного затвердіння при подальшому охолодженні в інтервалі температур між лініями KE і KG змінює свою кристалічну структуру за рахунок поліморфного

перетворення β - твердого розчину в α -твердий розчин. Таким чином, до температур лінії KG сплав I матиме кристалічну решітку A_α , а вище температур лінії KE - A_β . Слід зазначити, що кристалічна решітка α^1 -твердого розчину буде такою самою, що й у компонента B, тому α -твердий розчин та α^1 -твердий розчин утворюють безперервні ряди твердих розчинів. При кімнатній температурі в залежності від складу сплави можуть мати однофазні структури (на ділянці лівіше точки F та правіше точки I або двофазну - між точками F та I).

Усі сплави ліворуч від точки E до точки F називаються доевтектоїдними, а сплави від точки E до точки I - заевтектоїдними.

3.10. Мідь та її властивості

Мідь - метал червоного кольору з гранецентрованою кубічною граткою. Температура плавлення міді складає 1083°C , питома вага - $8,94 \text{ г/см}^3$.

Механічні властивості міді відносно невисокі. Мідь - метал з високими показниками пластичності, тому вона легко оброблюється тиском, але має невисокі ливарні властивості через велику усадку. Міцність та пластичність міді у гарячедеформованому стані на 40 – 75% перевищують її властивості у литому стані. Мідь добре сприймає деформаційне зміцнення – нагартування, внаслідок якого поліпшуються її фізико-механічні властивості, наприклад, твердість зростає втричі, при цьому у 1,5 рази знижуються пластичність.

Мідь є основою для виробництва таких сплавів як бронза і латуней. Додаткова наявність у складі міді домішок значно впливає на її властивості.

Компоненти та домішки міді за впливом на процеси структуроутворення поділяють на три групи:

1) компоненти, що утворюють з міддю тверді розчини – Ni, Zn, Sb, Sn, Al, Fe, P тощо. Ці компоненти зміцнюють мідні сплави та ускладнюють гарячу обробку тиском;

2) компоненти, які практично нерозчинні у міді (Pb, Bi), утворюють з нею легкоплавку евтектику. Присутність домішок свинцю у складі міді забезпечує підвищення її ливарних властивостей;

3) домішки кисню та сірки, які утворюють з міддю крихкі хімічні сполуки. Сірка практично нерозчинна в міді і при температурі 1067°C утворює крихку евтектику. Присутність сірки приводить до різкого зниження пластичності міді при деформуванні в холодному стані.

Кисень з міддю утворює закис міді Cu_2O . При вмісті 0,39 % кисню утворюється крихка евтектика ($\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$), яка виділяється на межах зерен міді. Під мікроскопом Cu_2O виявляється у вигляді світлих включень.

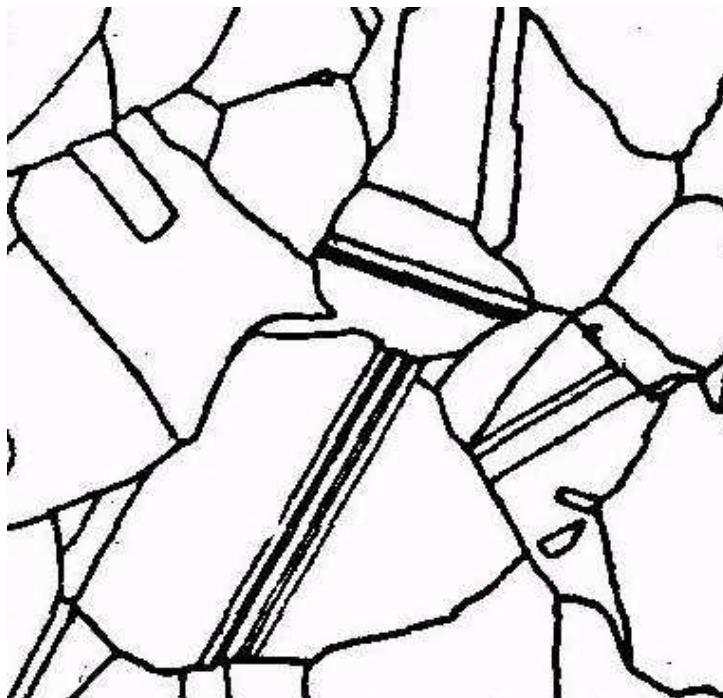


Рис.103. Схематичне зображення мікроструктури міді, яку було відпалено після деформування

Мідь має високу корозійну стійкість в атмосферних умовах, у прісній та морській воді та в ряді інших агресивних середовищ, але її стійкість проти дії сірчаних газів та аміаку є низькою.

Колір металевого сплава в певній мірі може характеризувати його склад. Так, залізо, яке на поверхні позбавлене корозійного шару, виглядає сріблястим або сірим. Чиста мідь має червонуватий відтінок, а латунь жовтий колір. Чисте золото також жовте, але воно має інший блиск, ніж латунь. Залежно від вмісту олова та свинцю колір бронзи змінюється від теплого золотистого до золотисто-коричневого.

Сплави складно ідентифікувати лише за кольором. Різні відтінки жовтого, червоного, білого та срібного характеризують золото, срібло та мідні сплави, що призводить до описових термінів червоне золото (золото/мідний сплав) і біле золото (золото з високим вмістом срібла). Нейзильбер, відомий під багатьма назвами, - це сплав міді, цинку та нікелю, який не містить срібла, але виглядає сріблясто.

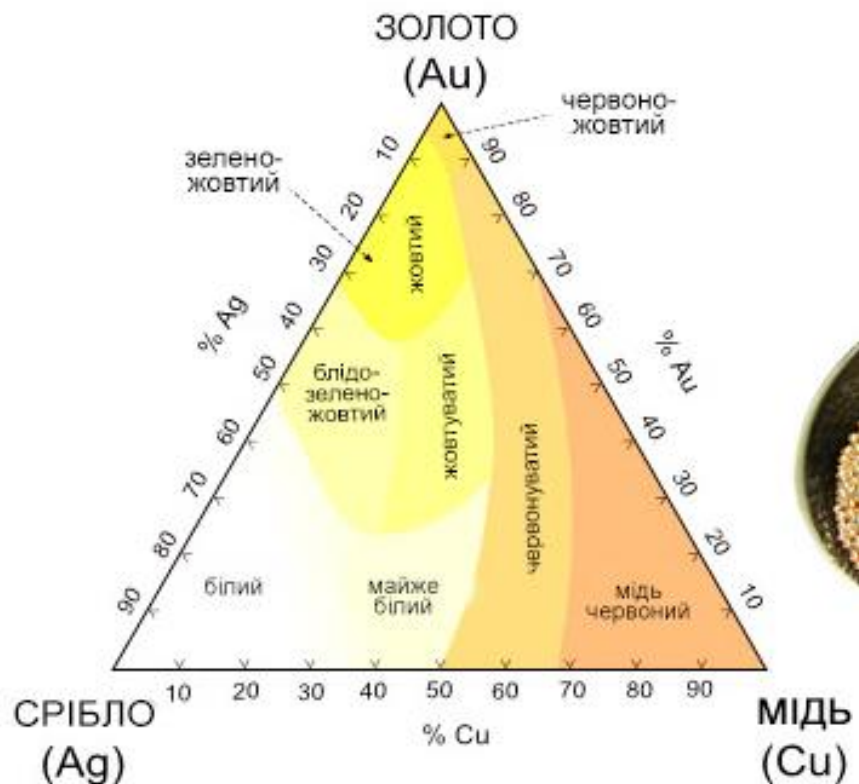


Рис.104. Залежність кольору від хімічного складу сплавів системи Au – Ag – Cu

3.11. Мідні сплави

Всі сплави міді (крім сплавів міді з цинком) мають назву бронзи. Відкриття бронзи зробило революцію у стародавньому суспільстві. Бронзові інструменти, зброя та різні обладунки служили набагато довше, ніж їхні кам'яні попередники, їх можна було переплавляти та використовувати повторно. У багатьох частинах світу було виявлено скарбниці бронзових артефактів, що свідчить про те, що бронза цінувалася населенням у Стародавні часи. Можливо, це навіть було показником соціального статусу власників цих артефактів. У Європі, наприклад, були знайдені значні запаси бронзових знарядь праці, таких як сокири без слідів зносу. Бронзові сокири були найціннішим знаряддям того часу.

Реальгар через яскраво-червоний колір вважався магічним каменем, а аурипігмент (від латинських «аурум» – золото та «пігмент» – колір) асоціювався із сонцем. Сплав із деяким вмістом миш'яку виходив природним шляхом вже за виробництва міді. Ймовірно, позитивний вплив на якість металу присутності в шихті мінералів миш'яку було помічено стародавніми металургами. Найдавнішим

видом бронз є миш'якова бронза. Цей сплав являє собою мідь з добавками миш'яку. Миш'як є простою речовиною напівметалічного хімічного елемента арсена (As). Сульфідні мінерали миш'яку (реальгар та аурипігмент) часто присутні у мідних родовищах. Вони мають яскравий колір і були відомі людині ще в кам'яному столітті.

Сплав Cu - As вірогідно було створено стародавніми майстрами мідеплавильної справи випадково, оскільки миш'як є супутньою домішкою у мідній руді багатьох родовищ і навіть без спеціальних добавок він надходить у розплав в процесі металургійної плавки. Термін «миш'якова бронза», який використовується в археології, зазвичай застосовується до сплавів із вмістом миш'яку вище 1% за вагою, щоб відрізнити їх від потенційно випадкових добавок миш'яку. Миш'як повністю розчиняється у розплавленій міді і має значний вплив на фізичні та механічні властивості сплаву. Миш'якова бронза є значно міцнішою за самородну мідь, а також за мідь, яку виплавляли з чистих мідних руд. Твердість мідного сплаву зі збільшенням вмісту миш'яку зростає. Достатньо наявності у міді 1–4% миш'яку, щоб сплав став твердішим і водночас зберіг високу пластичність міді, яка є необхідною для надання артефактам необхідної форми за допомогою кування. Висока пластичність зберігається приблизно до вмісту 4% As. Стародавні мідні сплави епохи енеоліту та бронзи, як правило, містять не більше 5% миш'яку.

Добавки миш'яку знижують температуру плавлення мідного сплаву. Миш'як також виконує роль флюсу та розкислювача, що забезпечує очищення металу від забруднень шлаковими включеннями ра підвищує рідкоплинність розплаву. Кисень є небажаним компонентом у мідних сплавах, оскільки він утворює оксид міді (Cu_2O), який концентрується на межах зерен металу і робить сплави менш пластичними, що різко знижує їх ковкість при кімнатних температурах. У твердому стані миш'як і мідь лише частково розчиняються один в одному, причому максимальна розчинність миш'яку (7,8%) в міді має місце при евтектичній температурі 685°C , знижуючись до 6,9% при кімнатній температурі.

Вища температура плавлення міді є причиною того, що вона спочатку кристалізується у центральних гілках дендритів, і залишає після себе збагачену миш'яком міждендритну рідину з нижчою температурою плавлення. Через повільну дифузію атомів миш'яку у

твердому розчині міді у миш'яковій бронзі спостерігається утворення евтектики з вмістом понад 20% As.

Наявність миш'яку у мідному сплаві підсилює явище сегрегації, і це веде до утворення тонкого сріблястого шару на поверхні артефактів. Завдяки нижчій температурі плавлення евтектична фаза відтісняється до поверхні через сітку, яка утворена гілками дендритів. Також припускають, що низька температура кипіння миш'яку (613°C) може призвести до випаровування певної частини цього хімічного елемента та утворення збагаченого шару під час охолодження на ділянці між виливком і поверхнею форми під час лиття. Вміст у бронзі навіть 1% миш'яку може призвести до появи крихтих сріблястих плям на поверхні бронзових артефактів. Це явище відоме під назвою «миш'яковий піт».

Миш'якову бронзу використовували у багатьох районах Стародавнього світу, що включали причорноморську область Європи та Кавказу, а також Китай, Індію та Близький Схід, Мексику. Регіони виробництва артефактів з миш'якових бронз досить розрізнені географічно, тому складно говорити про технологічні запозичення. Схоже, що створення технологій виробництва миш'якових бронз відбувалося в різні періоди та впродовж різного періоду часу окремо у кожному регіоні. Технології виробництва сплавів міді з миш'яком, швидше за все, розроблялися незалежно кілька разів, мали певні відміни і створювали помітний вплив на культурні контексти відповідних країн.

Найдавніші відомі на сьогодні артефакти з миш'якової бронзи, які датуються V тисячоліттям до нашої ери, були знайдені на Іранському плато. Цей сплав використовували для виготовлення знарядь праці, зброї, прикрас. З розповсюдженням миш'яковистої бронзи з'явилися важливі нововведення у виробництві зброї. Виробництво довгих лез кинджалів методом ливарного виробництва стало можливим завдяки додаванню до міді миш'яку, який зменшував утворення газової пористості при кристалізації. В процесі холодного кування відбувалося зміцнення таких сплавів за рахунок нагартування. Це дозволило виготовляти методом лиття заготовки бронзових сокир з вушком для встановлення дерев'яної рукояті, а потім лезо відковувати - відтягнути, загострити та зміцнити. Інструменти з миш'якової бронзи виходили більш ефективними і продуктивними, порівняно з чисто мідними (рис. 105 – 106).

Миш'якова бронза відрізнялася красивим кольором, який залежно від вмісту миш'яку змінювався від червоно - золотистого (1-8% миш'яку) до сріблясто-сталевого (15-18% миш'яку). Характерний сріблястий колір на поверхні артефактів з миш'якової бронзи з часом тьмяніє в меншій мірі, ніж у срібних виробів. Це стало причиною поширеного використання миш'якової бронзи металургами для виготовлення творів мистецтва.



Рис. 105. Подвійна сокира з миш'якової міді епохи енеоліту (середина IV тис. до н. е.), Лувр (Бенуа, 2004)



Рис.106. Найстаріший у світі меч з миш'якової бронзи, що зберігся (Туреччина, 3000 р. до н.е.)

Через низьку температуру плавлення миш'яку та сильну тенденцію до окислення та випаровування вважається, що плавка поліметалічних руд призводить до втрат через вигорання не менше ніж 10% миш'яку. При вмісті понад 4% миш'як починає інтенсивно видалятися з розплаву шляхом сублімації.

Пошкоджені вироби з миш'якової бронзи підлягали вторинній переплавці, в процесі якої миш'як в значній мірі вигорав з мідного сплаву. Якість переплавленої миш'якової бронзи значно знижується. Слід враховувати, що миш'як є досить токсичним хімічним елементом. Особливо шкідливі для здоров'я людини його випари, що утворювалися при переплавленні бронзових виробів. Миш'як, що надходить в організм у малих дозах, призводить до вимивання кальцію та ламкості кісток. Здоров'я металургів на той час підривалося при виробництві миш'якової бронзи. Давнім майстрам це було добре відомо. Це знайшло своє відображення у грецьких міфах, в яких бог металургії Гефест зображувався слабким здоров'ям і кульгав на обидві ноги.

Народи Близького Сходу та Європи користувалися артефактами з миш'якової бронзи впродовж протягом майже двох тисячоліть (з 4000 до 2000 років до н.е.), перш ніж її заміником стала олов'яна бронза. Перші згадки про сплав міді та олова датовані IV тисячоліттям до н. е.. Саме цей технологічний прорив, як вважають історики, дозволив цивілізації Месопотамії зайняти на той час лідируючу позицію. Археологічні розкопки в Південному Ірані свідчать про повсюдне використання бронзи для виготовлення наконечників стріл, кинджалів, копій, сокир, мечів. Для карбування стародавніх монет та виготовлення прикрас застосовувався цей же метал. Пізніше (з 2000 по 1000 роки до н.е.) людство почало розширювати виробництво олов'яних бронз. Повільне розширення використання сплавів міді та олова в період тривалістю понад тисячу років, вказує на довгий період металургійних експериментів і розробки поліметалічних руд, що призвело до створення нових бронзових сплавів. Майстри навчилися досягати більш стабільних результатів з використанням добавок олова до міді, оскільки його можна було додавати безпосередньо в мідь у певних кількостях. Точну кількість миш'яку, що вводиться у розплав міді, було значно важче забезпечити через його інтенсивне випаровування. Крім того, олов'яні бронзи виявилися більш технологічними для проведення багаторазового переплавлення лому і браку. Миш'якові бронзи поступово виводилися із використання, оскільки додавання олова дозволяло стабільно отримувати виливки, які мали близьку міцність до миш'якових бронз навіть без проведення додаткового деформаційного нагартування.

Проблема розширеного використання олов'яних бронз полягала у тому, що родовища олов'яної руди були рідкісні та віддалені від

металургійних центрів. На Близькому Сході та в Східному Середземномор'ї родовища олова взагалі були відсутні, незважаючи на те, що там були розташовані найдавніші центри металургії. Олово для виробництва олов'яних бронз надходило з Сардинії, Бретані (Франція), Корнуолла (Англія), Ірану або Богемії. У 800 роках до н. е. олово з'являється в списках товарів як дорогоцінний матеріал, разом із такими предметами розкоші, як золото, срібло, залізо, слонова шкіра, слонова кістка та пофарбована у пурпурний колір тканина.



Рис.107. Стародавній олов'яний злиток для виготовлення бронзи який було знайдено на затонулому кораблі у Середземному морі

Лінійна та об'ємна усадка олов'яних бронз є найнижчою серед усіх ливарних сплавів - 0,8% при литті в піщано-глинисті форми. Олов'яні бронзи характеризуються широким температурним інтервалом кристалізації. З цієї причини вони відрізняються помірною рідкоплинністю і утворюють при кристалізації значну усадкову пористість, з утворенням невеликої концентрованої усадкової раковини. Як наслідок, герметичність виливків із олов'яних бронз є не високою.

Олов'яні бронзи залежно від вмісту олова і фазового стану, поділяються на однофазні (до 5% Sn) зі структурою α -твердого розчину і двофазні (більше 5% Sn). Двофазні олов'яні бронзи мають підвищену твердість, міцність та крихкість і ускладнено піддаються механічній обробці, тому заготовки для виробництва артефактів створювалися з таких сплавів переважно методом лиття. Максимальна розчинність олова в міді істотно змінюється зі зниженням температури:

при температурі 586°C вона становить 15,8%, а при температурі 200°C становить лише 1,3%.

В системі Cu - Sn наявні наступні фази:

α -твердий розчин олова у міді з гранецентрованою кубічною решіткою має максимальну розчинність 15,8% олова при підвищених температурах;

β -твердий розчин, який утворюється на основі інтерметалічної сполуки Cu_5Sn з об'ємноцентрованою кубічною решіткою;

γ та δ - електронні з'єднання на базі інтерметалічної сполуки $Cu_{31}Sn_8$ зі складними кубічними решітками. δ -фаза має високу твердість та крихкість і присутня у структурі сплавів при концентрації олова більш ніж 8% у складі евтектоїда $\alpha + \delta$ ($Cu_{31}Sn_8$).

У низькоолов'янистих бронзах у залежності від умов кристалізації можуть спостерігатися наступні структурні особливості:

1. Однорідні бронзи, в яких все олово розчинне у міді, в серцевині яких відсутні дендрити або інші ознаки лиття.

2. Бронзи, в серцевині яких присутні гілки дендритів, але відсутня евтектоїдна фаза.

3. Бронзи, в яких присутня альфа-фаза в дендритних гілках, а проміжки між ними заповнені евтектоїдною фазою.

У процесі кристалізації литих заготовок з олов'яної бронзи спостерігається ріст дендритів з послідуочим заповненням проміжків між гілками дендритів евтектоїдом. Центральна частина гілок дендритів є завжди збагаченою міддю, оскільки цей метал, у порівнянні з оловом, має значно вищу температуру плавлення. В процесі розростання гілок дендритів залишки розплаву збагачуються оловом. При вмісті олова від 2 до 5% цей компонент знаходиться повністю у розчиненому стані у мідному твердому розчині, з якого формуються гілки дендритів. Під час відпалювання бронзи при температурах 700 - 750°C у твердому розчині досягається вирівнювання концентрації олова.

У структурі литих сплавів нерівноважна β -фаза (твердий розчин на основі інтерметаліду Cu_3Sn) виділяється при концентрації олова 8%. Високотемпературна фаза β є пластичною, тому за певних умов сплави, що містять до 20% олова, піддаються гарячій прокатці при температурі вище 586°C. Для цього їм необхідно надавати можливість попередньо після нагрівання повільно охолоджуватися до кімнатної температури.

При охолодженні до 586°C β -фаза проходить евтектоїдний розпад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$, який при подальшому охолодженні до 520°C проходить перетворення $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$. В олов'яних бронзах при кімнатних температурах евтектоїд складається з двох фаз: альфа (багатий на мідь твердий розчин олова в міді) і дельта (інтерметалідна сполука фіксованого складу $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_8$). Ця евтектоїдна фаза починає з'являтися в мікроструктурі при вмісті від 5% до 15% олова, залежно від умов охолодження сплаву. Це тверда і крихка фаза світло-блакитного кольору (рис. 108).

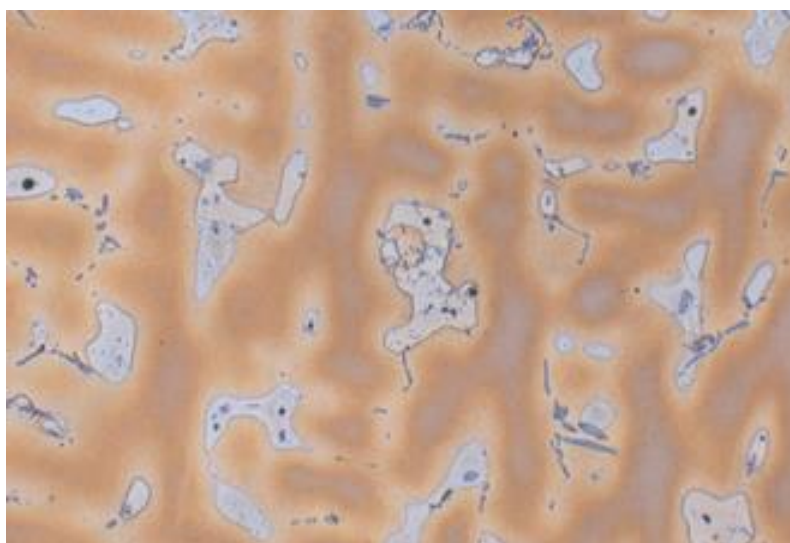


Рис.108. Мікроструктура дендритної структури з α - δ евтектоїдом в бронзовому виливку з вмістом 10% олова, травлення розчином хлориду заліза (FeCl_3), 200х.

Зі збільшенням вмісту олова спостерігається збільшення частки міждендритної евтектоїдної фази. При вмісті олова на рівні 10% у виливках дендрити зазвичай оточені оболонкою евтектоїду.

При обробці куванням з послідуєчим відпалюванням в однофазному мідно-олов'яному сплаві будуть розвиватися процеси, які характерні для металів з гранецентрованою кубічною ґраткою, а саме, утворюватися двійники відпалу, лінії деформації, а зерна будуть подрібнюватися та набувати сплющеної форми. Такі ж особливості розвиватимуться і у випадку двофазного сплаву, при цьому крихкий евтектоїд може подрібнюватися. Якщо у виливку сформувалася дендритна структура, така будова може залишитися і в обробленому тиском сплаві у вигляді слабкого дендритного малюнка, накладеного на рекристалізовані зерна. Відпалювання бронзи з вмістом олова до

14% призводить до отримання однорідного твердого альфа - розчину, який легше піддається деформуванню, оскільки твердий і крихкий евтектоїд усувається шляхом розчинення при нагріванні.

Однофазні бронзи пластичні і добре піддаються деформуванню, з них виготовляли пластини для панцирних обладунків, вудила та прикраси кінської зброї, різноманітні бляхи, персні та браслети, металевий посуд, монети, наконечники стріл бронзові дзеркала.

Також олов'яна бронза була традиційним матеріалом для виготовлення литих монет, медалей, плакеток та інших нумізматичних виробів. Чиста мідь є малотехнологічним ливарним металом, крім того, у давнину переважно виплавляли не чисту мідь, а бронзу, яка відрізняється кращою рідкоплинністю, має приємний золотистий колір, при тривалому зберіганні на повітрі покривається благородним оксидом – патиною синьо-зеленого та коричневого кольорів. Олов'яні бронзи, які містять 10% олова також використовували для відливання гармат.

Двофазні олов'яні бронзи з вмістом олова понад 15% використовують як ливарні матеріали для виготовлення фасонних виливків. Такі бронзи характеризуються зниженою рідкоплинністю, тому у виливках не утворюються усадкові раковини, але виникає дрібна рівномірно розподілена пористість. Рівень ливарних властивостей дозволяє отримувати з олов'янистих бронз фасонні виливки з чітким відтворенням відбитка робочої порожнини форми та високоякісне художнє лиття. Олов'яні бронзи мають високу корозійну стійкість в атмосферних умовах, морській та прісній воді.

При значній кількості евтектоїдної фази вироби з двофазної бронзи ускладнено піддаються обробці. При пластичній деформації у холодному стані бронзи з високим вмістом олова (15 - 20%) є крихкими. Головною причиною підвищеної крихкості цих сплавів є наявність у структурі евтектоїду ($\alpha + \delta$).

У мікроструктурі дослідженого зразка олов'яної бронзи багата на мідь α -фаза оточена фазою, багатою на олово δ -фазою. Евтектоїд $\alpha + \delta$ та дрібні глобули частинок Pb рівномірно розподілені по площі зразка. Такий тип мікроструктури є характерним для повільного охолодження металів. Пори малого розміру мікроусадкового характеру розміщуються в евтектоїдній структурі $\alpha + \delta$ (рис. 108).

При вмісті олова у бронзі від 17% до 19%, сплав не піддається обробці методами холодного або гарячого деформування. При такій

обробці утворюється крихка фаза, яка повністю покриває межі зерен, в результаті чого сплав при деформуванні розпадається на шматочки.

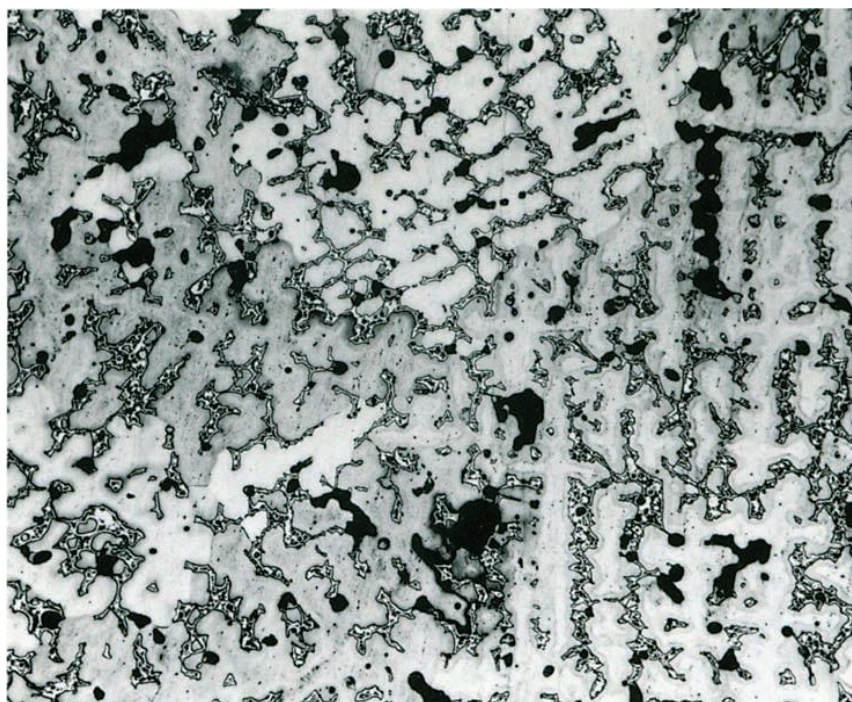


Рис.107. Мікроструктура олов'яної бронзи з 10% вмістом олова в литому стані з характерною дендритною будовою в литому китайському бронзовому кинджалі, збільшення 260х

Більшість історичних артефактів з двофазних олов'яних бронз, що містять понад 17% було виготовлено шляхом виготовлення заготовки методом ливарного виробництва з наданням заготовці більш точної форми шляхом гарячої обробки при температурі 650°C. Наприкінці обробки сплав повторно нагрівали до тієї ж температури, а потім гартували з високою швидкістю охолодження для збереження однорідної високотемпературної фази.

Колір олов'яних бронз змінюється від золотистого (сплави, що містять від 5% до 20% олова) до сріблястого (сплави з 25-30% олова). Біла бронза з вмістом близько 35% олова може бути прикладом сплаву, який знайшов розповсюдження в ісламських країнах.

Поліпшене звучання церковних дзвонів досягали при їх виготовленні із сплаву із підвищеним вмістом олова від 20 до 22%. Такий сплав має дрібнозернисту структуру і підвищену крихкість, однак це забезпечувало високі музичні властивості. Використанню такого сплаву в регіонах, де були багаті запаси олова, сприяв золотистий колір такої бронзи. Сплави які містили близько 35% олова іноді

використовувалися римлянами для виготовлення дзеркал. Однак римські дзеркала переважно виготовляли методом лудіння, коли сам сплав основи часто був однофазною бронзою.

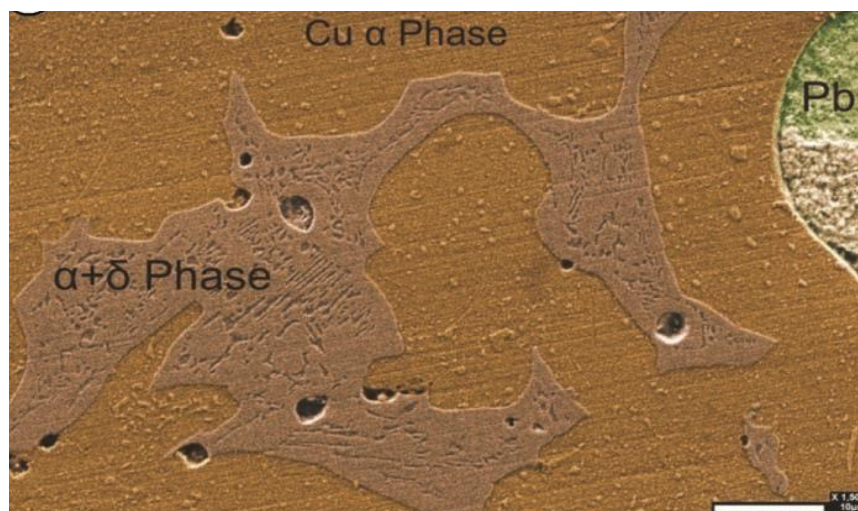


Рис.108.Зображення від сканувального електронного мікроскопа мікроструктури двофазної олов'яної бронзи, що показує наступні фази α - твердий розчин, евтектоїд $\alpha + \delta$, дрібні глобулярні включення свинцю та мікроусадкові ділянки у фазі $\alpha + \delta$

Дзвони та дзеркала в античності часто відливали з потрібних олов'яних бронз, що склалися з 20-25% олова, 2-10% свинцю, решта мідь. Сплави цього типу майже завжди були литими. Мідь та свинець не утворюють взаємних розчинів ні в рідкому, ні у твердому стані. Дані сплави дуже схильні до ліквідації за питомою вагою, тому перед розливанням сильно перемішані розплави швидко охолоджують. У бронзі свинець спостерігається у вигляді дрібних глобул, які рівномірно розподілені по всій структурі. Гравітаційне осідання може спричинити підвищений вміст свинцю в нижній частині виливка. На практиці розвиток процесів сегрегації обмежуються утворенням дендритної структури, і при високій швидкості охолодження свинець тонко диспергується між дендритами. У мідних сплавах з високим вмістом свинцю дві рідини, які розділяються, при охолодженні від 1000°C утворюють емульсію з дрібними краплями свинцю.

Свинець полегшує лиття бронз, наприклад, він може покращити рідкоплинність розплаву. Присутність свинцю у сплаві може бути шкідливою, у випадку коли бронза використовується для виготовлення кинджалів чи лез мечів, оскільки вони будуть ослаблені включенням свинцю.

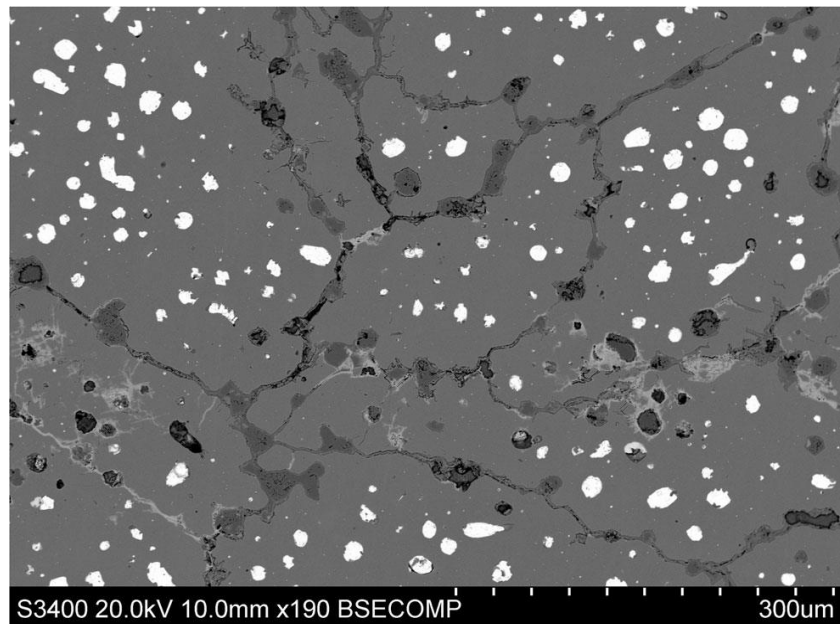


Рис.109. Зображення від сканувального електронного мікроскопа структури історичного артефакту зі свинцевої бронзи. Звертає увагу значна кількість включень свинцю (білий колір) та поширення міжкристалітної корозії, що окреслює межі металевих зерен

Хімічний склад кородованої металевої поверхні бронзових артефактів відрізняється вищим вмістом олова. Таке явище пояснюється тим, що мідь при захороненні окислюється у вологому ґрунті більш інтенсивно ніж олово, тому вміст олова в кородованій частині артефакту є вищим, ніж у серцевині. Різну здатність компонентів до окислення слід враховувати при аналізах бронзових артефактів, щоб не допустити отримання неправильних висновків відносно початкового складу металу досліджуваного артефакта.

Починаючи з I століття до н.е. починається широке виробництво латуні - сплаву міді з цинком, який мав золотистий колір і поступово став заміником олов'яних бронз. Латунь є більш дешевим матеріалом за олов'яну бронзу, оскільки вона не містить дефіцитного олова. Стародавні римляни першими почали використовували латунь, переважно для декоративних цілей, особливо для виробництва золотистих шоломів. До того, як срібло з Нового Світу заповонило Європу латунь вважалася символом багатства, оскільки її було складно отримувати у великих кількостях. Латунь добре деформується в гарячому та холодному станах. У середні віки латунь стала основним матеріалом для виготовлення точних інструментів для астрономії, геодезії, навігації та інших наукових цілей.

Стародавні металурги мали ускладнення, що пов'язано з підвищеною летючістю цинку у процесі плавки. Температура кипіння цинку складає 907°C. Близько 500 року до нашої ери, коли було освоєно виробництво латуні, її назвали «гірською міддю». Цей сплав виплавлявся з природних сумішей мідних та цинкових руд. У процесі виплавки цинкова і мідна руда змішувалися і плавилися разом. Також використовували металевий цинк, який вироблявся в Трансільванії, а також у стародавній Індії та Китаї.

Римляни вирішували проблему виробництва латуней, освоївши процес цементаційного насичення міді цинком. Шматки міді укладали у тиглі разом з деревним вугіллям і карбонатом або оксидом цинку, закладку ущільнювали від доступу повітря і нагрівали до температур 900-1000°C. При цій температурі цинк відновлюється, випаровується, а його пари дифундують у мідь. З підвищенням температури, утворена латунь плавиться.

Латуні поділяються на три групи залежно від фазового складу:

α - латуні з вмістом цинку до 35%;

$\alpha + \beta$ латуні з вмістом цинку від 35% до 46,6%;

β -латуні з вмістом цинку від 46,6% до 50,6%.

У більшості історичних латунних артефактів верхня межа вмісту цинку не перевищувала 28%. Латуні в історичних артефактах переважно мали у мікроструктурі α – фазу та серцевину з дендритною структурою і добре піддавалися холодній обробці та відпалу.

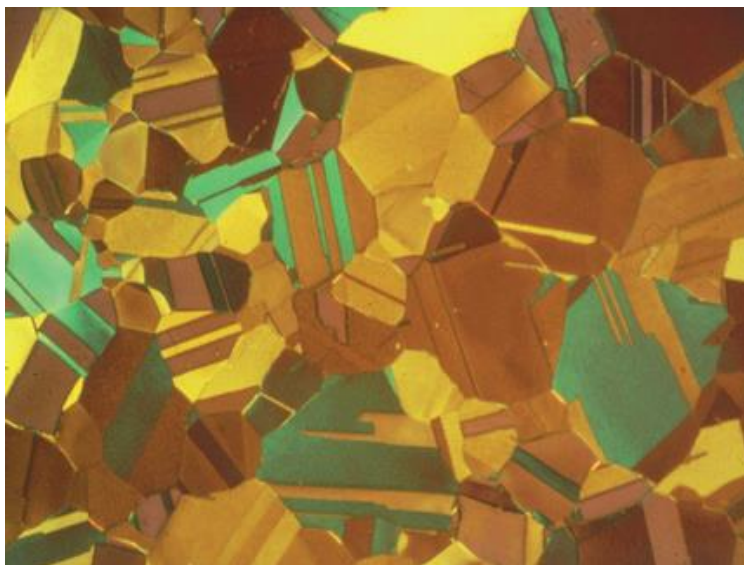


Рис.110. Мікроструктура α - латуні після деформування та відпалювання (кольорове травлення), 200x

Зі збільшенням вмісту цинку у мікроструктурі латуні з'являються крихкі фази, тому зазвичай уникають сплавів із вмістом цинку понад 50%. Латуні з β -фазою набагато твердіші, ніж з α - фазою і можуть витримувати лише незначну холодну деформацію. β - фаза фаза починає розм'якшуватися при нагріванні вище 470°C , а при температурі близько 800°C її стає досить легко обробляти.

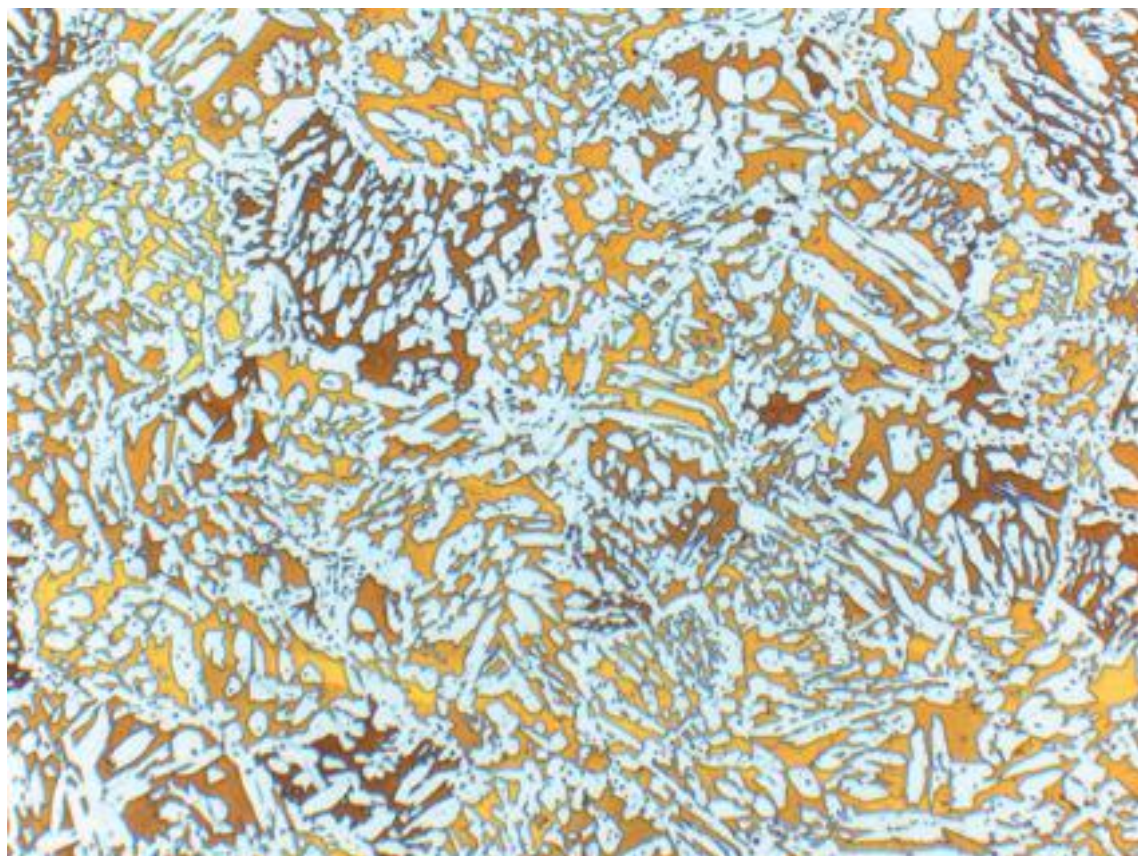


Рис.111. Мікроструктура α - β -латуні у литому стані (кольорове травлення). Світла фаза α -твердий розчин у темній матриці β -твердого розчину, 100x

3.12. Сплави заліза. Вуглецеві сталі

На відміну від срібла, золота, міді та інших кольорових металів залізо рідко зустрічається в природі у металевому вигляді, тому воно було освоєно людиною порівняно пізно - з I тис. до н. е. Залізо це досить тугоплавкий метал (температура плавлення 1539°C), який було складно отримувати стародавнім майстрам з рудних покладів. Металургія заліза стала поширюватися з відкриттям сиродутного процесу, в основі якого є відновлення заліза з руди за температури близько 900°C , що було навіть менше за температури необхідні для виплавки міді і бронзи. Для переходу від міді та бронзи до

виробництва заліза це мало велике значення. В той час як мідні рудники були вже значно виснажені, залежі залізних руд були досить розповсюдженими (бурі залізняка, озерні, болотяні руди тощо).

Залізна руда перед початком металургійної переробки попередньо дробилася і обпалювалася відкритому вогні. Після цього руду та деревне вугілля шарами складали у викладений глиною горн, всередину якого міхами вдували повітря без попереднього підігріву. У зв'язку з цим такий процес отримав назву сиродутний. Згоряючи у потоці повітря, деревне вугілля нагрівало руду і відновлювало її до стану металевого заліза. Частина оксидів, що містилися у порожній породі залізної руди плавилася і утворювала рідкий шлак. Внаслідок цього на дні горна отримували грудку вагою від одного до кількох кілограмів пористого, тістоподібного, просоченого рідким шлаком металу (рис.112). Цю грудку заліза, яке було відновлено до металевого стану, називали крицею. Багаторазовим проковуванням розігрітої криці «видавлювали» шлак і отримували залізну поковку, що представляє собою м'яку сталь з вмістом вуглецю 0,12-0,26%. Кричне залізо містило домішки фосфору і сірки, які викликали крихкість металу.

Залежно від вмісту вуглецю залізовуглецеві сплави поділяють на сталі (до 2,14 % C) та чавуни (більше 2,14 %). Археологічні залізні сплави поділяють на дві категорії: коване залізо та чавун. З підвищенням вмісту вуглецю у сталі відбувається підвищення міцності та крихкості та зниження пластичності. Більшість сталей в історичних артефактах містять 0,1 - 0,5% вуглецю, а максимальний вміст в окремих випадках (приварені леза ножів) може досягати до 1 % вуглецю. Археологічні знахідки свідчать, що у давнину був відомий спосіб цементації (науглецьовування) заліза. Таким чином отримували вуглецеві сталі, що містять 0,4 - 0,8% вуглецю. Вміст вуглецю в багатьох стародавніх артефактах може суттєво варіюватися в різних частинах одного і того ж предмета.

Проте стародавнім майстрам було невідомо, що наділяє сталь цінними властивостями, і протягом століть техніка виготовлення високоякісної сталі була майже алхімічною таємницею. Ряд інших незначних добавок до заліза було знайдено емпірично, і були розроблені ще більш таємничі способи охолодження розпеченої заготовки до кімнатної температури. У XIX столітті був досягнутий великий прогрес у хімічному аналізі сплавів заліза, і металурги вірили, що причини, чому сталі відрізняються за властивостями пов'язані з

відмінами у їх хімічному складі. Однак ці надії розвіялися, оскільки часто виявлялося, що різні сталі з подібним хімічним складом можуть мати різні механічні властивості. Відповідь на ці питання змогли отримати при проведенні металографічних досліджень.



Рис.112. Виймання грудки криці з горна по завершенню процесу відновлення заліза.



Рис.113. Проковування грудки криці

Низьковуглецеві сталі були дуже важливими матеріалами, які прийшли на заміну мідним сплавам, і могли використовуватися для виготовлення ефективно зброї та гострозаточених інструментів.

В залежності від швидкості охолодження та хімічного складу у залізобуглецевих сплавах вуглець може як хімічно взаємодіяти з залізом, утворюючи твердий карбід Fe_3C , так і виділятися у вільному стані у вигляді графіту. Основними фазами залізобуглецевих сплавів є рідкі та тверді розчини вуглецю у залізі, цементит та графіт. Хімічна сполука, яка утворюється в залізобуглецевих сплавах (карбід заліза Fe_3C) має назву цементит. Для цієї фази характерна підвищена твердість та крихкість.

У розплаві заліза при температурі $1147\text{ }^\circ\text{C}$ розчиняється до $4,3\%$ вуглецю. У твердих розчинах заліза розчинність вуглецю значно менша. Твердий розчин впровадження вуглецю у γ -залізо з гранецентрованою кубічною ґраткою називають аустенітом. Аустеніт має змінну граничну розчинність вуглецю: мінімальну - $0,8\%$ при температурі $727\text{ }^\circ\text{C}$, максимальну - $2,14\%$ при температурі $1147\text{ }^\circ\text{C}$. Аустеніт є пластичною і ямкою фазою. По мірі охолодження в зернах аустеніту відбувається перерозподіл вуглецю і γ - фаза втрачає стабільність. При цьому починається його поліморфне перетворення у α - залізо. Процес перетворення аустеніту на ферит полягає у перегрупованні атомів заліза таким чином, що гранецентрована кубічна ґратка γ - заліза переходить у об'ємно-центровану ґратку α - заліза. З аустеніту при повільному охолодженні на границях зерен починає утворюватися ферит з пов'язаним відтісненням вуглецю шляхом дифузії. За рахунок цього при зниженні температури в аустеніті зростає вміст вуглецю до досягнення евтектичного складу - $0,8\%$ вуглецю. Коли температура повільно знижується нижче $727\text{ }^\circ\text{C}$, відбувається розкладання аустеніту за евтектоїдною реакцією: γ – залізо \rightarrow α - залізо + Fe_3C . Евтектоїдна суміш фериту та цементиту з дрібнопластинчатою будовою, яка утворюється при $727\text{ }^\circ\text{C}$ з вмістом вуглецю $0,8\%$, має назву перліт. Перліт утворюється шляхом дифузії атомів вуглецю, коли ферит і цементит ростуть суміжно. Вуглець виділяється у вигляді цементиту між планками фериту на межі розділу, що просувається, утворюючи паралельні шари Fe і Fe_3C . При збільшенні швидкості охолодження сталі в процесі евтектоїдного перетворення відбувається підвищення дисперсності перліту.

Структурна складова перліт при невеликих збільшеннях мікроскопа на протравлених мікрошліфах має темний колір. При збільшенні до 500 крат і більше виявляється двофазна пластинчата будова перліту (рис.115).

Твердий розчин вуглецю в α - залізі з об'ємноцентрованою кубічною ґраткою називають феритом. У фериті максимальна розчинність вуглецю становить 0,025% при 727°C, а при зниженні температури зменшується практично до нуля. Ферит, як і аустеніт, є м'якою і пластичною фазою.

Залежно від умов утворення розрізняють: первинний цементит – виділяється при кристалізації розплаву, вторинний цементит – утворюється при охолодженні з аустеніту та третинний цементит – виникає внаслідок виділення вуглецю при охолодженні з фериту. При нагріванні цементит розпадається на аустеніт та графіт.

Розрізняють дві діаграми стану системи залізо - вуглець: залізо-цементит (Fe - Fe₃C) і залізо - графіт (Fe - C). Діаграма стану системи Fe - C графічно відображає фазовий стан графітовмістних залізовуглецевих сплавів (чавунів) за умови їх повільного охолодження або нагрівання. Діаграми стану для залізо – вуглецевих сплавів будують лише для інтервалу концентрації вуглецю від 0 до 6,67%, що відповідає утворенню хімічної сполуки Fe₃C.

Сталі, що містять вуглецю менше евтектоїдної концентрації (0,8%), називаються доевтектоїдними, тоді як ті, що містять вуглець понад евтектоїдний склад, називають заевтектоїдними сталями. Для мікроструктури доевтектоїдних сталей характерним є присутність зерен фериту. У низьковуглецевих сталях історичних артефактів ферит спостерігається у вигляді великих світлих ділянок серед розкиданих острівців перліту (рис.114).

У мікроструктурі заевтектоїдних сталей міститься підвищена кількість цементиту. Структура заевтектоїдної сталі складається з перліту і вторинного цементиту, який утворюється у результаті зниження розчинності вуглецю в аустеніті при охолодженні (рис.116).

Зі збільшенням концентрації вуглецю у мікроструктурі кількість перліту зменшується, а кількість вторинного цементиту зростає, тому з підвищенням вмісту вуглецю підвищується твердість та міцність сталі, а пластичність понижується.

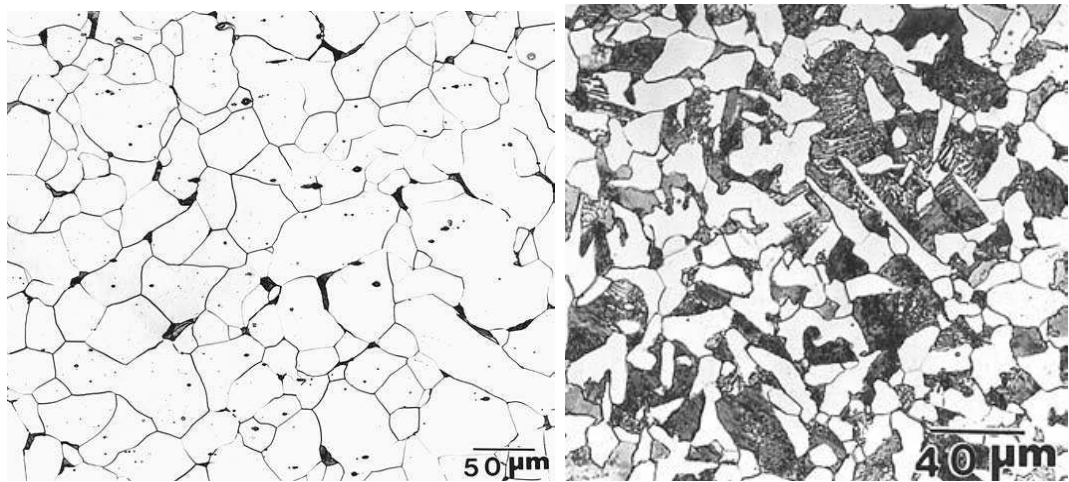


Рис.114. Мікроструктура доевтектоїдних сталей: а) вміст 0,05% вуглецю; б) вміст 0,3% вуглецю (ферит - білий компонент травлення, перліт - темний компонент травлення). Травлення 4% спиртовим розчином HNO_3

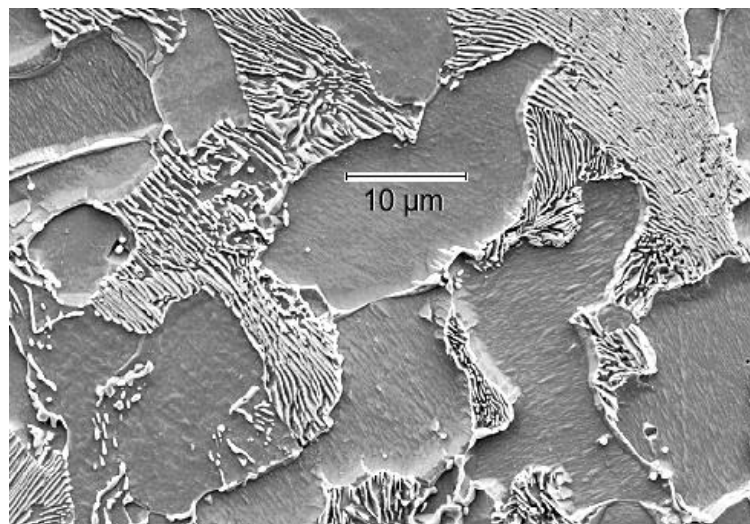


Рис.115. Зображення від сканувального електронного мікроскопа мікроструктури доевтектоїдної сталі, що показує пластинчасту будову перліту

Термічна обробка являє собою сукупність операцій нагрівання, витримки та охолодження, які виконуються у певній послідовності, з метою отримання необхідного рівня властивостей за рахунок зміни їхньої будови. Температура нагрівання та швидкість охолодження визначаються видами термічної обробки, основними з яких є відпалювання, гартування та відпускання.

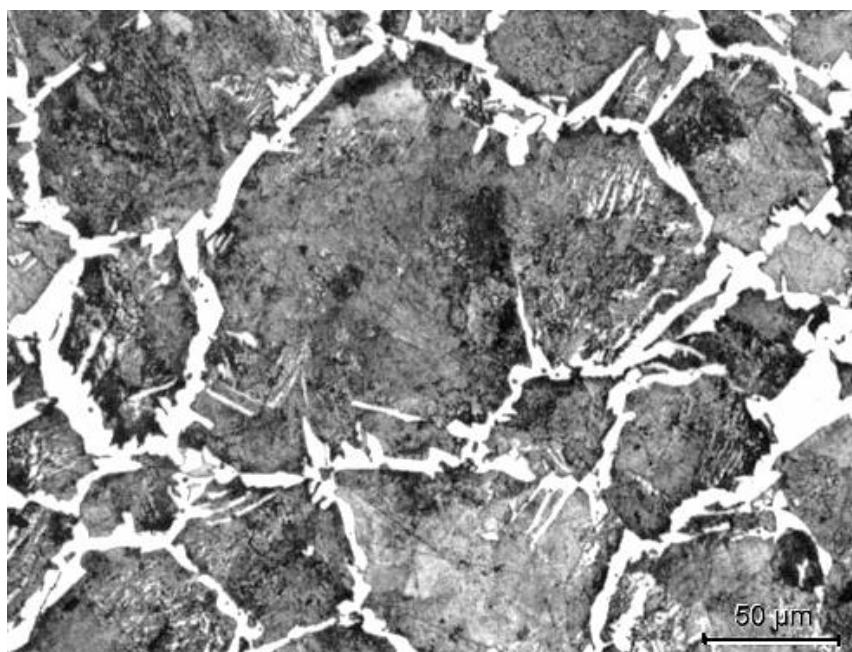


Рис.116. Мікроструктура заевтектоїдної сталі з вмістом вуглецю 1,3% вуглецю (перліт - темний компонент травлення, вторинний цементит – світла сітка по межах зерен). Травлення 4% спиртовим розчином HNO_3

Відпалювання - це вид термічної обробки, який полягає в нагріванні, що забезпечує повну або часткову перекристалізацію, витримку та подальше повільне охолодження. Метою відпалювання є зниження твердості та підвищення пластичності металевих заготовок для покращення оброблюваності різанням або тиском.

Відпалювання першого роду передбачає нагрівання, яке значно підвищує рухливість атомів, частково або повністю усуває хімічну неоднорідність, зменшує внутрішні напруження.

Відпалювання другого роду застосовується для обробки металів та сплавів, які при нагріванні і охолодженні зазнають поліморфних або евтектоїдних перетворень, а також мають змінну розчинність компонентів у твердому стані. Відпалювання другого роду проводять з метою отримання більш рівноважної структури та підготовки металу до подальшої обробки. В результаті відпалу другого роду подрібнюється зерно, підвищуються пластичність та в'язкість, знижуються міцність і твердість. Відпал другого роду характеризується нагріванням до температур вище критичних і повільним охолодженням, як правило, разом з піччю.

Нагрівання доевтектоїдних сталей до завищених температур призводить до інтенсивного збільшення розмірів зерен аустеніту. При

оохолодженні з перегрітого аустеніту ферит виділяється у вигляді голчастих кристалів (рис. 117). Така структура називається - відманштеттовою та призводить до зниження механічних властивостей сталі. Вперше відмаштеттову структуру було виявлено при дослідженні будови метеоритного заліза. Дефекти від перегріву виправляють повторним нагріванням сталі до оптимальних температур з наступним повільним охолодженням.

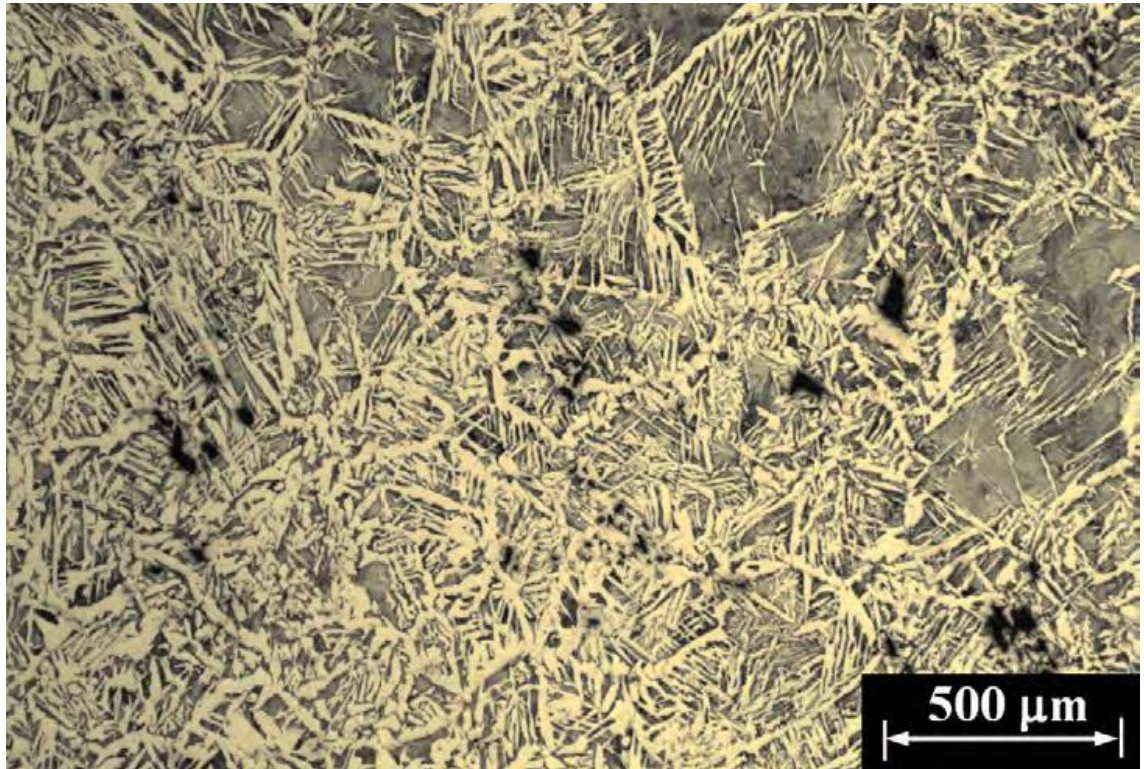


Рис.117. Мікроструктура доевтектоїдної сталі з відманштеттовою структурою (ферит Відманштеттена -- білий компонент травлення)

Гартування – це вид термічної обробки, який полягає у нагріванні сталі до температури, що забезпечує утворення аустеніту, не тривалій витримці та прискореному охолодженні. Метою гартування є суттєве підвищення міцності та твердості сталі. При гартуванні сталеві артефакти зазвичай нагрівають до 800-950°C, а прискорене охолодження здійснюють шляхом занурення розжареного виробу у холодну воду. Вихідною структурою для утворення мартенситу є аустеніт. За рахунок високої швидкості охолодження аустеніт (γ -залізо) зазнає поліморфічне перетворення в α – залізо в умовах значного переохолодження. Оскільки процес дифузії вуглецю не встигає відбуватися, то весь вуглець аустеніту переходить і розміщується у кристалічній ґратці α – заліза. Закріплення атомів вуглецю в ґратці α -

заліза викликає її спотворення і виникнення значних напружень. Утворена при високій швидкості охолодження нова фаза носить назву мартенсит – пересичений твердий розчин вуглецю в α -залізі без переміщення атомів вуглецю, що містяться в ній, на формування цементиту. Ця фаза має надзвичайно тверду та крихку голчасту структуру. При мартенситному перетворенні відбувається перехід кубічної гранецентрованої гратки аустеніту у спотворену тетрагональну об'ємноцентровану гратку α -твердого розчину (рис.118). Така будова елементарної комірки призводить до утворення численних дислокацій в кожному кристалі, який складається з мільйонів спотворених кристалічних ґраток. Структура мартенситу, будучи нерівноважною, характеризується наявністю сильних внутрішніх напруг. Мартенситні сталі через особливості своєї структури відрізняються найвищою твердістю серед подібних матеріалів.

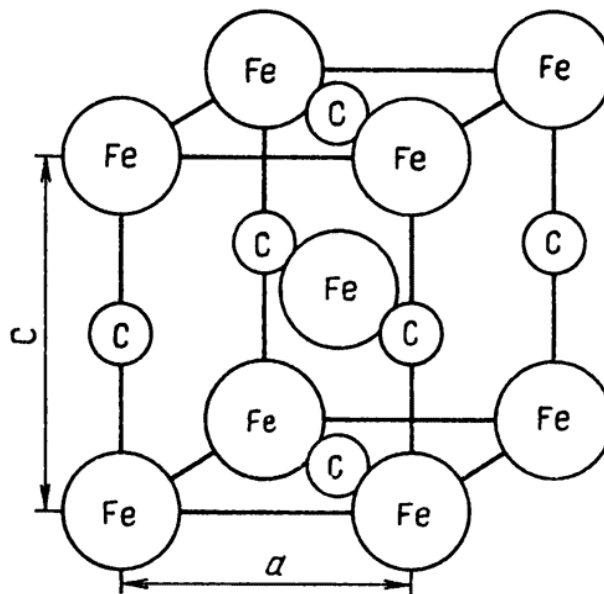


Рис. 118. Будова кристалічної ґратки мартенситу

Механізм мартенситного перетворення має наступні особливості:

1. Перетворення здійснюється за зсувним механізмом, що не супроводжується, на відміну від перлітного перетворення, дифузією атомів вуглецю. При перетворенні гранецентрованої кубічної ґратки в об'ємноцентровану кубічну атоми зміщуються на відстані менше міжатомних, тобто не відбувається дифузійного переміщення атомів заліза.

2. Кристали мартенситу мають форму пластин, які звужуються у кінці, під мікроскопом така структура виглядає як голчаста. Пластини розростаються до зупинки при виході на межі зерна аустеніту, або до поверхні дефекту (рис.119).

3. Ріст кристалів мартенситу відбувається з дуже високою швидкістю (до 1000 м/с).

4. Мартенситне перетворення відбувається лише за умови безперервного охолодження.

З метою зниження твердості та збільшення пластичності і в'язкості після гартування проводиться операція термічної обробки - відпускання. Відпускання загартованої заготовки полягає у нагріванні загартованої сталі до температур, що лежать нижче температури евтектоїдного перетворення, з наступною витримкою та охолодженням з заданою швидкістю до кімнатної температури. Зміна властивостей загартованої сталі при проведенні відпускання відбувається за рахунок розпаду мартенситу, з якого в результаті перетворення виділяються рівноважні фази – ферит та цементит. В залежності від температурних умов перетворення перетворення мартенситу розрізняють три види відпускання. Відпускання забезпечує досягнення найкращого поєднання міцності та ударної в'язкості. Залишки мартенситу було виявлено на кромці шахтарської кирки з гори Адр у північній Галілеї (XIII - XII століття до н. е.).

Низьке відпускання, яке проводиться при температурі 150 - 250 °С, призводить в основному до зняття внутрішніх напружень. Видимих змін структура сталі після такого відпускання порівняно із загартованим станом не відбувається. Кінцева структура після такої обробки має назву мартенсит відпуску.

При середньому відпусканні, яке проводиться при температурі 300 - 500°С, відбувається повний розпад мартенситу з утворенням дисперсної ферито - цементитної суміші, яка називається троостит відпуску (рис. 120в). При цьому пластичність сталі зростає, а міцність залишається на досить високому рівні.

Високе відпускання, яке проводиться при температурі 500 - 650 °С сприяє укрупненню фазових складових і формує структуру, яка називається сорбіт відпуску (рис.120 б). Метою високого відпуску є підвищення пластичності та в'язкості загартованої сталі за деякого зниження міцності та твердості.

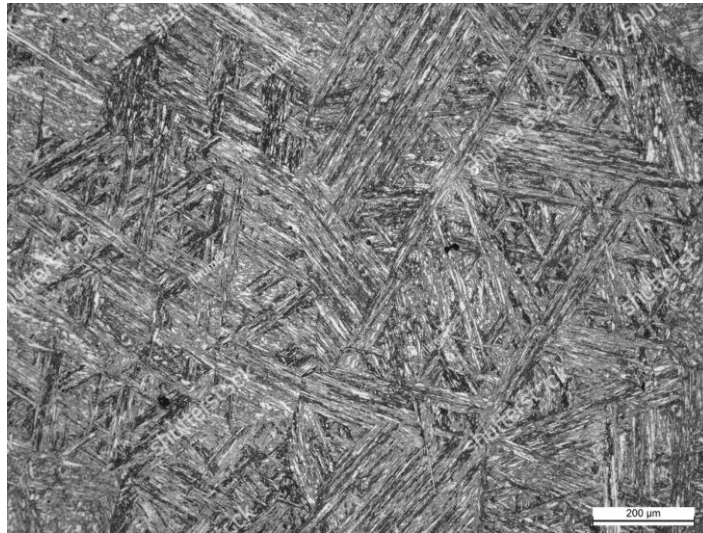


Рис.119. Будова мартенситу у мікроструктурі сталі після проведення гартування. Травлення 4% спиртовим розчином HNO_3



Рис.120. Різниця в дисперсності ферито – цементитної суміші в мікроструктурі сталі: перліт (а), сорбіт (б) та троостит (в) , 7500х

Булат був першим у світі композиційним матеріалом на основі заліза та вуглецю, що має нерівноважну структуру з вираженою макро- та штучною мікронеоднорідністю за шарами або волокнами через різний вміст вуглецю. Візерунки на поверхні такої сталі є оптичним ефектом від нерівномірного розподілу вуглецю в зв'язку з неоднорідністю структури матеріалу. Булатом називається сталь, що має візерунчасту поверхню. Завдяки цій особливості синонімом булату є візерункова сталь. Перші згадки про булатну сталь зустрічаються близько 300 року до н. е. на території Індії. Клинки з такої сталі, будучи твердими і міцними, мають велику пружність і в'язкість. Клинки могли перерубувати залізні цвяхи і водночас вільно згинатися в дугу, не ламаючись. Лезо індійського клинка після заточування набувало

надзвичайно високих ріжучих здібностей, а на його поверхні проявлявся після протравлювання візерунок. Основне призначення булату було виготовлення зброї: клинків, шабель, мечів та ножів.

За своїми характеристиками і структурою булат є хімічно і фізично структурно неоднорідною сталлю. Роль матриці у такому матеріалі виконує м'яка і пластична феритна основа. Високу твердість матеріалу надають шари з карбідом заліза. Сировиною для виготовлення виробів з булатної сталі є сталні злитки з високовуглецевої сталі. У плавильних тиглях, які були виготовлені з вогнетривкої глини, створювалися умови, за яких до рідкої високовуглецевої сталі додавали розм'якшені шматки низьковуглецевого заліза. Тому після затвердіння і розковування зливка у заготовці чергувалися ділянки дуже твердої та крихкої високовуглецевої сталі з ділянками в'язкого, але м'якого металу. Типовою ознакою структури такої заготовки є наявність крупних дендритів. У процесі проковування шари чи волокна литої сталі переміщувалися, утворюючи характерний рисунок. Якість булатного клинка визначалося не лише матеріалом, а й способами його виготовлення, термообробки та оздоблення. Після спеціальних методів кування, термомеханічної та термічної обробки булат набуває високого рівня властивостей: високу твердість, міцність, в'язкість і пружність. Чим більше «переплетені» волокна у процесі кування, тим більше стійкі та міцні вироби можна отримати. Досягається це багаторазовим куванням у різних напрямках.

Чергування волокон з різною структурою та властивостями на лезі булатного виробу забезпечує його самозаточуваність. При заточуванні ріжучої кромки м'які феритні волокна швидко видаляються, а тверда карбідна матриця залишається. В результаті крайка представлена невеликими природними зубчиками.

На відміну від булатної сталі, яка виконується із сталюго злитка, дамаська сталь утворюється шляхом ковальського дифузійного зварювання пакету листів або прутків з різних сортів сталі або сталі та чистого заліза. Заготовку для виробництва дамаської сталі виготовляють шляхом штучного комбінування заготовок, які, мають різний вміст вуглецю у своєму складі, що дозволяє досягати максимальної міцності і пружності леза. Листи сталі з різним хімічним складом складаються у блок, зварюються та у розігрітому стані багаторазово розковуються у різних напрямках. У результаті

проведення ковальського зварювання в аустенітному стані утворюється сталь з шаруватим візерунком на поверхні.

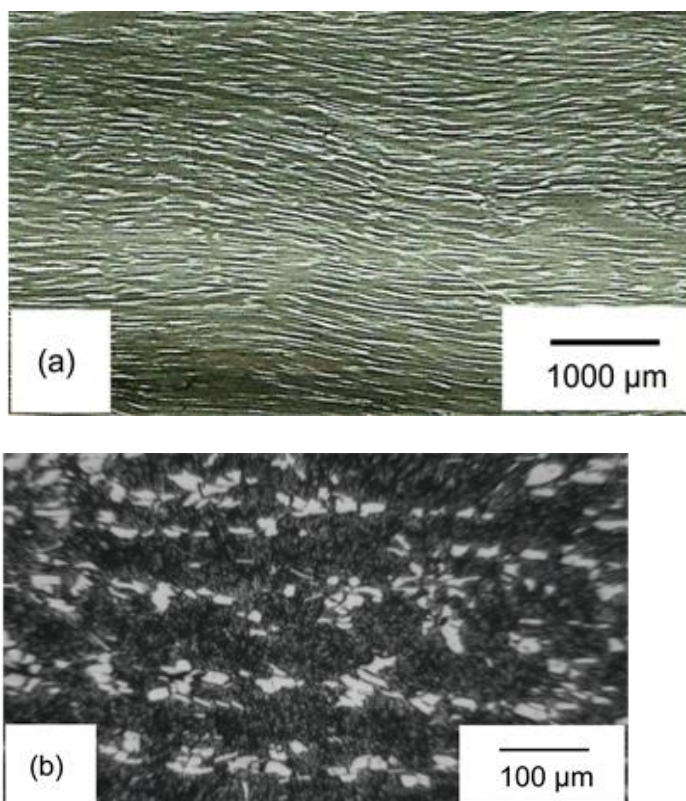


Рис. 121. Макроструктура (a) та мікроструктура (b) дамаської сталі



Рис. 122. Сабля із булатної сталі

Дамаська сталь за своїми механічними характеристиками дещо поступається булату. Рахують, що дамаська сталь це штучний булат. Середньовічні майстри, у ході десятків послідовних проковок у різних напрямках набору заготовок отримували суцільний блок дамаської сталі. Через таку значну трудоємність виготовлення вироби з дамаської сталі завжди були дуже дорогими.



Рис.123. Розжарена заготовка для виготовлення артефакту з дамаської сталі перед куванням. Заготовка отримана шляхом зварювання по чергово розміщених пластин з твердої та м'якої сталі



Рис.124.Візерунок на поверхні артефакту з дамаської сталі

3.13. Будова та властивості чавуну

Зі зростанням потреб у кількості виробляемого кричного заліза відбувалося вдосконалення сиродутного процесу за рахунок збільшення розмірів горна і збільшення кількості завантажуваних сировинних матеріалів. У такому горні досягали підвищення температури процесу відновлення заліза до 1000-1100°C, і це дозволяло отримувати шматки криці масою 20-25 кг.



Рис.125. Виробництво кричного заліза сиродутним способом

Підвищення продуктивності сиродутного процесу з часом була стало можливим після винаходу гідравлічного колеса, яке збільшило потужність міхів та дозволило вдувати в горн більшу кількість повітря під підвищеним тиском. Це дозволило збільшити площу поперечного перерізу горна та його висоту. За рахунок таких технологічних змін температура процесу могла підвищуватися до 1350°C. При цьому залізна руда відновлювалася швидше, а відновлене залізо інтенсивно поглинало вуглець з деревного вугілля. Утворювався матеріал з температурою плавлення приблизно 1200°C, який був крихким і не піддавався куванню. Утворювався чавун - сплав заліза з 3-4% вуглецю. Його вважали непридатним для використання продуктом,

що утворюється через розлад нормального ходу плавильного процесу, тому чавуну дали принизливу назву - "чушка". В Англії чавун до цього часу носить назву свинське залізо (pig iron).

Було виявлено, що якщо сиродутну піч зробити більш високою, завантажувати в неї шарами залізну руду та деревне вугілля та забезпечити вдунання великої кількості повітря, то можна отримувати лише рідкий чавун. Виготовлення чавуну виявилось більш вигідним і продуктивним процесом порівняно виробництвом криці. Люди навчилися використовувати чавун як важливий ливарний матеріал для виготовлення ряду корисних виробів. Стародавні китайські металурги почали масово виробляти чавунні вироби для таких застосувань, як кухонні вироби, леміші плугів та скульптурне лиття, ще в першому тисячолітті до нашої ери.

До XV століття майстри стали відливати з чавуну спершу гарматні ядра, а потім і товстостінні гармати. Незважаючи на те, що чавун з'явився в Європі на початку п'ятнадцятого століття нашої ери, масове виробництво чавуну, а також його подальше використання як важливого конструкційного матеріалу було реалізовано на Заході лише у вісімнадцятому столітті. У 1709 році в Англії було винайдено спосіб плавлення заліза з використанням у якості палива коксу, який отримували шляхом переробки кам'яного вугілля. Використанням коксу замість деревного вугілля дозволило виробляти значно більші обсяги чавуну. Розповсюдженню чавуну сприяла простота його отримання та високий рівень ливарних властивостей (нижча, у порівнянні зі сталлю, температура плавлення, вища рідкоплинність).

В залежності від технологічних умов виробництва утворюються різні види чавуну: сірий чавун, білий чавун і половинчастий чавун (зі змішаними ділянками білого та сірого чавуну). У структурі сірих чавунах присутній вільний графіт - частина вуглецю відділяється з розплаву і кристалізується у вигляді пластинок графіту різної форми і розмірів (рис.126). Графіт - це фаза, що складається тільки з вуглецю з шаруватою гексагональною кристалічною ґраткою. Твердість і міцність графітних включень є низькою, місця їх розміщення у структурі можна прирівняти до пустот, тому такі включення суттєво ослаблюють металеву основу чавунів. Наявність у структурі чавуну включень пластинчастого графіту надає поверхні зламу чавуну сірий колір (рис.127).

Сірі чавуни можуть мати наступні складові:

1. Форма, розміри, кількість та рівномірність розподілу пластинчастого графіту, що утворюється під час затвердіння, визначає рівень фізико – механічних властивостей чавуну.
2. Перліт – основна складова металевої основи чавуну.
3. Стедіт (рис 128) - легкоплавка фосфідна евтектика (температура плавлення 950°C), утворення якої значно підвищує рідкоплинність чавуну.
4. Ферит, який з'являється в структурі у кількості понад 30% лише в чавунах низької міцності.

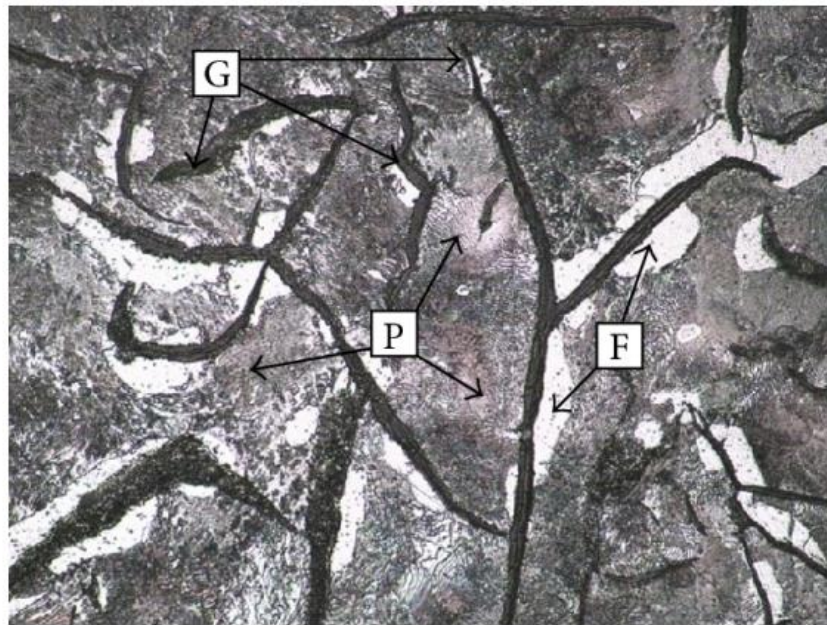


Рис.126. Мікроструктура сірого чавуну з ферито – перлітною металевою основою: P - перліт, F - ферит, G - включення графіту)

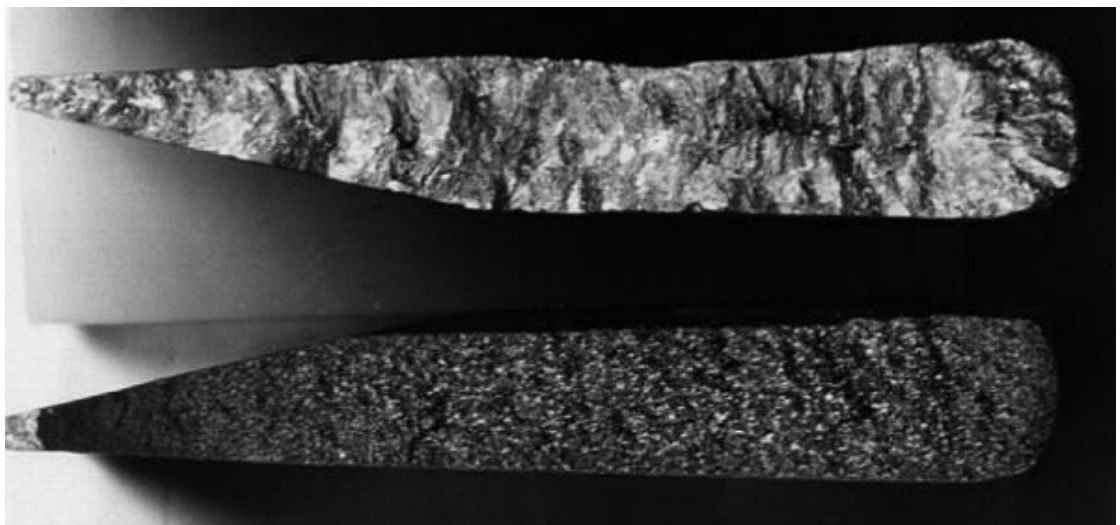


Рис.127. Вид зламу відлитих проб з білого (зверху) та сірого (знизу) чавунів

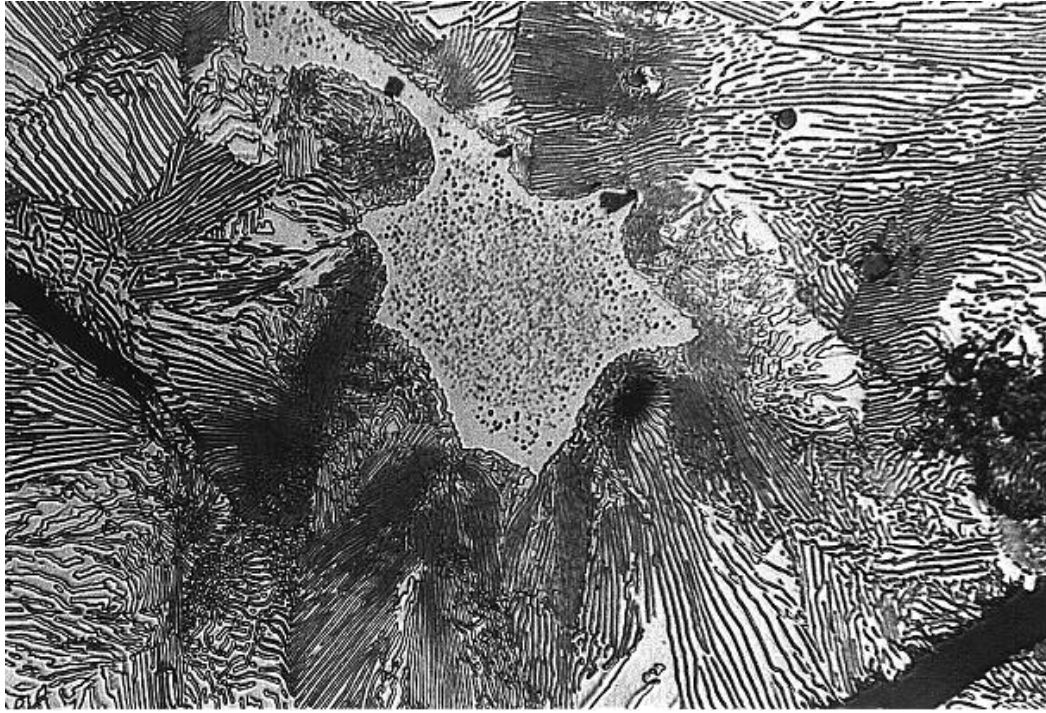


Рис.128. Включення фосфідної евтектики у мікроструктурі сірого перлітного чавуна, 400х. Травлення 4% спиртовим розчином HNO_3

У білих чавунах весь вуглець знаходиться у вигляді цементиту. У структурі половинчастих чавунів у різних областях одного зразка присутні включення як пластинчастого графіту, так і цементиту. До основних факторів, які визначають утворення графіту чи цементиту, відноситься швидкість затвердіння і хімічний склад чавуну. Для прогнозування будови чавуну необхідна додаткова інформація про наявність у його складі компонентів, які можуть значно змінювати як мікроструктуру, так і фізичні властивості. Найважливішими компонентами і домішками, що впливають на структуроутворення чавунів в історичних артефактах, є вуглець, кремній, сірка та фосфор. У той час як білий чавун містить менше 1 мас.% Si та 2,5 мас.% C, сірий чавун містить понад 1,2 мас.% Si та 3,0 мас.% Si. При повільному охолодженні у масивних перерізах виливків відбувається утворення крупних графітових пластинок. Розміри пластинок графіту також збільшуються з підвищенням у розплаві вмісту вуглецю.

Структура білого чавуну формується за умов прискореного охолодження розплаву відповідності з метастабільною діаграмою системи залізо-цементит. Якщо чавун має понижений вміст вуглецю (в межах 2,5 – 4,0%), або якщо швидкість охолодження є високою, тоді затвердіння розпочинається ростом аустенітних дендритів. При цьому міждендритні області при температурі 1147°C кристалізуються у

вигляді твердої і крихкої евтектичної суміші карбиду заліза та аустеніту з вмістом вуглецю 4,3%, яка носить назву ледебурит. У мікроструктурі протравлених зразків ледебурит складається з включень цементиту, що залишаються світлими, на фоні темних зерен, який утворився при евтектоїдному перетворенні аустеніту у перліт. При вмісті в чавуні вуглецю понад 4,3%, перед утворенням в процесі евтектичної кристалізації ледебуриту, з розплаву виділяються включення первинного цементиту. Білі чавуни надзвичайно тверді, крихкі і зазвичай не знаходять самостійного практичного використання.

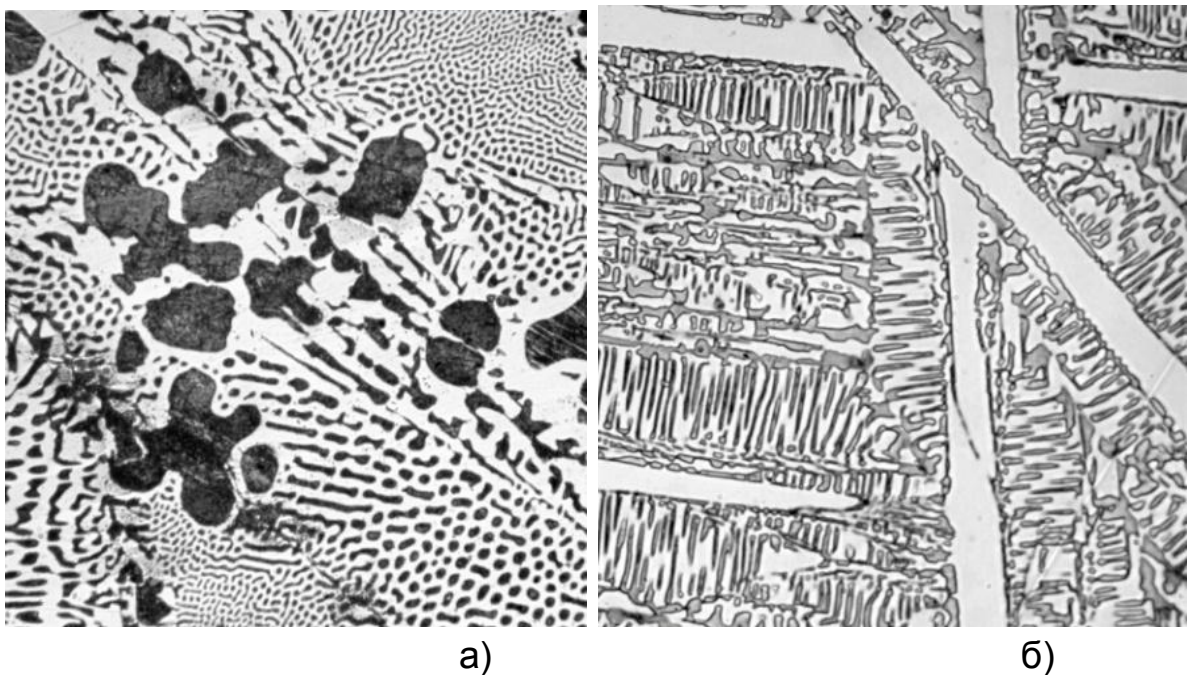


Рис. 128. Мікроструктура білих чавунів: а - доевтектичний (3,5% С); б - заевтектичний (5,4% С)

Виливкам з білого чавуну можна надавати пластичні властивості шляхом проведення термічної обробки. Стародавні китайські майстри першими в історії змогли виготовляти виливки з білого чавуну, а потім, шляхом високотемпературної термообробки при високій температурі отримувати пластівцевий графіт. При проведенні відпалювання виливків з білого чавуну при температурах понад 1000°C відбувається розпад цементиту зі складу ледебуриту, з виділенням вуглецю у формі компактних графітних включень пластівцевої форми. Чавуни, які отримували шляхом відпалювання виливків з білого чавуну, отримали назву – ковкі. Відпалювання вуглецю з чавунних виливків без їх розплавлення дає змогу отримувати литі деталі з властивостями близькими до сталі. 5

Пластівцевий графіт, на відміну від пластинчастого графіту, суттєво не послабляє металеву основу.

У порівнянні з сірим чавуном з пластинчастим графітом ковкий чавун характеризується значно вищими показниками міцності, в'язкості і пластичності. Обробка тиском таких виливків може застосовуватися лише для їх рихтування після термічної обробки, однак назва “ковкий чавун” традиційно залишилась за цим матеріалом.

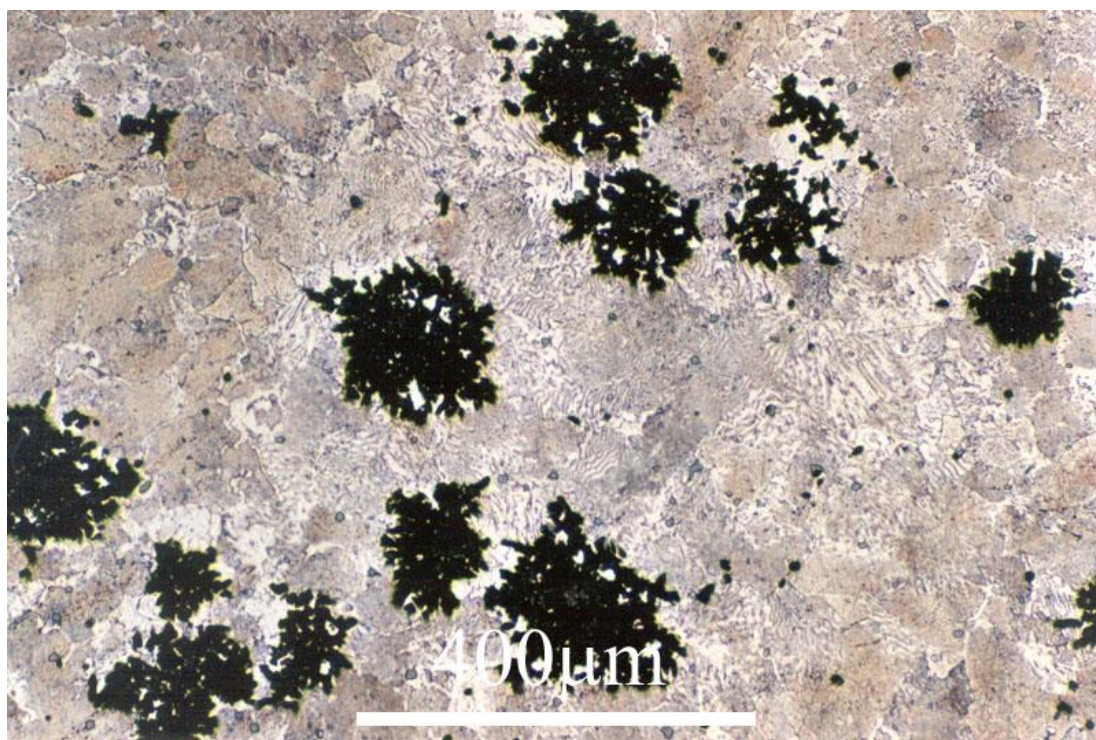


Рис.129. Мікроструктура перлітного ковкого чавуна з пластівцевим графітом

У період промислової революції застосовувалися два методи виробництва ковкого чавуну - «білосердечний» та «чорносердечний». Ці назви характеризують колір поверхонь зламів зруйнованих зразків після відпалювання. Варіант білосердечного ковкого чавуну має світлий злам, а в його структурі переважає перліт. В чорносердечному ковкому чавуні графітні включення надають поверхні зламу темно-сірий колір.

У структурі білосердечного ковкого чавуну в процесі відпалювання створюються умови для окислення частини вуглецю з утворенням ферито – перлітної структури металевієї основи з незначною кількістю включень графіту. Виливки з білого чавуну завантажують у металеві коробки, пересипають подрібненою залізною

рудною або сумішшю піску з залізною окалиною і встановлюють у відпалювальні печі. Після нагрівання до 1000 - 1050°C та витримці при цій температурі впродовж 100...110 годин цементит ледебуриту розкладається на атомарні залізо та вуглець: $Fe_3C = 3 Fe + C$. Утворений атомарний вуглець дифундує до поверхні виливка, де окислюється і видаляється з металевої основи.

Відпалювання білого чавуну на чорносердечний ковкий чавун проводиться без рудної засипки виливків за нижчих температур (950 - 1050°C) впродовж 10-15 годин. При термічній обробці на чорносердечний ковкий чавун у структурі не відбувається значне окислення вуглецю і темний колір поверхні його зламу визначається розміщенням крупних графітних включень.

Виробництво ковкого чавуну вимагає витрати значної кількості енергоресурсів для проведення відпалювання, що стало причиною для відмови від використання цього матеріалу у сучасних умовах.

При підготовці мікрошліфів з графітизованих чавунів для металографічного аналізу при полірування можуть виникати проблеми зі змазуванням або видаленням під час полірування включень графіту. Зразки з графітизованих чавунів у стані сильного корозійного пошкодження складно утримувати у пластиковій заливці, оскільки вони складаються з залишкової розсипчастої маси графітової сітки у крихкій матриці з оксидів заліза. При поліруванні відбувається втрата частини пухкої поверхні графітних включень. При використанні для полірування слабо кородованих зразків алмазних паст, як правило, подібні ускладнення не виникають.

3.14. Аналіз будови історичних артефактів методом нейтронного просвічування

Встановлення автентичності історичних артефактів передбачає крім візуального вивчення, дослідження їх внутрішньої будови. Такі дані дозволяють фахівцям при проведенні реставраційних робіт прийняти обґрунтоване рішення щодо розробки заходів по збереженню об'єкта та пов'язаних з ним потреб консерваційного втручання. Застосування методів оптичної та електронної мікроскопії дає значний обсяг інформації про будову матеріалу, однак, ці методи є руйнівними. Їх використання передбачає відбір зразків, що призводить до нанесення помітної шкоди артефакту, тому у більшості випадків

обмежуються лише дослідженням будови матеріалу на поверхні зразка.

Розробка методів дослідження методами просвічування рентгенівським випромінюванням та нейтронними потоками, додало нові можливості для встановлення автентичності історичних артефактів.

Досвід дослідження будови історичних артефактів свідчить про взаємодоповнюючу природу методів рентгенівської та нейтронної радіографії, які ґрунтуються на утворенні тінювого забарвлення на рентгенівській плівці. Метод рентгенівської радіографії, через слабше проникнення рентгенівських променів через об'ємні металеві артефакти, не дозволяє досліджувати їх внутрішню будову. Дослідження методом рентгенівського просвічування дозволяє отримувати достовірну інформацію про будову тонколистових металевих історичних артефактів і визначити будову корозійного шару на їх поверхні.

Для неруйнівного дослідження більш глибоких шарів металевого артефакту ефективним є використання просвічування проникаючим нейтронним випромінюванням. У порівнянні з рентгенівськими променями розсіювання та поглинання нейтронів металами є набагато слабшим. Глибина проникнення нейтронів у металевий матеріал більша ніж у рентгенівських променів, наприклад для бронзи ця величина складає близько 0,1 м. Нейтрони глибоко проникають у глибокі шари зразків без нанесення руйнування, надаючи інформацію про наявність внутрішніх пустот (пор, усадкових та газових раковин), а також про ступінь поширення внутрішньої корозії зі збереженням цілісності унікальних зразків. Нейтронні потоки також дозволяють якісно візуалізувати корозійні шари. Кількісна оцінка продуктів корозії заснована на різній інтенсивності та контрастності окремих ділянок утвореного зображення.

На рис.130 показано римський залізний кинджал, який з метою виявлення особливостей внутрішньої будови артефакту, вивчали при просвічуванні нейтронами та рентгенівськими променями. Нейтроннографічне зображення демонструє високе поглинання у тріщинах, а рентгенографічне зображення демонструє високе поглинання в області рукоятки через товстий внутрішній шар металу, який не піддався корозії.

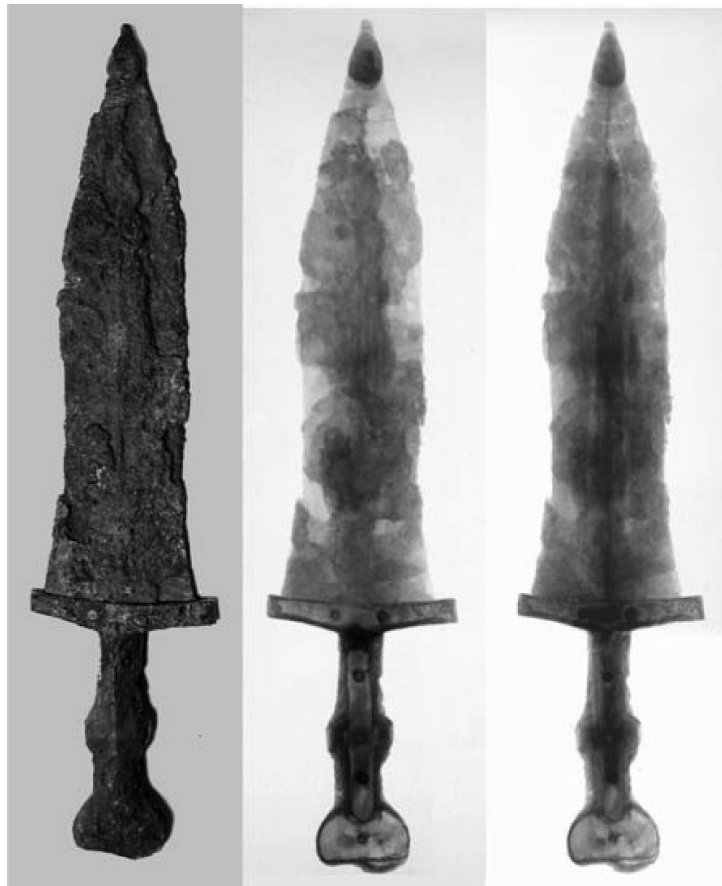


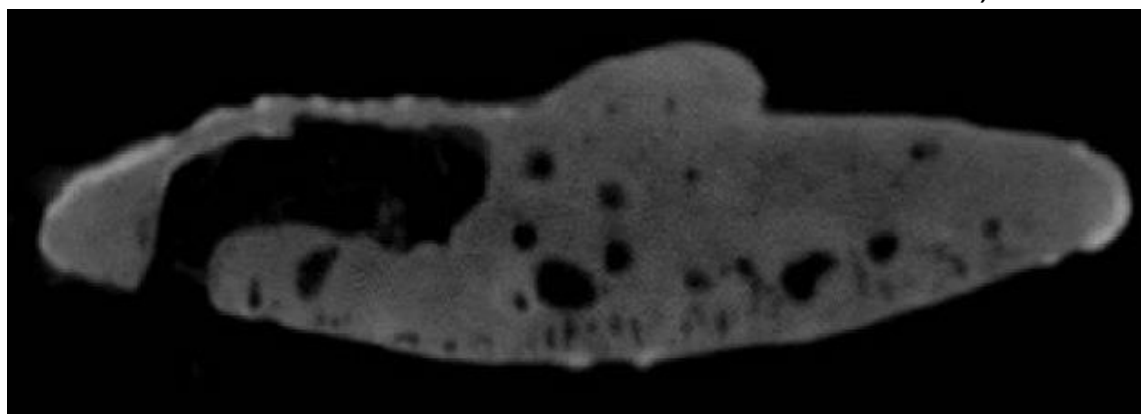
Рис.130. Кинжал із розкопок поблизу римського табору Віндонісса (фото ліворуч), який досліджено з використанням просвічування потоком нейтронів (посередині) і просвічуванням рентгенівськими променями (праворуч)

Аналіз будови невеликого мідного злитка, який було знайдено при проведенні археологічних розкопок, показав наявність в його внутрішніх шарах значної газової пористості. Ймовірно, при формуванні цього злитка відбувався процес швидкого охолодження поверхні й утворення твердої мідної скоринки. Це заблокувало вихід бульбашок газу з серцевини до поверхні злитка (рис. 131). Особливо велика пора утворилася у злитку зліва на зображенні. Гази, які виділися з поверхні вологої ливарної форми і утворили цю пору, потрапили у пастку між швидко застиглою верхньою і бічною поверхнями злитку. В процесі кристалізації газова фаза почала зміщуватися вправо до розплавленої центральної частини, утворюючи суцільний канал. Таким чином, дані нейтронного просвічування вказують на те, що залитий розплавлений метал не міг належним чином перемішуватися через швидке охолодження на периферійних ділянках. Висока швидкість охолодження розплавленої міді може бути

результатом плоскої форми об'єкта, а також вказує на використання міді високої чистоти, для якої характерним є понижені ливарні властивості. Результати аналізу осьових зрізів нейтронних томограм показали, що близько 4% цього зливка складається з продуктів корозії.



а)



б)

Рис.131. Мідний злиток з археологічної колекції музею Мапунгубве (ПАР) – а; нейтронна томограма злитка - б

Метод нейтронографії з успіхом також було використано для дослідження картин відомих художників. Під час опромінення картина знаходиться у зафіксованому стані на підставці перед отвором нейтроновода похило під невеликим кутом ($< 5^\circ$) до напрямку руху потоку нейтронів таким чином, щоб їх основний вільний пробіг у шарі фарби був максимальним. Після проведення нейтронного опромінення проводилося сканування активованого полотна картини. Детектор

утвореного вторинного гамма-випромінювання утворює електричний сигнал, на основі якого шляхом комп'ютерної обробки будують двовимірні зображення розподілу певних радіоактивних ізотопів. Оскільки кожен пігмент має відповідний хімічний склад, розподіл ізотопів елементів відповідає використанню певних кольорів у виконанні зображення. Нейтронографія дозволяє диференціювати шари фарби, які були розміщені нижче під час створення картини. У багатьох випадках стають видимими окремі мазки, а також зміни та виправлення, які було здійснено художником під час процесу малювання. Завдяки короткому часу опромінення, лише незначна частина атомів зі складу фарби стає радіоактивною. Індукована нейтронами в полотні картини радіоактивність зазвичай падає нижче безпечного рівня впродовж кількох днів і тому метод нейтронографії вважається неруйнівним.

3.15. Структурні особливості кородованих шарів

Більшість металів за своєю хімічною природою в умовах взаємодії з навколишнім середовищем є нестабільними. За винятком виробів, що складаються із золота та його некородуючих сплавів, археологічні металеві артефакти майже завжди знаходяться у враженому корозією стані. Корозійне руйнування може розвиватися впродовж періоду використання артефакту, під час перебування у захороненому стані, а також після завершення розкопок. Більшість історичних артефактів вкриті продуктами корозії, які переважно утворюються внаслідок взаємодії з вологим ґрунтом в захороненнях або під дією атмосферної вологи. Це можуть бути солі, які надходять з ґрунтових шарів захоронення, забруднюючі речовини з повітря, в деяких випадках, це можуть бути матеріали від проведених консерваційних обробок.

Зазвичай корозія призводить до накопичення нерозчинних продуктів, як на поверхні так і всередині тіла артефакту. Хімічні сполуки, які утворюються в результаті взаємодії металу з навколишнім середовищем, призводять до зміни складу, структури, властивостей і, в першу чергу, зовнішнього вигляду металевого артефакту. В окремих випадках тонкі корозійні шари (патина) можуть захищати поверхню від подальшої корозії та бути доказом автентичності артефакту. Корозійні шари на поверхні мідних сплавів поліпшують естетичність зовнішнього вигляду артефакту.

Форма артефакту та його оригінальна поверхня часто фіксуються продуктами корозії і можуть нести цінну археологічну інформацію. Тому корозійні шари є цінною невід'ємною складовою артефакту, яка має підлягати глибокому дослідженню. Після завершення розкопок неналежне зберігання артефактів може призводити до прискореного розвитку корозійних процесів. Новоутворені швидкозростаючі продукти корозії мають меншу щільність, їх утворення супроводжується збільшенням об'єму продуктів корозії, що може привести до розтріскування монолітного корозійного шару або до незворотного спотворення його форми.



Рис.132. Залізні предмети з залишками корозійного шару; обидва артефакти з метою виявлення їх форми були лише частково очищені від ґрунтових шарів (Музей Лондона)

Більшість корозійних реакцій пов'язують з взаємодією з вологою, яка являє собою електроліт, що забезпечує переміщення іонів. Вода надходить до гігроскопічних складових корозійного шару від навколишнього ґрунту, або парів, які наявні в атмосфері. Контроль відносної вологості навколишнього середовища є головною умовою для забезпечення умов зберігання та демонстрації кородованих металевих історичних артефактів. Для зменшення активної корозії артефактів, що знаходяться на зберіганні, забезпечують проведення контролю параметрів навколишнього середовища та проведення консерваційних процедур.

Сплави заліза мають значно вищу сприйнятливості до корозії, порівняно з бронзовими сплавами, на поверхні яких утворюється захисний порівняно щільний захисний шар оксиду міді. Основною

причиною активізації корозії після завершення розкопок є наявність іонів хлору, які потрапляють до залізних артефактів під час їх перебування у захороненому стані. В процесі розвитку корозійних процесів залізо набуває позитивного заряду, що викликає притягування і утримування на поверхні металу під корозійною кіркою негативно заряджених іонів хлору. Залізна основа артефакту починає перебувати в оточенні розчину кислого електроліту на основі хлориду заліза, що сприяє прискоренню розвитку корозійних процесів. По закінченню проведення розкопок артефакт попадає у збагачену киснем атмосферу. Іонний розчин хлориду заліза у контакті з киснем утворює продукт корозії акаганеїт - хлоридовмістний мінерал оксиду і гідроксиду заліза, який розширюється всередині існуючих корозійних шарів. Це створює внутрішній тиск, який спричиняє утворення тріщин та відшарування зовнішніх корозійних шарів від поверхні артефакту. Хлорид заліза і акаганеїт завдяки гігроскопічним властивостям навіть при низькій відносній вологості навколишнього середовища притягують вологу, що спричиняє активізацію корозійних процесів. Для запобігання активному розвитку корозії залізних артефактів найбільш дієвим є їх зберігання в умовах зі зниженим рівнем вологості.



Рис.133. Кородована залізна зброя з археологічних розкопок

Активізація корозії міді під дією кисню також може активізуватися впродовж кількох годин після проведення розкопок. Прискорений розвиток корозійних процесів також може відбуватися на поверхні артефактів, які були стабільними впродовж тривалого періоду часу, якщо корозійні шари (пати́на) порушуються чищенням або обробкою.

Дослідники застосовують різноманітні фізико – хімічні методи вивчення складу продуктів корозії для встановлення автентичності історичних артефактів та проведення їх датування. Металографічний аналіз дозволяє оцінити ступінь розвитку процесу корозії археологічних металевих артефактів. Для виготовлення мікрошліфів з кородованих зразків доцільно застосовувати попереднє вакуумне просочення крихких шарів малов'язкою епоксидною смолою. Залишки ґрунтових та мінеральних конкрецій зазвичай перед початком металографічного дослідження з поверхні артефакту видаляють, оскільки їх викришування під час полірування може створювати подряпини на поверхні мікрошліфа, які перешкоджатимуть проведенню мікроструктурних досліджень.

При оптичній мікроскопії у відбитому світлі більшість корозійних шарів мають сірий колір. Важливо вивчити всі особливості будови мікроструктури до проведення травлення зразка, оскільки багато продуктів корозії при взаємодії з травниками можуть бути повністю розчиненими.

Правильна ідентифікація або проведення точного кількісного аналізу металів і сплавів, з яких складаються стародавні артефакти, часто викликає ускладнення, які не зустрічаються при дослідженні сучасних матеріалів. Стародавні метали та їхні сплави через корозію, зазвичай є більш неоднорідними і, відповідно, репрезентативні зразки для дослідження з них важче отримати, ніж з відповідних сучасних матеріалів. У більшості металевих історичних артефактах виявляється присутність міжкристалічної корозії. Цей вид корозії розвивається переважно в міждендритних областях з підвищеним вмістом домішок.

Особливістю корозійних структур у бронзах є підвищений вміст у поверхневих шарах артефактів олова, миш'яку та свинцю, порівнянно з їх вмістом у центральній частині. Ці хімічні елементи характеризуються нижчою хімічною активністю і, у більшості умов захоронення, мають більш стабільне вміст у шарах металу. В окисних умовах переважно піддаються корозії фази, які збагачені міддю. Фази, які збагачені оловом, утворюють нерозчинний у воді оксид олова SnO_2 і, відповідно, олово більш ефективно пасивує поверхню фаз, які

збагачені цим хімічним елементом. Відповідно, олово, а також миш'як та свинець збагачують корозійні шари на бронзовій підкладці. Це приводить до виникнення значних похибок при аналізі хімічного складу історичних артефактів при використанні методу рентгенофлуоресцентного аналізу. Відповідно, дані, які отримані методом рентгенофлуоресцентного аналізу, відносяться лише до якісного аналізу і їх слід інтерпретувати з застереженням при наявності на поверхнях зразків кородованих шарів.

Цінну інформацію науковці отримують при дослідженні будови корозійних металевих фрагментів, оскільки окремі структурні складові можуть залишатися некородованими, або в них може відбуватися псевдоморфне заміщення фаз продуктами корозії. Ці продукти можуть зберігати характерні особливості металевої структури, що існувала до початку кородування металу. Докази автентичності артефактів отримують за результатами металографічних досліджень дрібних відколів з поверхні ураженого корозією металу. В структурі чавунів стародавніх артефактів відбувається прискорена корозія феритної складової перліту, у порівнянні з більш стійким до корозії цементитом. При цьому включення графіту в структурі цілісних кородованих шарів залишається незмінними.

Характерною особливістю корозійних структур вуглецевих сталей є утворення аморфного вуглецю в процесі окислення цементиту до оксиду/оксигідроксиду заліза. Встановлено, що деструкція цементиту в процесі розвитку корозійних процесів, супроводжується утворенням фериту, який швидко окислюється, і вуглецю в аморфному стані. Такі включення вуглецю є стабільними свідченнями розміщення в первинній будові залізо – вуглецевих сплавів цементитних включень.

У артефактах з мідних сплавів важливу інформацію щодо автентичності надає встановлення наявності міжзеренної корозії, внутрішньозеренної корозії, розміщення включень куприту (Cu_2O) по межах зерен, по кородованих лініях ковзання і лініях-близнюках тощо (рис.134). Прикладом може бути виділення включеннями куприту у кородованій мікроструктурі орієнтації дендритної структури сплавів. У кородованому поверхневому шарі бронзових артефактів присутні оксиди, хлориди та карбонати міді, а також оксиди олова, заліза, свинцю тощо (рис.136). Також мають місце випадки, коли корозія може вражати переважно деякі фази, створюючи мікроструктуру, яка є сумішшю непротравлених фаз і повністю роз'їдених фаз так, що

початкова мікроструктура виявляється без проведення металографічного травлення.

Незважаючи на те, що свинцеві артефакти зазвичай корозійно стабільні, за певних умов може виникнути руйнівна корозія. Поява м'якого білого порошкоподібного продукту корозії, який розпадається під час контакту, є ознакою активної корозії, яка може призвести до повного руйнування свинцевих предметів за короткий проміжок часу. До основних причин активної корозії свинцю та його сплавів є газове забруднення органічними кислотами (оцтовою кислотою, мурашиною кислотою тощо), які можуть бути викидами від виробів з деревини. Тому свинцеві артефакти при зберіганні слід регулярно перевіряти на наявність ознак активної корозії.

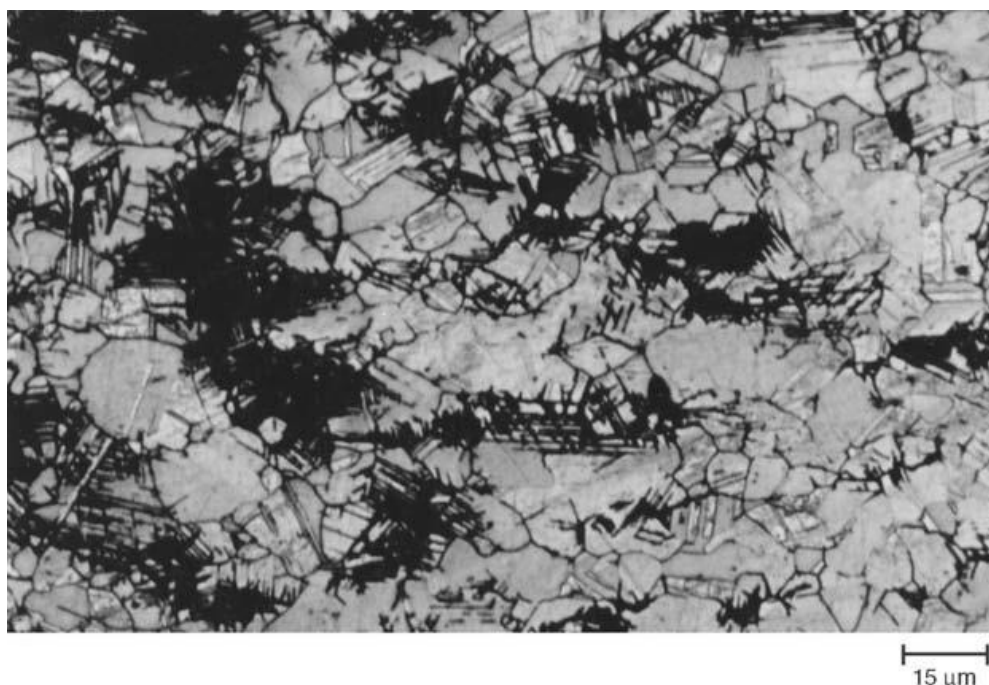


Рис. 135. Мікроструктура карфагенського бронзового дзеркала зі слідами проникнення корозійного руйнування вздовж смуг ковзання та меж зерен. Поверхня мікрошліфа не травлена

Історичні артефакти з мідних сплавів зазвичай мають зеленувато-сіру гладку патину або нерівномірні шари корозії. Лише об'єкти, які були вишукані з заболочених місць, можуть не мати слідів корозії. Дослідження стабільності корозійного шару впродовж певного періоду часу дозволяє виявити характер змін. Аналіз продуктів корозії (наприклад, за допомогою дифракції рентгенівських променів, рамановської мікроспектроскопії) дозволяє точно визначити механізм корозійних процесів та причини їх виникнення.

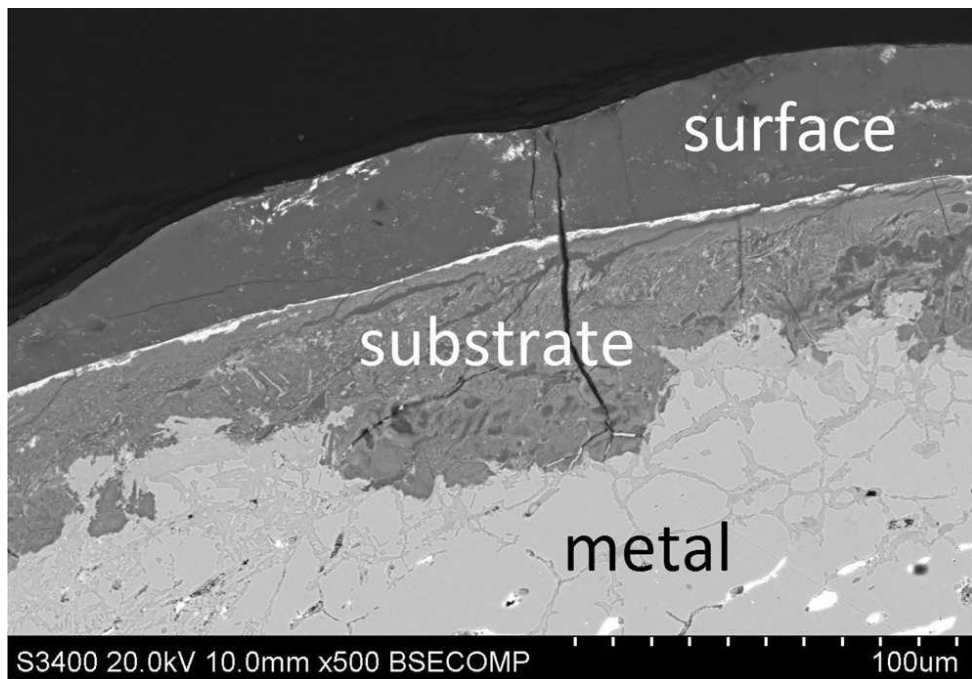


Рис. 136. Будова поверхневого шару артефакту зі свинцевої бронзи. Зображення, яке отримане на сканувальному електронному мікроскопі, демонструє корозію підкладки (середньо-сірий відтінок) і поверхні (темно-сірий відтінок), розділених тонким корозійним шаром, збагаченим свинцем (біла лінія). Світлі ділянки в нижній лівій частині зображення - включення свинцю



Рис. 137. Винорозливна бронзова посудина, яка покрита шаром патини (13–11 століття до нашої ери, Китай)

Срібло та золото використовувалися з доісторичного періоду для виготовлення ювелірних виробів, монет, релігійних артефактів, декоративних елементів та інших предметів. Вони рідко зустрічаються як самостійний метал без домішок, їх зазвичай сплавляють з міддю, свинцем або іншими металами. Золото і срібло також широко поширене в артефактах у вигляді тонких покриттів позолоти чи сріблення.

Золото є металом, який не піддається активній корозії. Однак, більшість археологічних золотих предметів складаються зі сплавів зі сріблом або міддю, які при вмісті золота менше 75% можуть зазнавати корозії.

Срібло піддається корозії у середовищі захоронення та на повітрі, утворюючи шари оксидів, хлоридів та сульфідів срібла. Це призводить до утворення на поверхні артефактів чорних або сірих шарів. У сплавах срібла з міддю утворюються корозійні шари зеленуватого кольору. Корозійні шари на срібних артефактах після видобутку з археологічних розкопок, зазвичай не руйнують та не видаляють, оскільки вони захищають їх нижні шари. На поверхні чистого срібла при зберіганні в контакт з атмосферою, утворюється сірий шар сульфиду срібла, який з часом ущільнюється і утворює захисний шар, який уповільнює подальше пошкодження. Однак, цей шар надає поверхні артефакту непривабливий вигляд. Відбитки пальців можуть переносити на поверхню срібних артефактів хлорид натрію, який буде стимулювати утворення хлориду срібла з утворенням темних плям.

Поширеною проблемою під час неруйнівного аналізу поверхні історичних срібних монет є зниження вмісту міді в поверхневих шарах, що, у свою чергу, призводить до більш високого вмісту срібла на поверхні монети. Наявність різниці між електродними потенціалами срібла і міді у двофазних сплавах приводить до вимивання багаті на мідь фази з поверхні артефакту під впливом ґрунтових вод, ґрунтів та атмосферних опадів. В свою чергу, приповерхневі шари срібних монет також виявляються збагаченими золотом та збіднені кобальтом, нікелем і миш'яком відносно їх серцевини. Фальсифікатори, методами витримування срібно – мідних монет впродовж тривалого періоду часу в окислювальній атмосфері при підвищених температурах або шляхом кип'ятіння монет в оцті чи лимонній кислоті, штучно створюють поверхневі шари, які збагачені сріблом. При цьому мідь з приповерхневих шарів окислюється та утворює первинні продукти

корозії, наприклад куприт. Послідує вимивання корозійних оксидів міді створює збагачені сріблом поверхні монет.

На сучасних металевих артефактах з естетичною метою поширене створення шару патини. Для вивчення будови патини на артефактах з мідних сплавів застосовують метод рентгенівської дифракції. Природні та штучні патини мають різну будову кристалічної ґратки, що виявляється як різниця на отриманих рентгенограмах.

3.16. Металографічне дослідження металевих історичних артефактів у відбитому поляризованому світлі

У ряді випадків застосування методів хімічного травлення поверхні мікрошліфів недостатньо для повної ідентифікації матеріалу при металографічних дослідженнях, наприклад, якщо окремі фази є стійкими до взаємодії з реактивами. В таких випадках застосовують метод мікроскопічного дослідження у відбитому поляризованому світлі. Цей метод є ефективним при виявленні в структурі металевих артефактів більшості неметалевих фаз, які мають оптично анізотропні властивості. Поляризація також дозволяє підсилити контрастність та якість зображення, отриманого за допомогою матеріалів із подвійним променезаломленням.

У природному світлі коливання світлового вектора у будь-якій точці середовища здійснюються у різних напрямках. Хвилю, у якій напрям коливань світлового вектора є впорядкованим, називають поляризованою. Поляризація світла - це орієнтація вектора напруженості світлової хвилі в площині, перпендикулярній до напрямку поширення хвилі, під час взаємодії світла з речовиною. Площину, у якій відбуваються коливання світлового вектора, називають площиною поляризації (площиною коливань світлового вектора). З природного світла можна отримати плоскополяризоване за допомогою приладів, що мають назву поляризатори. Ці прилади вільно пропускають коливання світлового вектора, паралельні до площини, яку називають площиною пропускання поляризатора. Коливання, які є перпендикулярними до цієї площини, поляризатор затримує.

Мікроскопи з відбитим поляризованим світлом - це стандартні мікроскопи, які оснащені двома додатковими поляризаційними елементами (фільтром – поляризатором і фільтром – аналізатором), які виготовлені з матеріалів із подвійним променезаломленням. Конструкція металографічного мікроскопа, пристосованого для

дослідження в поляризованому світлі, передбачає приєднання і від'єднання поляризаційних фільтрів і обертання фільтра - аналізатора в межах від 0 до 90° відносно площини поляризації фільтра - поляризатора.

Поляризаційний блок за необхідності вводиться в оптичний шлях металографічного мікроскопа. Фільтр - поляризатор зазвичай розміщують у камері джерела світла. Створюване фільтром - поляризатором плоскополяризоване світло після віддзеркалення від поверхні мікрошліфа проходить через фільтр - аналізатор, який встановлюють між об'єктивом і окуляром. Якщо фаза, що підлягає дослідженню, є оптично ізотропною, то при відповідному взаємному положенні поляризатора і аналізатора («положення схрещення») можна досягнути повного поглинання світла. Однак якщо фаза є оптично анізотропною, то при схрещених поляризаційних фільтрах повне поглинання не відбувається і окремі кристали залишаються світлими, або утворюють видиме контрастне зображення.

Поляризоване освітлення для дослідження стародавніх металевих артефактів має багато застосувань. За допомогою поляризованого світла можна вивчати їх мікроструктуру анізотропних матеріалів і визначати розмір зерна навіть на нетравлених зразках. Анізотропні фази мають змінні показники заломлення залежно від орієнтації падаючого світла відносно кристалографічної осі. Це дозволяє полегшити ідентифікацію кристалографічних та морфологічних особливостей фаз при проведенні металографічних досліджень. Забарвлення фаз, яке спостерігається у відбитому поляризованому світлі, визначається їх показниками заломлення.

Дослідження у поляризованому світлі спрощує ідентифікацію продуктів корозії. При світлопольному неполяризованому освітленні багато неметалевих включень, продуктів корозії, ґрунтових мінералів, проявляються у вигляді різних відтінків сірого кольору. Завдяки використанню поляризованого освітлення та перехрестному обертанню фільтра - поляризатора та фільтра аналізатора, стає можливим кольорова диференціація багатьох мінеральних фаз у корозійних шарах.

Металеві фази, які мають оптично анізотропні властивості, в мікроструктурі металевих сплавів викликають кольорові ефекти при поляризованому освітленні. Прикладами анізотропних металів є сурма, олово і цинк. Крім того, анізотропні ефекти є характерними для деформаційних ліній та площин ковзання всередині зерен, а також

фази у бронзах з високим вмістом олова. (рис.138 -139). Дендритні структури, які мають переважну орієнтацію росту, можуть також утворювати ефекти світлотіні при дослідженні у поляризованому світлі.

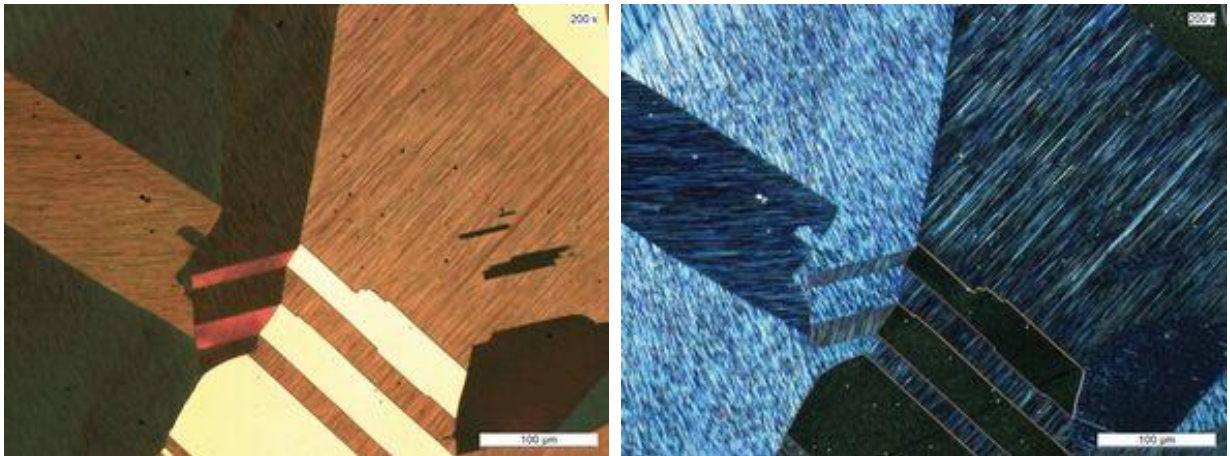
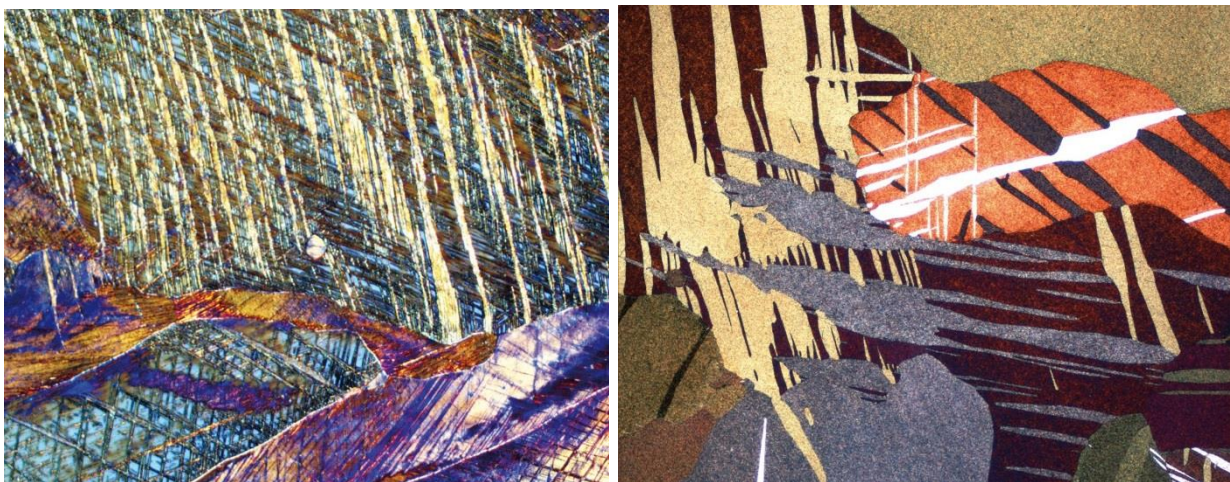


Рис.138. Різниця в зображенні мікроструктури мідного сплаву у світлому полі після кольорового травлення (а) та у поляризованому світлі (б)



а

б

Рис. 139. Мікроструктури в поляризованому світлі: деформаційні двійники в олові після проведення холодного деформування (а), смуги ковзання після відпалювання деформованої латуні (б)

Масивні корозійні шари, що зберігають поверхневі деталі на артефактах з мідних сплавів, зазвичай супроводжується появою широкого спектру кольорів. Колір що спостерігається при дослідженні у поляризованому світлі у продуктах корозії міді, дуже схожий на колір, який зазвичай асоціюється з відповідних природних мінералів (рис.140 - 141). Металургійні шлаки та інші мінеральні матеріали також можна ефективно досліджувати за допомогою відбитого поляризованого

світла. Археологічні шлаки переважно складаються з сульфідів міді кулястої форми, які оточені кристалами магнетиту і фаяліту в темній склоподібній матриці. У неполяризованому світлі сульфіди міді виглядають сірими, а пластинки фаяліту мають інший відтінок сірого, магнетит білий. При дослідженні з поляризованим освітленням сульфіди міді набувають світло-блакитного кольору, магнетит - чорного, а фаяліт - сірого.

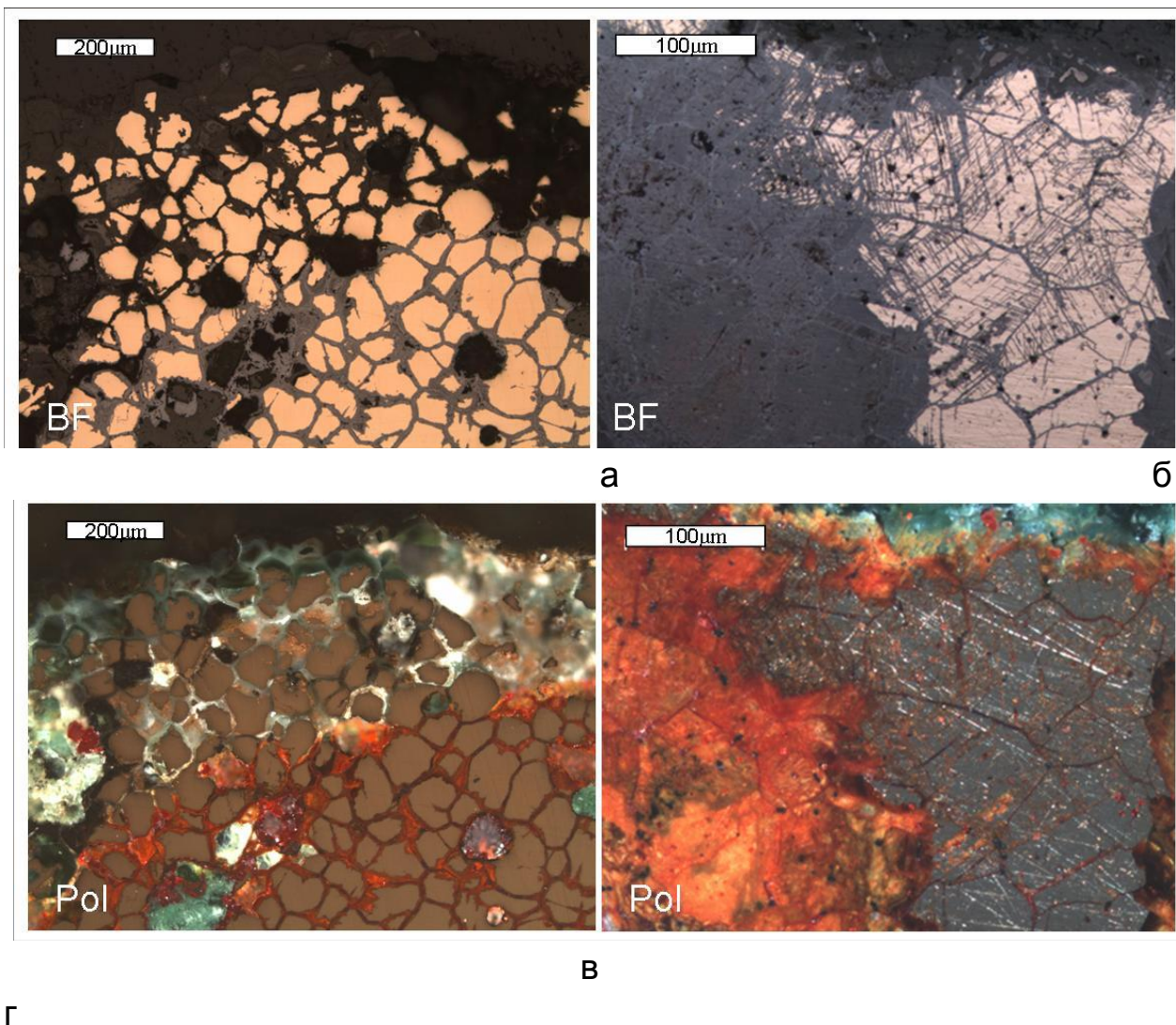


Рис.140. Зображення міжкристалітної корозії (а,в) та транскристалітної корозії (б, г) у бронзовому артефакті при зображенні у світлому полі (а, б) та у поляризованому світлі

Оскільки більшість пігментів фарб мають кристалічну природу є приклади використання мікроскопії у відбитому поляризованому світлі для дослідження автентичності художніх полотен. Поляризаційна світлова мікроскопія також використовується в археології для ідентифікації рослинних залишків (наприклад, рослинних тканин, зерен

крохмалю тощо), що були поглинені та прикріплені до поверхні археологічних артефактів або знайдені в осадових відкладеннях.

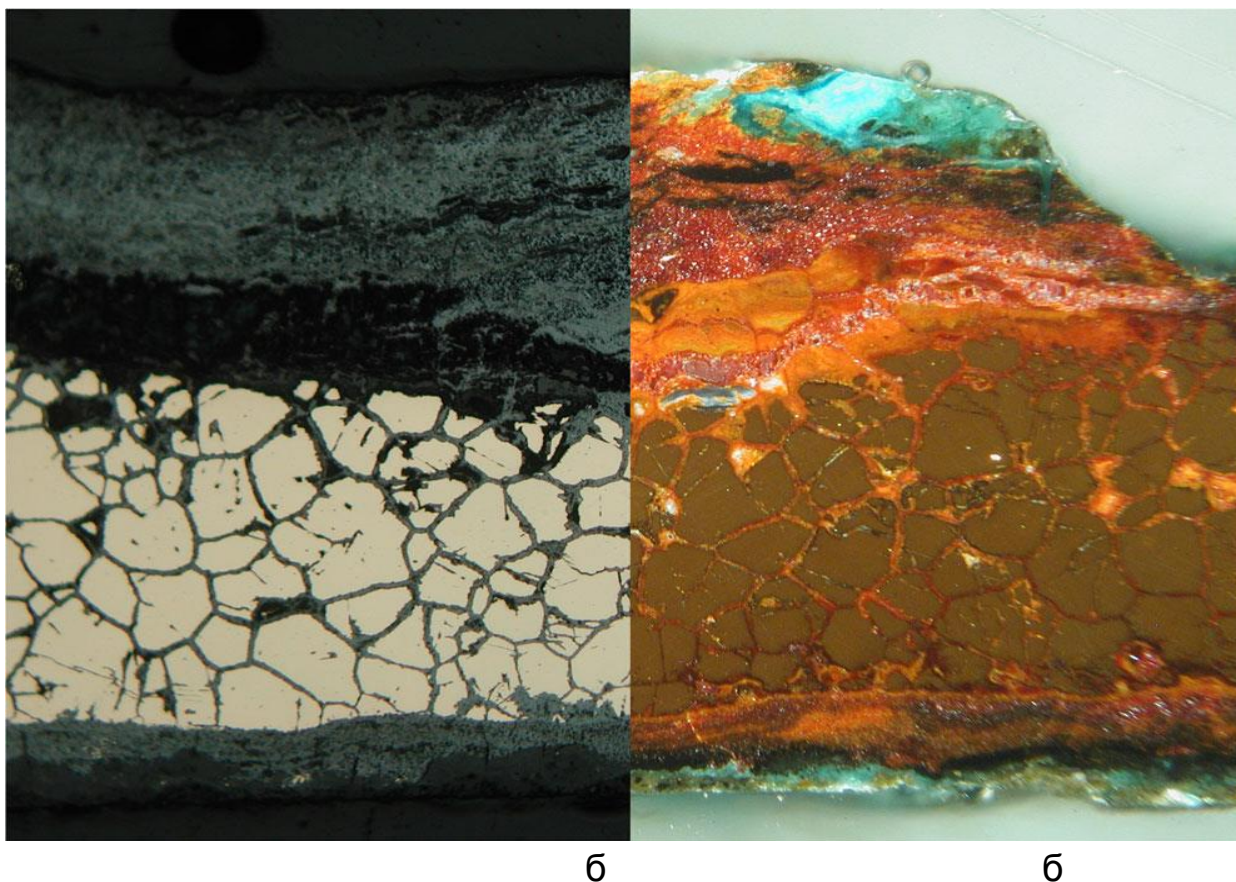


Рис. 141. Мікроструктура мідного артефакту, в якому продукти корозії розповсюдилися по всьому перерізу об'єкта, окресливши металеві зерна, 100×: а - зображення у світлому полі; б – зображення у поляризованому світлі

3.17. Рекомендації по підготовці та проведенню металографічних досліджень історичних артефактів

Для отримання максимальної користі від вилучення невеликих зразків з історичних артефактів металографічні дослідження повинні бути максимально інтегровані з інформацією про археологічне походження, хімічний склад і технологією виробництва. На теперішній час напрацьовано значний досвід по підготовці та проведенні металографічних досліджень історичних артефактів.

Перед відбором зразків необхідно враховувати наступні положення:

1. Зразок має бути репрезентативним для артефакту в цілому або для його обраної ділянки.

2. Не повинна відбуватися забруднення та зміни будови структури артефакту в процесі відбору зразків.

3. Відібраному зразку слід присвоїти ідентифікаційний номер та заповнити в лабораторному журналі документацію, для збереження його ідентичності.

3. Артефакт необхідно сфотографувати або замалювати перед відділенням зразка. Якщо складно точно описати розміщення місця, звідки було відібрано зразок, ця ділянка повинна бути позначена на фотографії або кресленні артефакту. Доцільно при фотографуванні артефакту, для послідуного встановлення масштабу зображення, розміщувати поряд лінійку (рис.142).

При проведенні металографічного дослідження слід звертати увагу на наступні особливості мікроструктури:

1. Ознаки, які можуть бути видимими в підготовлених мікрошліфах, є залежними від типу та способу підготовки досліджуваного зразка. Деталі, які є неочевидними при використанні одного травника, можуть стати видимими після використання іншого реагенту.

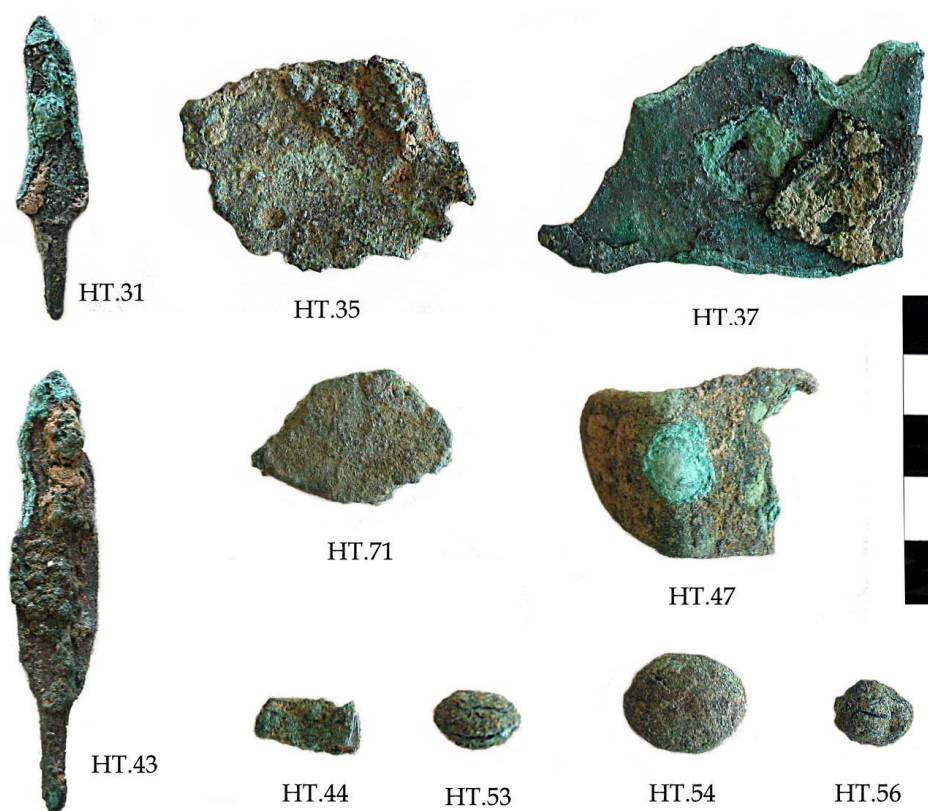


Рис.142. Використання масштабної лінійки при фотографуванні історичних артефактів

2. Важливим елементом металографічного аналізу є проведення детального опису форми, розмірів і будови наявних зерен, виявлення по будові зерен слідів обробки тиском та термічної обробки, наявності смуг ковзання та подвійних ліній у зернах з встановлення їх форми та довжини. При визначенні розмірів зерна слід використовувати окуляр - мікрометри з нанесеною шкалою.

3. Встановити відстані між гілками дендритів у структурі литих сплавів.

4. Оцінювання потовщення меж зерен або виділення на них іншої фази.

5. Звернути увагу на розподіл в металевій основі неметалевих включень, вкраплень шлаку, характер усадкової та газової пористості. Врахувати, що форма неметалевих включень, які присутні у металі, подовжуються або розпадаються вздовж напрямку обробки тиском.

6. При дослідженні історичних артефактів особливу увагу слід надавати опису фаз, які наявні в корозійному шарі на поверхні металу. Слід звернути увагу на відмінності між різними ділянками зразка. Розподіл будь-яких продуктів корозії та існування всередині корозійних шарів псевдоморфних залишків зернистої структури або інших мікроструктурних особливостей, залишкових металевих зерен і нашарувань.

7. Встановлення наявності покриття поверхні артефакту (лудіння, позолота тощо).

ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ ТА КОНТРОЛЮ ЗНАНЬ

1. В чому полягає явище поліморфізма металів?
2. Перерахуйте, що дозволяє встановити мікроскопічний аналіз.
3. Назвіть етапи приготування мікрошліфа.
4. Перерахуйте, що входить в оптичну систему металографічного мікроскопа.
5. Що таке твердість матеріалів?
6. Охарактеризувати сутність визначення твердості матеріалів методом Брінелля.
7. Як визначається твердість за допомогою твердоміра ПМТ-3?
8. Які основні задачі вирішуються за допомогою растрової електронної мікроскопії?

9. Чому електронний мікроскоп має суттєво більшу роздільну здатність, ніж оптичний мікроскоп?
10. Які сплави відносяться до залізовуглецевих? У чому полягає відмінність між сталлю та чавуном?
11. Які речовини відносяться до компонентів залізовуглецевих сплавів?
12. Які фази існують в сплаві системи «залізо – цементит»?
13. Що таке ферит, як структурна складова?
14. Що таке аустеніт, як структурна складова?
15. Які структурні перетворення описують лінії діаграми стану Fe – Fe₃C?
16. У чому полягають умови утворення цементиту первинного, вторинного та третинного у залізовуглецевих сплавах?
17. У чому полягає сутність явища ліквідації у сплавах?
18. Назвіть найпоширеніші сплави на основі міді.
19. При сплавленні міді з яким основним елементом утворюються латуні? Які особливості їх властивостей?
20. Які елементи входять до складу олов'яної бронзи?
21. В чому полягають особливості корозійних процесів в історичних артефактах?

4. ДОСЛІДЖЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ТА СКЛЯНИХ АРТЕФАКТІВ

4.1. Дослідження будови керамічних матеріалів та металургійних шлаків

Термін "кераміка" походить від давньо грецького Κεραμεικος — «глина». Первісно керамікою називали вироби з глини, які виготовляються шляхом вологого формування та наступного відпалювання. За сучасною термінологією до кераміки відносять вироби і матеріали, отримані спіканням глиняної сировини та її сумішей з мінеральними добавками або неорганічними сполуками. В процесі випалювання відбувається перетворення осадової глини на тверді кристалічні водонерозчинні фази (черепок). За хімічним складом кераміка, скло та емалі відносяться до силікатних матеріалів, які відрізняються один від одного вмістом кристалічної фази.

Керамічні вироби широко представлені в матеріалах археологічних пам'яток від неоліту до Нового часу. Кераміка є міцним, вологостійким і найбільш поширеним з усіх матеріалів, які було створено людиною. Більшість археологічних досліджень проводиться на основі вивчення фрагментів керамічних історичних артефактів, оскільки керамічні вироби в процесі розкопок захоронень знаходять сильно пошкодженими та розбитими. Аналіз добре збережених фрагментів керамічних виробів застосовують для встановлення різниці доісторичних культур за певними фізико – хімічними ознаками та проведення класифікації стародавньої кераміки за стилістичними особливостями та типологією. Найдавніші відомі зразки кераміки були знайдені в печері Сяньжэньдун (Китай), які датуються 19000 - 18000 роками до нашої ери. На теренах України Трипільська культура характеризувалася виробництвом власної кераміки в період 5500 - 2700 років до нашої ери.

Вважається, що освоєння виробництва кераміки безпосередньо пов'язане з переходом людини до осілого способу життя. Кераміка була першим штучно створеним матеріалом, який став використовуватися людством як посуд для зберігання, приготування та споживання їжі. Відпалений глиняний посуд дозволив проводити приготування рідкої їжі на вогні, підвищити культуру харчування, розширити можливості зберігання різних продуктів, що додатково додавало вільний час та сприяло розвитку ремесел і духовної культури. Результати ретельного вивчення археологічних керамічних

виробів надають інформацію про вірування, спосіб життя, використання побутових предметів, стосунки з іншими суспільствами, торгівлі відносини з сусідніми регіонами та технологічний прогрес. Кераміка також надає історичне уявлення про могутність і соціальні успіхи культурних спільнот і цивілізацій, оскільки процес виробництва глиняного посуду вдосконалювався з розвитком знань.

За структурою розрізняють грубу кераміку (типу цегли), тонку кераміку з однорідною дрібнозернистою структурою (порцеляна), пористу кераміку (фаянс, теракота, майоліка тощо) і високопористу (теплоізоляційні керамічні матеріали). За застосуванням кераміка поділяється на будівельну (цеглу, черепиця, облицювальна плитка), побутову (посуд, художні вироби) та вогнетривкі вироби.

Порцеляна – тонкий керамічний матеріал з білим склоподібним черепком, що просвічується у тонких виробах на світлі та при розколюванні має щільні склоподібні поверхні зламу. **Фаянс** – тонкий керамічний матеріал, який має щільний мікропористий черепок, який не просвічується у тонких виробах та ззовні покритий скловидною глазур'ю, або поливою. **Майоліка** - різновид фаянсу, що виготовляється з використанням розписної глазури. **Глазур** - склоподібне покриття, яке утворене на поверхні керамічного виробу, шляхом відпалювання. Глазур робить керамічний посуд не сприйнятливим до дії вологи і створює на поверхні черепка гладку рівну поверхню. **Теракота** - керамічні пористі неглазуровані вироби з кольорової глини.

Глинисті мінерали, що використовуються у якості сировини для виробництва кераміки, являють собою шаруваті алюмосилікати (каолініт, галуазит, гідрослюди та монтморилоніт) з фракцією менше 0,01 мм. Ці матеріали утворилися в результаті механічного руйнування і хімічного розкладання вивержених гірських під впливом сонця, води та різких перепадів температур. В відкладеннях глинистих мінералів також містяться уламки первинних мінералів з материнської породи, наприклад, зерна кварцового піску (SiO_2), а також різноманітні види карбонатів, польовий шпат (KAlSi_3O_8), розчинні солі тощо.

Монтморилоніт - глинистий мінерал, що утворюється головним чином в умовах лужного середовища, має високу поглинальну здатність і у поєднанні з водою набухає, збільшуючись в об'ємі до 20 разів. Пластичність і усадка при сушінні цього мінералу дуже висока. Тому в процесі сушіння у виробах, які містять монтморилоніт, проявляється сильне розтріскування. Монтморилоніти, як правило, не

можуть використовуватися одні. Добавка до 10% монтморилонітів до інших видів глини є корисною, оскільки значно покращує сформованість глиняної маси. Гідрослюди являють собою проміжні утворення між слюдами і глинистими мінералами шаруватої структури та мають низьку формуємість.

Для технологічних операцій виготовлення керамічних виробів однією з найважливіших характеристик є пластичність - це властивість глини приймати стійку форму після замочування її водою. Для підвищення пластичності глинистої маси стародавні гончарі використовували введення пластифікуючих добавок: дубильних кислот, посліду тварин, молочної кислоти, кислого вина, водоростей.

Формувальна маса, з якої утворюють керамічні вироби, складається з глинистих мінералів і домішок зерен непластичних матеріалів. Глиниста маса в керамічних виробках складається з зерен глинистих мінералів, розмір яких менше 2 мікрон. При замішуванні з водою ця суміш здатна утворювати пластичне тісто, яке після висушування набуває певної міцності, а після випалювання набуває каменеподібних властивостей.

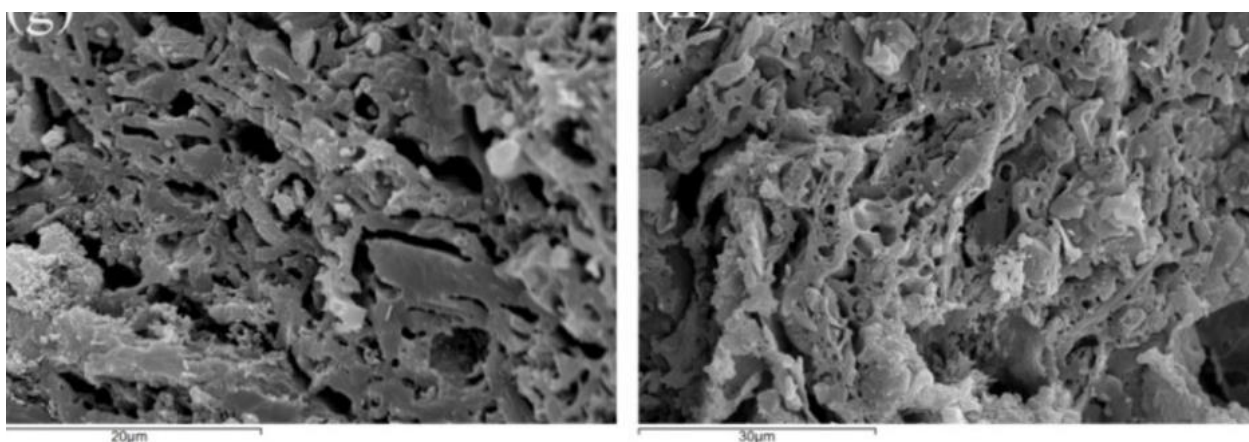


Рис.143. Будова поверхні свіжих зламів керамічних зразків. Зображення отримане на сканувальному електронному мікроскопі

Однією з основних характеристик стародавньої кераміки є наявність непластичних включень. Ці включення можуть бути присутніми у природних глинах, а також штучно вводиться в глинисту масу, для того, щоб зменшити пластичність керамічного тіста, зменшити розтріскування керамічного тіла як кінцевого продукту та забезпечити його зміцнення. Наприклад, додавання до глини піску, деревної стружки або шамота запобігає розтріскуванню виробу в

процесі сушіння та відпалювання. До основних типів непластичних включень відносяться:

1. Мінеральні включення подрібнених кристаличних порід.
2. Органічні включення (рослинні матеріали, раковини, кістки).
3. Шамот (попередньо відпалений керамічний продукт, який розтерто у дрібні шматочки з розміром зерен 1,5-2 мм).

Залежно від вмісту непластичної фракції, глинисті матеріали поділяються на наступні види: жирні, пластичні та пісні.

В археологічній кераміці виявляються сліди додавання до глинистої маси в різних цілях вугілля, коксу, золи, попелу, органічних відходів, шлаку, соломи, крейди, пилу, піску, шамоту шамот, меляси, пігментів тощо. Глинисті матеріали часто містять у своєму складі природні домішки, тому необхідна кількість добавок, що штучно вводяться, може бути невеликою.

Для зменшення усадки та внутрішніх напружень, які виникають при висушуванні та відпалюванні керамічних виробів, а також для збільшення їх вогнестійкості, здатності витримувати різкі перепади температур виробів, до глинистої маси додавали пісні добавки: кварцовий пісок, шамот, шлаки і деревну золу, зерна хлібних злаків, прісноводні молюски разом з раковинами. Різні типи глинистих матеріалів потребують введення різних кількостей пісних добавок. У зв'язку з тим, що глинисті матеріали часто вже містять природні домішки, кількість штучно внесених включень може бути невеликою.

При використанні у якості сировини глинистих мінералів з підвищеним вмістом кальциту (CaCO_3), вироблена кераміка має склоподібну будову. Добавки деяких мінеральних сполук до глини дозволяють знизити температуру осклування глинистих тіл, діючи як флюс. До глинистої маси, що містить знижену кількість кальцієвих з'єднань, проводили додавання подрібнених черепашок або кальциту.

У деяких випадках використовували додавання до формовочної маси мінеральних солей для створення певного кольору та текстури кераміки. У складі керамічних виробів виявляється присутність ряду основних і слідових елементів: Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Zr і Ba тощо. Знання хімічного складу дозволяє досить точно розрізняти кераміку за місцем походження.

Для проведення рентгенофлуоресцентного аналізу хімічного складу кераміки доцільно попередньо дрібні уламки подрібнювати до порохоподібного стану та послідовного спресовування у таблетки, що дозволяє підвищити точність отриманих результатів. При використанні

методики рентгенофлуоресцентного аналізу на етапі приготування зразків поверхні досліджуваних об'єктів попередньо очищають від будь-яких потенційних забруднювачів. Як правило, з цією метою застосовують промивання зразків етиловим спиртом.

При вивченні технології виробництва археологічної кераміки розглядаються наступні питання:

1. Вивчення основних видів вихідної сировини (глин та домішок), що базується на аналізі структури черепка та складу глинистої сировинної маси. Важливу інформацію несуть включення неглинистих частинок в складі черепка (вид домішки, форма і розміри частинок, кількість частинок на одиницю об'єму у зразку, що вивчається,).

2. Вивчення специфічних прийомів конструювання та виробництва керамічних виробів. Дані про технологічні сліди на їх поверхні та в зламах керамічних виробів з розкопок дозволяють провести реконструкцію використаних майстрами прийомів їх формування. Кожна гончарна традиція залишає характерні сліди виробничого процесу на кінцевому продукті.

3. Вивчення технології відпалювання керамічних виробів (температура проведення відпалювання, склад пічної атмосфери при проведенні відпалювання, тривалість витримки виробів при підвищених температурах).

Для проведення досліджень походження добавок у складі керамічного черепка застосовують широкий ряд фізико - хімічних методів аналізу.

Найбільш широко для дослідження будови керамічних виробів використовують наступні методи:

1) петрографічний аналіз, який дає можливість визначити кількісне та якісне співвідношення між компонентами формувальної маси;

2) проведення хімічного аналізу у традиційному варіанті, рентгенофлуоресцентного аналізу, атомно-абсорбційної спектроскопії та нейтронної активації для визначення хімічного складу кераміки;

3) рентгенофазовий аналіз, який дозволяє ідентифікувати присутні у керамічному черепку кристалічні фази;

4) термічні методи аналізу, які надають інформацію про зміну властивостей кераміки при зміні температури відпалювання.

На першому етапі технологічна характеристика зразків кераміки здійснюється шляхом їх візуального обстеження з фіксацією кольору поверхонь, твердості за шкалою Мооса, кольорової палітри та

текстура свіжих зламів. Звертають увагу на переходи між окисленими/відновленими зонами керамічного черепка, а також на тонкий шар більш темного відтінку на поверхнях, які контактували з ґрунтом.

Глинисті мінерали є головним компонентом формувальної маси, які визначають рівень її пластичності. Оптична мікроскопія у відбитому світлі, яка широко використовується при дослідженні будови металевих матеріалів, може давати обмежену інформацію про текстуру керамічного матеріалу (рис.144). Мікроскопічні кристали глинистих мінералів можуть бути помітними за їх оптичними характеристиками (анізотропністю або ізотропністю та двопротенезаломленням).

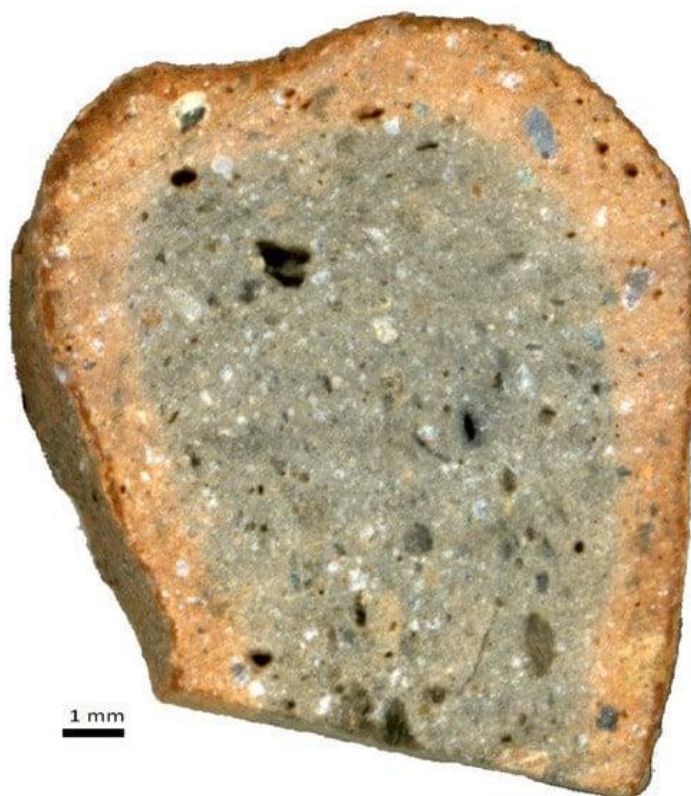


Рис. 144. Поперечний відшліфований розріз стінки керамічного виробу, що показує темне ядро та окислені поверхні, типові для археологічної кераміки

Найбільш часто для дослідження структури керамічних матеріалів використовують петрографічний аналіз, який дозволяє визначити мінералогічний склад та структурні особливості будови керамічного черепка. Петрографічне дослідження кераміки знаходить поширення як лабораторний археологічний метод. Принцип встановлення

походження керамічних артефактів методами петрографії заснований на тому факті, що включення мінералів та гірських порід у глинистій сировинній суміші є відображенням джерела кераміки. При цьому встановлюються мікроструктурні свідчення про хід таких процесів, як підготовка, формування та відпалювання керамічного виробу.

Вивчення будови керамічних та кам'яних матеріалів проводиться на тонких прозорих зрізах матеріалу – шліфах. Петрографічний метод дослідження кераміки є деструктивним методом дослідження, оскільки вимагає виготовлення тонкого зрізу зразка. Шліф для петрографічного дослідження являє собою тонку пластинку досліджуваної керамічної речовини, товщиною близько 0,03 мм, що приклеєна епоксидною смолою до предметного скла та відполірована до дзеркального блиску. Більшість породоутворюючих мінералів, таких як силікати, карбонати, галогеніди тощо, поглинають світло у дуже вузьких довжинах хвиль, тому вони є достатньо прозорими для проходження світла.

У практиці петрографічного дослідження застосовують процедуру відбору зразків для аналізу у два етапи. На першому етапі керамічна колекція вивчається візуальними засобами (неозброєним оком) або із залученням найпростішої оптики (лупи, біноклярні мікроскопи). Це дозволяє здійснювати сортування та первинне впорядкування матеріалу. На другому етапі досліджують матеріали в тонких зрізах на прохідному поляризаційному мікроскопі мінерали при збільшенні від 16x до 400x. В прохідному поляризованому світлі можуть визначатися наступні властивості складових кераміки: відносяться прозорість, колір, показник заломлення, рельєф, морфологію та спайність з основною масою тощо. Петрографія тонких зрізів також включає дослідження структури мінералів і гірських порід, розмірів та процентного вмісту таких складових.

Принцип встановлення походження керамічних артефактів методами петрографії заснований на тому факті, що включення мінералів та гірських порід у глинистій сировинній суміші є відображенням джерела кераміки. Особливості глинистої сировини, такі як її жирність, наявність включень піску, алевриту, гравію чи органіки інформують про типи місцевих відкладень, які були використані для виготовлення кераміки. Петрографічні дослідження дають можливість оцінити два головні компоненти кераміки – пластичну (глинисту) складову та непластичну складову (кількісне співвідношення між глинистими компонентами і пісними добавками у

формувальній масі, розмір зерен добавок), а також провести оцінку ступеня пористості, розмірів та форми пор, які визначають характеристики кінцевого продукту. Випалена глиниста речовина може мати приховано-кристалічну будову або бути аморфною, зображення якої не змінюється під дією поляризованого світла. У більшості випадків петрографічні дослідження дозволяють отримати відповідь на питання: чи були непластичні включення природними або були додані штучно, як пісна добавка? Наприклад, про природний характер включень піска може свідчити рівномірність розподілу його включень у глинистій масі. Про штучний характер включень піску до складу формувальної маси може свідчити необкатана форма зерен з розміром понад 0,25 мм.

Поверхня керамічного виробу є індикатором використаних матеріалів, умов відпалювання, товщини глазури, наявності фарбування тощо. Петрографічне дослідження також може дати інформацію про використані способи оброблення поверхні керамічного виробу.

Петрографічна мікроскопія відкриває доступ до інформації з усієї сукупності операцій гончарного циклу. При цьому встановлюються мікроструктурні свідчення про хід таких процесів, як підготовка, формування та випалювання керамічних артефактів. Петрографічний аналіз дає можливість зрозуміти технологічний процес виготовлення кераміки, що включає визначення місця виробництва, методи підготовки сировини, такі, як просіювання, змішування з водою, перемішування з пісними добавками та відпалювання (температурний режим, тип газового середовища). Про високі температури відпалювання свідчить скловидна поверхня зламу керамічних виробів, формуючи кристалів шпинелей або скляних включень, які контрастно виглядають у поляризованому світлі.

Поляризаційний мікроскоп – це різновид оптичного мікроскопа, який дозволяє проводити вивчення складових керамічних матеріалів з анізотропними властивостями (рис.145). Такі оптичні властивості речовини контрастно проявляються після спрямування на тонкий зріз променю поляризованого світла. Поляризатор, який розташований під предметним столиком мікроскопа, перетворює звичайне світло від лампи освітлювача на поляризоване.

Поляризоване світло після проходження через тонкий зріз кераміки попадає на фільтр - аналізатор поляризованого світла. Для вимірювання показника заломлення та інших оптичних характеристики

мінералів в поляризаційному мікроскопі використовується поворотний стіл з ноніусною шкалою, що дозволяє з високою точністю здійснювати поворот тонких зрізів навколо центру обертання столу (рис.146). При стандартній товщині петрографічного шліфа при схрещенні поляризаторів структурні складові набувають певних кольорів, що дозволяє ідентифікувати невідомі фази при їх порівнянні з даними довідкових таблиць.



Рис. 145. Поляризаційний світловий мікроскоп, який використовується для петрографічного дослідження тонких зрізів археологічних керамічних артефактів

Однією з переваг петрографічних досліджень є те, що поляризаційний мікроскоп відносно недорогий, що робить таке обладнання потенційно доступним для будь-якої лабораторії. Однак, виготовлення петрографічних шліфів є досить трудомістким і здійснюється у кілька етапів:

1. Розрізання крупних вихідних фрагментів керамічних артефактів на тонші зразки з плоскою поверхнею. Підготовка петрографічних зразків зазвичай виконується алмазними відрізними дисками на

порізних верстатах з забезпеченням охолодження зони різання прісною водою.

2. Наклеювання за допомогою епоксидної смоли зразка, попередньо підготовленою плоскою поверхнею на предметне скло зі стандартними розмірами 27x46 мм.

3. Зрізання верхньої частини зразка для скорочення тривалості обробки.

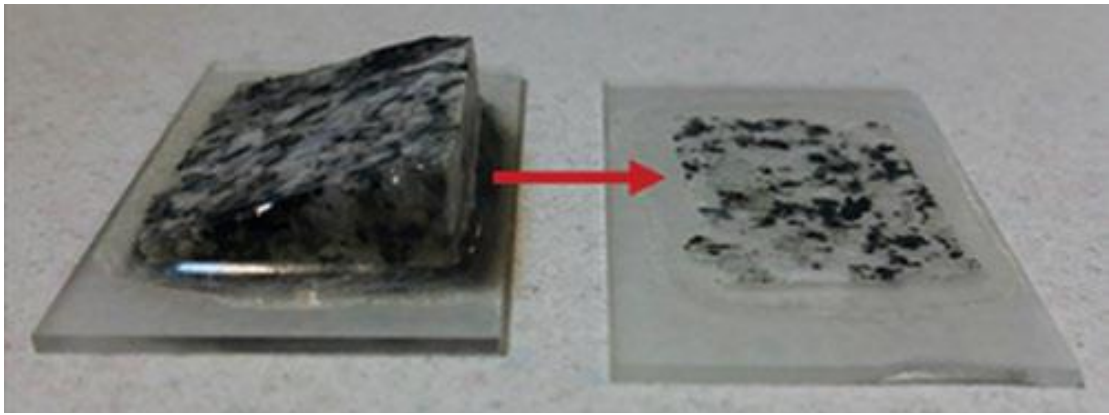
4. Зішліфовування зовнішньої поверхні зразка до необхідної товщини на шліфувальному крузі.

5. Полірування відшліфованої поверхні з використанням у якості абразивного матеріалу алмазних порошоків.

6. Наклеювання на зовнішню відшліфовану поверхню покривного скла, яке захищає зверху від пошкодження тонкий зріз з крихких зразків та матеріалів.



Рис. 146. Шліф на предметному столику петрографічного мікроскопа



а

б

Рис.147. Відрізаний шматок неорганічного матеріалу, який наклеєний на предметне скло (а); тонкий зріз, який підготовлено для петрографічного дослідження (б)

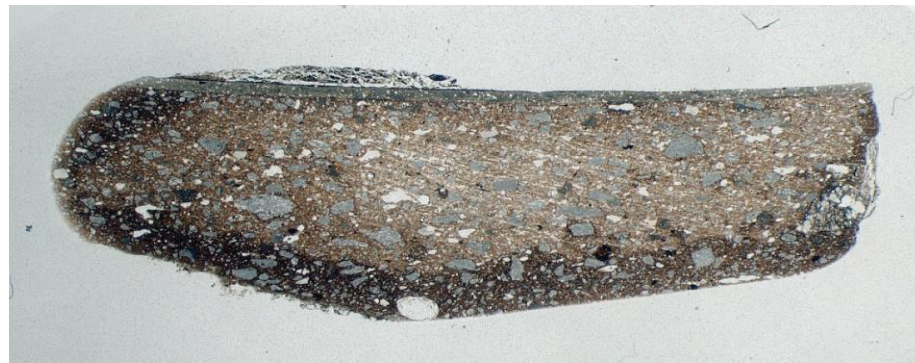


Рис. 148. Тонкий зріз, виготовлений із уламка археологічної кераміки

При нагріванні глинистої маси до температури вище 400°C починає проходити вигорання вуглецю, яке може відбуватися як в окислювальному, так і в відновлювальному середовищі печі. Вигорання вуглецю з черепка значно посилиться при $700 - 800^{\circ}\text{C}$. Більшість органічних включень може бути визначено за наявністю вуглецевих включень, котрі залишаються при неповному вигоранні органіки або по порах, що залишилися після повного вигорання органічних включень в процесі відпалювання.

Утворення пор у керамічних матеріалах можливе в результаті утворення газової фази при вигоранні органіки, або при розтріскуванні глинистої матриці у період сушіння чи відпалювання. На об'єм та на розміри пор всередині матриці впливають щільність, міцність, газопроникність та термічна стійкість керамічного матеріалу. При описі пор, видимих під поляризаційним мікроскопом, звертається увага на

форму (округла, витягнута, лінзовидна, неправильна), їх розмір, процентна доля на площі шліфа, характер розташування та орієнтація відносно стінок черепка.

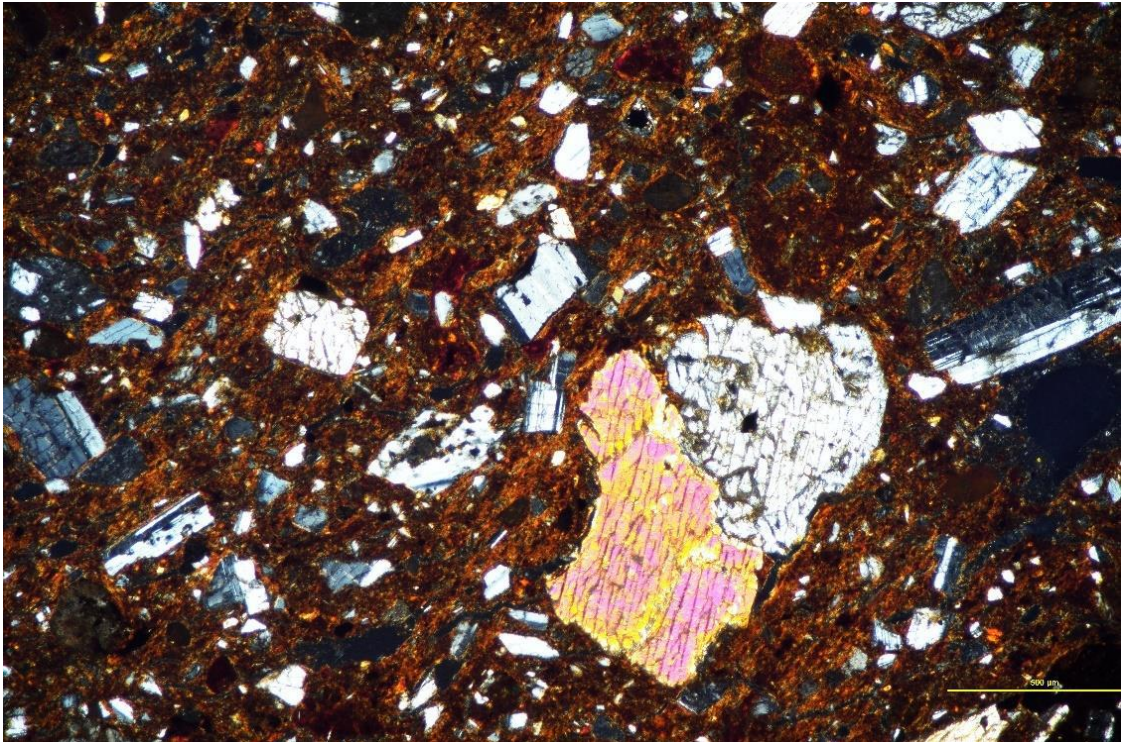
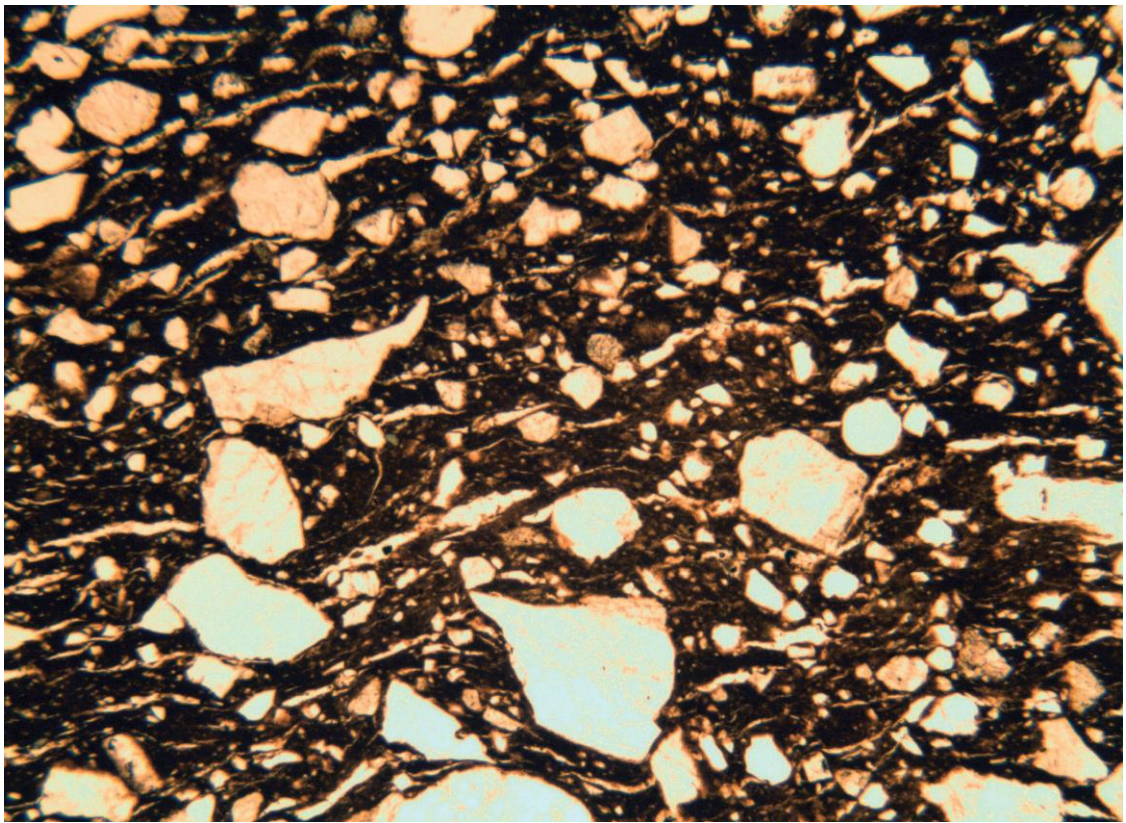


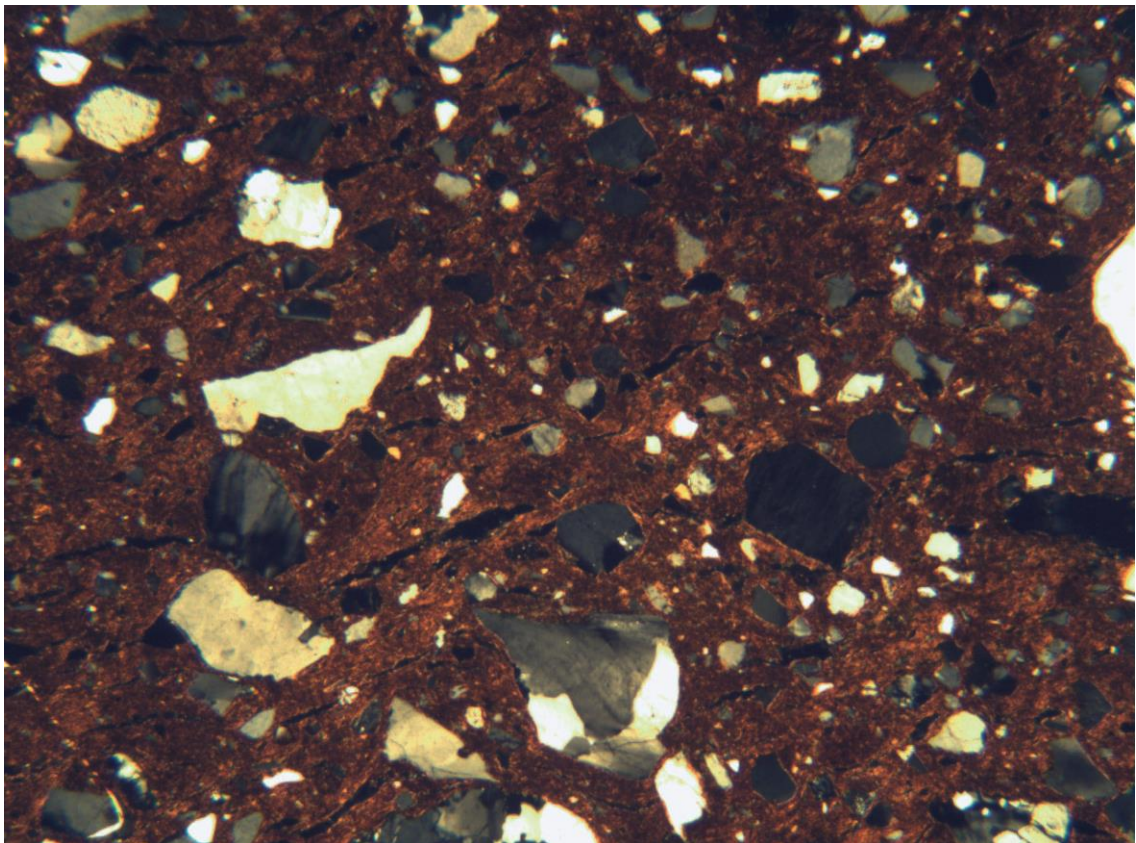
Рис.149. Тонкий зріз гончарної кераміки періоду формування з періодом формування 3000 років до н.е. (Мексика). Зображені включення мінерали включають клінопіроксен, ортопіроксен, плагіоклаз і вулканічне скло. Масштабна шкала становить 500 мкм.

Міцність з'єднань між окремими зернами, мінеральна сегрегація матриці, присутність мінеральних перетворень, розтріскування зерен, зменшення пористості є ознакою досягнення температур відпалювання, коли керамічне тіло починає спікатися та відбувається його перехід у скловидний стан.

Характер атмосфери, яка була в печі при відпалюванні керамічних виробів, встановлюють за кольором поверхні зламу черепка. Колір відпаленої матриці залежить від наявності сполук заліза та вуглецю, які містить глина, а також від тривалості, температури та атмосфери у печі під час відпалювання. Червоне та червоно-оранжеве забарвлення свідчить про окислювальні умови з великим вмістом кисню, у той час як забарвлення від темно-коричневого до темно-червоного та чорного свідчить про зменшення вмісту кисню в пічній атмосфері та переважання відновлювального середовища.



а



б

Рис. 150. Мікрофотографії тонких зрізів археологічної кераміки неолітичного періоду (Греція), які досліджуються в поляризаційному мікроскопі при різних кутах відносного повороту між поляризатором і аналізатором. кераміка. Ширина зображення 3,8 мм.

При температурі вище 573°C кварц починає піддаватися кристалічним перетворенням, розвиваються зміни його молекулярної структури та збільшуються розміри кристалів, що супроводжується розтріскуванням зерен. При температурах 800°C починається розкладання каолініту і кальциту у глинах на CO_2 та CaO . При температурах вище 850°C розвиваються зміни в будові гідрослюд, а у глиняній масі, яка багата вапном, розпочинаються процеси утворення мінералу волластоніт (силікат кальцію). При тривалому нагріванні вище 870°C , по краях і тріщинах кварцових зерен спостерігається утворення кристобаліту (високотемпературної поліморфної модифікації кварцу), однак завершення такого перетворення не досягається.

Визначення температури, при якій здійснювалося відпалювання керамічних виробів, проводять на основі дослідження зміни водопоглинання і пористості шляхом проведення вторинного випалювання зразків. Досліджуємий зразок кераміки розламується на кілька частин, кожна з яких піддається відпалюванню у лабораторній печі за певної температури. Інтервал підвищення температури вибирають в межах $50 - 100^{\circ}\text{C}$. У кожного зразка, включаючи археологічний вихідний зразок, який не підлягає відпалюванню, визначається ступінь водопоглинання. Якщо температура вторинного відпалювання не досягла вихідного температурного режиму, то водопоглинання археологічного і додатково відпаленого зразків має близькі значення. Коли температура вторинного випалювання починає перевищувати вихідну, зростає ступінь оскління черепка і водопоглинання керамічного зразка різко зменшується. Температури, при яких змінюються показники водопоглинання, вважають значеннями температури відпалювання керамічного артефакту. Ряд археологічних досліджень свідчать, що при виробництві стародавніх керамічних виробів часто не досягали достатньо високих температур, щоб спричинити розпад кальциту.

Найбільш часто у стародавніх керамічних виробах спостерігаються дрібні округлі природні включення кварцу, польових шпатів, слюди та мінералів карбонату кальцію, що вказує на те, що сировиною для таких артефактів був уламковий мул, який використовувався практично без очищення. Відсутність переважної внутрішньої орієнтації зерен і хаотично розподілена пористість свідчить, що під час процесу формування було виконано мінімум робіт

по ущільненню формувальної маси, а випалювання відбувалося у відновній атмосфері, утворюючи сіру кераміку з відновленими оксидами заліза та невеликою кількістю вуглецю з органічних речовин. Кераміка більш пізніх історичних періодів почала вироблятися з більш чистих глин, що супроводжувалося збільшенням використання добавок.

Інформативні результати було отримано у результаті петрографічних досліджень керамічних артефактів, які було розкопано на місці стародавньої Трої. Було проведено порівняння тонких зрізів кераміки та зразків ґрунту, які відбиралися у Трої та навколо неї. Найчастіше керамічні зразки містили гірські породи та мінеральні включення, характерні для місцевого регіону. Лише у нечисленних артефактах включення склалися з мінералів і уламків гірських порід, які не були характерними для східного середземноморського побережжя, наприклад, включення подрібненої вулканічної лави.

Дослідження глазурі на керамічних виробих в тонкому зрізі при петрографічному аналізі може бути використано для ідентифікації наявних кристалічних включень (рис.151). Результати дослідження несуть інформацію про наявність у глазурі бульбашок, нерозчинених сировинних матеріалів, таких як зерна кварцу та мінералів, які утворюються під час випалювання глазурі (анортит, воластої тощо). Крім того, на тонкому зрізі існує можливість визначення, чи відбулася взаємодія між керамічним основою і глазур'ю.



Рис. 151. Мікрофотографія тонкого зрізу шару глазурі товщиною 81–154 мкм на поверхні археологічної кераміки

Петрографічні дослідження матеріалу скульптур часто мають на меті ідентифікацію кам'яного матеріалу або визначення джерела його походження.

Петрографічне виявлення структурних та мінералогічних змін після вивітрювання на поверхнях історичних артефактів у порівнянні з незмінними внутрішніми частинами зразка можуть нести інформацію щодо автентичності твору. Петрографічні дослідження також

застосовувалися для вивчення будови та характеру руйнування неорганічних художніх і архітектурних матеріалів і перевірки ефектів консерваційних обробок цих матеріалів. Цей метод було ефективно застосовано для дослідження давньоєгипетських вапнякових скульптур. На петрографічних шліфах було вивчено вапнякові поклади стародавніх кар'єрів, які розташовувалися в долині Нілу. Вапняки з різних кар'єрів значно відрізнялися за розміром зерен і текстурою, а також за типом і співвідношенням присутніх карбонатів.

Для дослідження мінерального (фазового) складу керамічних артефактів науковці також використовують рентгенівські дифракційні методи. Якісний аналіз дозволяє виявити та ідентифікувати кристалічні фази, які присутні у складі проби. Отримані за результатами рентгенографічної зйомки дифрактограми розшифровуються шляхом шляхом зіставлення отриманих експериментальних значень міжплощинних відстаней та відносних інтенсивностей із еталонними табличними значеннями.

Важливим напрямком застосування рентгенівських дифракційних методів в археологічному матеріалознавстві є встановлення температур, при яких здійснювалося відпалювання, що ґрунтується на виявленні присутності ряду мінералів-індикаторів, які є стабільними до певних температур під час відпалювання кераміки. По мірі підвищення температури відпалювання певні первинні мінеральні фази дисоціюють (наприклад, кальцит, доломіт, іліт) і з них утворюються нові стабільні мінерали, наприклад, геленіт, герциніт, муліт, воластоніт тощо. Рентгенівські дифракційні методи також досить часто використовуються для дослідження декоративних шарів, природних або штучних пігментів та глазурі, які використовувалися для розпису та декорування кераміки.

За допомогою петрографічних методів в археології також вивчаються металеві руди й шлаки. Шлаки - це скловидні відходи відновлення металів з руд та відділення порожньої породи. Вони часто присутні в переліках археологічних знахідок. Найчастіше на ділянках археологічних розкопок зустрічаються шлаки плавлення міді та чавуну, а також ковальства. Рідше зустрічаються олов'яні та свинцеві шлаки.

При детальному дослідженні металургійних шлаків розкриваються особливості металургійних процесів, що дозволяє встановити вид і якість рудної сировини, флюсів та палива. Шлаки є важливим матеріалом для реконструкції минулих металургійних процесів і практично не змінні за будовою і складом у часі. Петрографія тонких

зрізів зазвичай виконується разом з іншими методами, такими як рентгенівська дифракція та елементний хімічний аналіз, щоб визначити склад шлаку та його різноманітні компоненти. У тонких шарах шлаку може бути видно широкий спектр мінералів, включаючи багато силікатів, оксидів і сульфідів, а також залишків металевих включень. Ідентифікація мінералогічного вмісту шлаку дозволяє визначити діапазон температур, який було досягнуто під час проведення плавки.

Цікаві дані отримано при поєднанні петрографічного та металографічного дослідження шлаків із Ольвії, які утворилися при виплавленні бронзи. Було з'ясовано, що для отримання міді ремісники використовували методи відновлення руд на основі халькопіриту, халькозину, бориту та азуриту. Присутність залишків рудних мінералів в краплях металу, які утримуються у шлаку, свідчить про те, що руда не повністю пройшла стадію окислення в процесі обпалювання, або ж його зовсім не проводилося. Наявність сірки свідчить про сульфідну природу рудних мінералів, що мали в своєму складі мідь. В деяких випадках збереглися не переплавлені мінерали свинцю (галенит), олова (касерит) та цинку (сфалерит). Дослідники прийшли до висновку, що ольвійські металурги використовували поліметалічні джерела руд північноанатолійського походження.

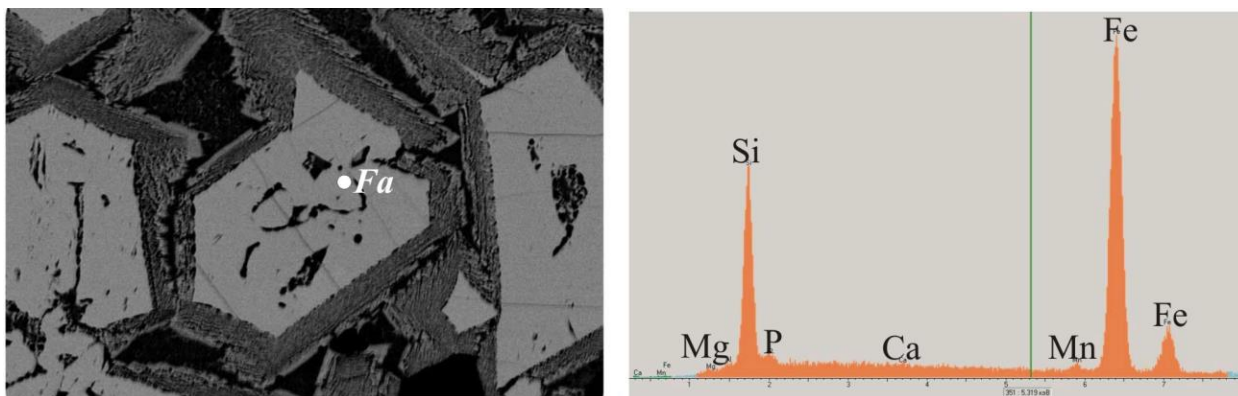


Рис. 152. Результат електронно - зондового мікроаналізу фаяліту з стародавнього металургійного шлаку на сканувальному електронному мікроскопі: а – зображення препарату у відбитих електронах з точкою аналізу фаяліту; б – енергодисперсійний рентгенівський спектр проаналізованої точки. В результаті аналізу з'ясовано, що проаналізована точка має хімічний склад (ваг. %): SiO_2 – 29,77, FeO – 65,1, MnO – 0,87, MgO – 0,8, CaO – 0,09.

4.2. Дослідження матеріалу скляних артефактів

Термін "скло" є загальним для широкого класу матеріалів. Скло це тверда крихка аморфна речовина, отримана в процесі застигання розплаву з різних силікатів з надлишковим вмістом кварцу (SiO_2). Компоненти, які складовими для утворення скляної маси, у процесі виробництва повністю розплавляються. Скло зазвичай отримують з кварцу з додаванням сполук Na, K і Pb для зниження температури плавлення, стабілізуючих реагентів, таких як вапно або окис алюмінію, щоб уникнути розчинності його у воді, а також барвників (солей Cu, Mn, Co) та замутнюючих компонентів (порошків Sn, Sb). Хімічний склад скла визначається складом використовуваної сировини та станом технології її виробництва. Розплавлене скло при охолодженні до моменту перетворення в однорідну тверду речовину поступово збільшує свою в'язкість. Скло при твердінні не кристалізується і не має вираженої температури плавлення. У той час як скляні вироби використовуються без підкладок, термін «емаль» відносять до склоподібних покриттів на підкладці.

Археологічне скло є не однорідним класом матеріалів, що охоплює предмети, зроблені для різного використання, виготовлені в різні періоди та в різних географічних регіонах, з різними інструментами та технікою роботи. Скло, як матеріал історичних артефактів, буває свинцевої, вапняно - лужної та калійно - вапняної природи. Разноманітність складів скляних виробів в першу чергу визначається відносним співвідношенням у їх складі таких з'єднань як Na_2O , K_2O та CaO .

Найпоширенішими методами аналізу скляних артефактів є оптична мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія, рентгенівська флуоресценція, нейтронно - активаційний аналіз, мас-спектрометрія з індуктивно пов'язаною плазмою і спектроскопія Рамана. Скляні вироби можуть успішно ідентифікуватися із застосуванням портативних рентгено – флуоресцентних спектрометрів.

Виробництво скляних виробів знайшло розвиток у Стародавньому Єгипті та Месопотамії близько 5 - 6 тисяч років тому. Імовірно технологія його виробництва зародилася або з розвитку технології отримання кераміки, або при використанні склоподібних шлаків, які утворювалися при виплавці міді або свинцю. Кольорове скло у таких знахідках мають червоний або блакитний колір, рідше зустрічалося безбарвне скло.

Для скляних історичних артефактів вміст основних компонентів зазвичай є достатнім для підтвердження його географічної приналежності. Для скла римського періоду (I – VI століття н. е.) характерний типовий склад 66-72% SiO₂, 16-18% Na₂O та 7-8% CaO. Приблизно з V-го століття до нашої ери до приблизно VIII -го століття н. е. вапняно - натрієве скло, як типове римське скло, вироблялося в середземноморському регіоні з використанням кристалічної соди з високим вмістом карбонату натрію.

Венеціанські скловари, що створювали оптично якісні скляні артефакти, використовували у якості сировини кремнезем високої чистоти у вигляді кристалів кварцу, або кремневої гальки. Різні підтипи венеціанського скла розрізняються незначною варіацією у вмісті хімічних елементів та домішок.

Поглинання світла з певною довжиною хвилі та забарвлення скла в історичних артефактах головним чином зумовлене наявністю іонів, які розчинені в склоподібній силікатній матриці (Fe^{2/3+}, Cu²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Mn^{2/3/5+} тощо). У стародавньому скловарному виробництві майстри намагалися контролювати колір, який визначався наявністю домішок у сировині, головним чином сполук з іонами заліза. Блакитне забарвлення отримували за допомогою введення іонів Co²⁺, зерен лазуриту, єгипетської сині (силікату кальцію і міді), силікату/алюмінату кобальту тощо. Зелене забарвлення отримували добавками сполук з іонами Cu²⁺ або з фазами на основі хрому чи нікелю.

З часом забарвлення скла стали досягати шляхом добавок нерозчинних у скломасі пігментів, забарвлююча дія яких була значно вищою, ніж при використанні іонних сполук. Антимонати використовувалися в Месопотамії для затемнення скла вже в дуже ранні часи. Каситерит вперше був використаний наприкінці римського періоду як засіб для помутніння скла, а потім став широко застосовуватися ісламськими майстрами. Біле помутніння скла могли досягати за допомогою принаймні десяти різних процесів, таких як введення зерен кварцу, каситериту, рутилу, циркону, арсенату свинцю й кальцію, фосфату кальцію, кальциту, флюориту. Стійкі червоні барвники у скляній матриці досягали добавками мінералів гематиту та герциніту, наночастинок міді та золота. Ступінь дисперсійності та розмір зерна гематиту визначав зміну кольору скла від яскраво-червоного до оранжевого.

Перші скляні намистини виготовляли шляхом намотування ниткоподібної скляної маси на металевий стрижень. Удосконалення

технології плавлення скла та розуміння його в'язкісних властивостей дозволило розробити технологію виробництва скляних трубок, що призвело до створення бісеру різноманітних розмірів і форм.

Технологія істотно залежить від конкретного періоду виготовлення скла та географічного розташування склоробних підприємств. Результати хімічного аналізу уламків скла, здобутих при археологічних розкопках, можуть бути корисними при дослідженні технології виробництва скла та шляхів його переміщення при торгівлі у різні історичні періоди. Морфологія скляного предмета може бути критерієм для датування та пошуку джерел сировини. Основними цілями аналізу є визначення основних складових скла, визначення походження скляної сировини, ступінь переробки склобою, виявлення можливих зв'язків між археологічною типологією та хімічним складом скла. У більшості випадків для ідентифікування скляних виробів достатньо застосування портативних рентгенофлуоресцентних спектрометрів. Хімічний склад стародавніх скляних артефактів відіграє важливу роль щодо їх походження (дати і місця первинного виробництва), оскільки виходячи з хімічного складу можна виявити відмінності в сировині. На сьогоднішній день опубліковано дані про хімічний склад великої кількості стародавніх скляних артефактів, знайдених у всьому світі. Використовуючи такі дані як орієнтовні, можна виконувати науково обґрунтоване визначення походження скляних артефактів. У випадку рентгенофлуоресцентного дослідження виробів, які було виготовлено з вапняно - натрієвого скла, вміст Na_2O на поверхні виробу може бути значно знижений, оскільки натрій може з часом видалятися з поверхневих шарів скла під дією навколишнього середовища.

Ідентифікацію типу скла (калійне, на основі свинцю, з високим вмістом вапна та низьким вмістом лугу, натрієве та вапняно - натрієве скло) також можливо проводити за допомогою раманівської спектроскопії, яка є відносно недорогим і швидким методом отримання інформації. Велика перевага цього методу полягає в тому, що не вимагається спеціального відбору або підготовки проби.

Проведення першого етапу дослідження штучно пофарбованих скляних виробів рекомендується розпочинати з поглибленого вивчення фаз, які використано для забарвлення і помутніння. Глибоко забарвлене скло містить неоднорідні мікроструктури та мікротекстури. Визначення характеристик фаз забарвлення та непрозорості проводиться перед оцінкою об'ємного складу матриці склоподібного

тіла, щоб дозволяє уникнути непорозумінь під час обробки та інтерпретації даних.

Сканувальна електронна мікроскопія у поєднанні з енергодисперсійною мікроспектрометрією дає можливість вивчати у склі вторинні фази, які свідчать про сировину та технологію виробництва. Електронномікроскопічні зображення у розсіяних електронах дають цінну інформацію при дослідженні неоднорідності скла з включеннями мікро/нанокристалічної фази.

Макроскопічні та мікроскопічні оптичні спостереження можуть дати відповідь щодо техніки виготовлення та використання артефактів. Наприклад, бульбашки та смуги на поверхні тягнутих намистин витягнуті, а на намотаних - круглі. При дослідженні кінців намистини може виявити сліди руйнування, що свідчить про їх використання в намистах або браслетах.

Скло, як некристалічний матеріал, зазвичай не надає корисної інформації при дослідженні тонких зрізів в плоскополяризованому світлі. Якісно виготовлене скло та вироби з нього повністю складаються з ізотропної склофази, що характеризується аморфною однорідною структурою. Однак дослідження у поляризованому світлі дозволяють виявляти у складі скла кристалічні замутивачі, такі як антимонати (солі сурмяної кислоти), а також такі пігменти, як куприт (рис.153). Оптична мікроскопія часом може бути корисним доповненням до рентгенівської дифракційної спектроскопії та електронної мікроскопії для вивчення включень, які відображають історію виробництва, однорідність і стабільність будови скла.

Природне скло чорного чи темно-сірого кольору, яке утворилося в результаті швидкого затвердіння вулканічної лави, має назву обсидіан. Його твердість за шкалою Мооса в середньому дорівнює 6. Завдяки аморфній будові обсидіан має здатність утворювати при ударі тонкі сколи з гострими ріжучими краями.

На багатьох стоянках кам'яного віку, розташованих у районах активного вулканізму часто виявляються артефакти, виготовлені з обсидіана. Починаючи з епохи палеоліту, обсидіан був найбільш затребуваним матеріалом для колючих і ріжучих знарядь праці первісної людини – скребків, ножів, наконечників стріл і списів. Пізніше обсидіан стали використовувати для виготовлення прикрас, ритуальних фігурок, амулетів і навіть кам'яних дзеркал.

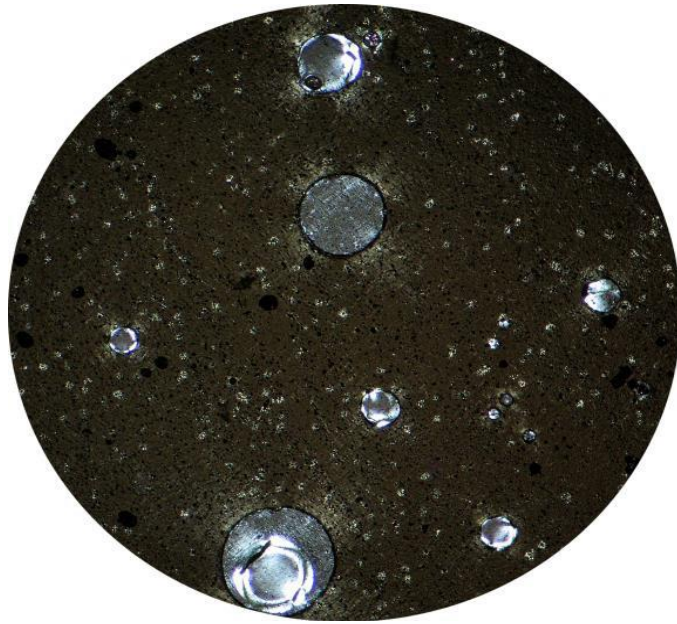


Рис. 153. Зображення мікроструктури природного обсидіану під поляризаційним мікроскопом. При включеному фільтрі - аналізаторі склофаза виглядає як чорна ізотропна основа, натомість поодинокі кристалічні зерна мають світле інтерференційне забарвлення.



Рис. 154. Зовнішній вигляд шматка необробленого обсидіану

Скло з одного потоку вулканічної лави за складом та будовою є досить однорідним. В той же час хімічний склад знайдених обсидіанових знарядь часто є дуже різним. Зіставлення хімічного

складу історичного артефакту та віддаленого родовища обсидіану дозволяє з'ясувати міграційні шляхи та способи обміну сировиною, оцінити територіальні масштаби та періоди доісторичних подій. Для отримання високоякісної обсидіанової сировини люди у стародавні часи докладали значних зусиль. Вони ходили за обсидіаном на великі відстані, які часто набагато перевищували величину денного пішого переходу (близько 40–50 км); також мали місце обмін та примітивна торгівля. Дальність цих міграцій постійно зростала, досягнувши в неоліті тисячі і більше кілометрів. Розкопки, що проводилися на території Сирії виявили велику кількість предметів із вулканічного скла віком близько 4200 років. Археологами було встановлено, що камінь для їх виготовлення завозили з родовищ Туреччини, тому навіть приблизне визначення місця походження дозволяло встановити картину стародавніх торговельних шляхів.



Рис.151. Обсидіановий наконечник списа в експозиції Музею обсидіана в провінції Нагано (Японія)



Рис. 150. Археологічна колекція скребків, які виготовлено з обсидіана

В даний час для встановлення походження артефактів з обсидіана використовується вивчення його хімічного складу, в основному за вмістом елементів-домішок. Їхня кількість в обсидіані вкрай невелика – близько 10–300 грамів на тонну, але встановлення поєднання цих елементів, як правило, дозволяє отримати конкретне джерело сировини. Найбільш поширеними методами високоточного аналізу хімічного складу обсидіану є нейтронно - активаційний аналіз та мас-спектрометрія з індуктивно-пов'язаною плазмою.

Питання для самоперевірки та контролю знань

1. В чому полягає суть виготовлення керамічних виробів?
2. Дайте характеристику основним видам кераміки.
3. Які види сировинних матеріалів входять до складу формувальної маси для виготовлення керамічних виробів?
4. Опишіть технологію виготовлення тонких зрізів керамічних матеріалів для проведення петрографічних досліджень
5. Які складові кераміки виявляються при дослідженні у поляризованому світлі?
6. Яким чином визначають значення температури відпалювання археологічних керамічних виробів?
7. Яку інформацію можуть надати проведення рентгенівських дифракційних методів керамічних матеріалів?
8. Дайте характеристику склу. Які речовини використовували для виробництва археологічних скляних виробів?
9. Які методи, застосовують для дослідження археологічних скляних артефактів?
10. Опишіть причини широкого використання обсидіанових знарядь праці первісними людьми.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Антонюк, В.С. Методи та засоби мікроскопії / В.С. Антонюк, Г.С. Тимчик, Ю.Ю. Бондаренко. – К.: НТУУ "КПІ", 2013. – 336 с.
2. Архіпова, Т. Ф. Прикладне матеріалознавство: навчальний посібник / Т. Ф. Архіпова, А. Ю. Осадчук. – Вінниця : ВНТУ, 2013. – 60 с.
3. Беліков К.М., Юрченко О.І. Рентгенофлуоресцентний аналіз / Навчальний посібник // Харків. - Харківський національний університет ім. В.Н. КАРАЗІНА, 2012, с.52.
4. Бойко-Гагарін А.С. Монети Центральної та Східної Європи XIV-XVII ст.: процеси виготовлення та фальшування: дис. ... кан. істор. наук: 07.00.06. Кіровоград, 2014. 227 с.
5. Воєвода В.М., Меленевський Д.О., Держипольський А.Г. Використання портативних раманівських спектрометрів для експрес контролю виробничих процесів та аналізу в польових умовах / Наука та інновації. 2014. Т. 10. № 2. С. 79 - 82.
6. Завьялов В.І., Терехова Н.М. Ще раз про залізообробне виробництво на кам'янському городищі / Археологія, 2017, № 3 с. 120-127.
7. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені І. Франка, 2008. – 362 с.
8. Либби У.Ф. Углерод-14 - ядерный хронометр археологии / Курьер ЮНЕСКО, 1968, N.7 (N.139), с.24-25.
9. Казіміров В. П. Рентгенографія кристалічних матеріалів : навч. посіб. / В. П. Казіміров, Е. Б. Русанов. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2016. – 287 с.
10. Клочко В.И., Козыменко А.В. Древний металл Украины. - К., 2017. - 368 с.
11. Комар О. В. Досвід використання радіокарбонного методу для датування ранньослов'янських пам'яток України (1970—1987 рр.) Археологія і давня історія України, 2019, вип. 1 (30) С.254-267.
12. Кульська О.А. Хіміко-технологічне вивчення кераміки з Ольвії // АП УРСР. – 1958. – Т. 10. – С. 77-91.
13. Масленко С.Н., Величко В.В., Великонська Н.М., Перескока В.В. Аналітична хімія і методи аналізу: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2011. –162 с.

14. Мельничук Д.О. М 48 Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики: навчальний посібник для підготовки студентів вищих навчальних закладів / Д.О. Мельничук, С.Д. Мельничук, В.М. Войціцький та ін.: за ред. акад. Д.О. Мельничука. – К.: ЦП «Компринт», 2016. – 289 с.

15. Митрохин О.В. Петрографія технічного каміння: навчальний посібник / О.В.Митрохин. К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2018. 110 с.

16. Нікітенко І.С. Петрографічне дослідження матеріалу кам'яної сокири з поховання бронзового віку на Криворіжжі // Геолого-мінералогічний вісник Криворізького технічного університету. – 2006. – №1. – С. 76-79.

17. Нікітенко І.С., Д.Д. Йолшин Результати мінералого-петрографічного дослідження будівельного каміння з фундаментів Десятинної церкви у Києві // Коштовне та декоративне каміння. – 2009. – №6. – С. 22-27.

18. Орлик В. До питання ідентифікації монет Банату Северин із зображенням чоловічої фігури та хреста у щиті під короною. Український нумізматичний щорічник. 2018, 2, 81-93

19. Практикум з аналітичної хімії. Інструментальні методи аналізу. [для студ. вищ. навч. закл.] / Студеняк Я.І., Воронич О.Г., Сухарева О.Ю., Фершал М.В., Базель Я.Р - Ужгород, 2014.- 129 с.

20. Прокопович, Ігор Валентинович Металознавство : навчальний посібник / І. В. Прокопович. - Одеса : Екологія, 2020. - 308 с.

21. Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві: навч.-метод. посіб.: [для вищ. навч. закл.] / С. І. Мудрий, Ю. О. Кулик, А.С. Якимович. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2017. с.114

22. Сошніков А. О. Критика достовірності археологічного датування артефактів культури - Українські культурологічні студії 2(7)/2020, с. 61-64.

23. Холявко В. В. Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів [текст]: навчальний посібник для студентів галузі знань 13 – Механічна інженерія спеціальності 132 – Матеріалознавство денної та заочної форм навчання / В. В. Холявко, І. А. Владимирський, О. О. Жабинська. – Київ: Центр учбової літератури, 2016. – 156 с.

24. Хричиков В.Е., Меняйло О.В. Ливарне виробництво чорних і кольорових металів: Навч. посібник. – Видання друге, доопрацьоване. - Дніпропетровськ: НМетАУ, 2015. – 89с.

25. Anabitarte F. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges / Anabitarte F., Cobo A., Lopez-Higuera J.M. // *ISRN Spectroscopy*, 2012, Vol.1, 12 p.
26. Anglos D. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Art and Archaeology // *Applied Spectroscopy*, 2001, Vol. 55, N. 6, pp.186-205.
27. Boscher L.C. Reconstructing the Arsenical Copper Production Process in Early Bronze Age Southwest Asia / Thesis submitted to University College London. For the degree of Doctor of Philosophy (PhD) // UCL, Qatar, 2016, p.371.
28. Bronk R.C. Radiocarbon dating: revolutions in understanding // *Archaeometry*, № 2 (50), 2008, p. 249–275.
29. Garbacz-Klempka A. Metallographic and corrosion research of copper from archaeological sites // Garbacz-Klempka A., Rządkosz S., Klempka, Ossowski W. // *METALURGIJA*, 2015, vol.54, p. 217-220.
30. Glascock M.D., Speakman R. J., Popelka-Filcoff R. S. Archaeological chemistry : analytical techniques and archaeological interpretation // ACS "Sponsored by the ACS Divisions of Nuclear Chemistry and Technology and the History of Chemistry"- Washington, D.C. : American Chemical Society, - 2007, p.581.
31. Haider A. F. M. Y., Lubna R. S., ABEDIN K. M. Elemental Analyses and Determination of Lead Content in Kohl (Stone) by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Article // *Applied Spectroscopy*, 2012, Vol. 66, N. 4, 2012, pp.420 – 425.
32. Hrnjić M. Non-destructive identification of surface enrichment and trace element fractionation in ancient silver coins // Hrnjića M., Adrian G., Bircha Th., Barfoda G. H., Soren Sindbaka M., Leshera Ch. Ed. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2020, Vol. 478, pp.11–20.
33. Khan, Z. H., Ullah, M. H., Rahman, B., Talukder, A. I., Wahadoszamen, M., Abedin, K. M., & Haider, A. F. M. Y. (2022). Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Trace Element Detection: A Review/ Khan, Z. H., Ullah, M. H., Rahman, B., Talukder, A. I., Wahadoszamen, M., Abedin, K. M., & Haider, A. F. M. Y. // *Journal of Spectroscopy*, 2022.
34. Kienlin T. L. Aspects of Metalworking and Society from the Black Sea to the Baltic Sea from the Fifth to the Second Millennium BC. In: B. W. Roberts/C. P. Thornton (eds.), *Archaeometallurgy in Global Perspective*. New York: Springer 2014, pp.447-472.

35.Koleinia F. Efficiency of neutron tomography in visualizing the internal structure of metal artefacts from Mapungubwe museum collection with the aim of conservation / Koleinia F, Beerb F., SchoemancM.H. A., Pikirayi I., Chirikurd S., Nothnagele G., Radebe J. M.// Journal of Cultural Heritage, 2012, Vol.13, 246–253.

36.Liritzis I. Archaeometry: an overview Liritzis I., Laskaris N., Vafiadou A., Karapanagiotis I., Volonakis P.,Papageorgopoulou C., Bratitsi M.// Scientific culture, Vol. 6, No.1, 2020, pp. 49-98.

37.Mantler M., Schreiner M. X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology// X-ray Spectrometry, 2000, Vol. 29, pp. 3–17.

38.Mei J., Chen K. Scientific examination of Shang-Dynasty Bronzes from Hanzhong, Shaanxi Province, China //Journal of Archaeological Science, 2009, Vol.36, pp. 1881–1891.

39.Mödlinger M., Kuijpers M., Braekmans D., Berger D. Quantitative comparisons of the color of CuAs, CuSn, CuNi, and CuSb alloys Journal of Archaeological Science, Vol. 88, 2017, pp. 14-23

40.Nagler S. E. Bower Time-of-Flight Neutron Diffraction (TOF-ND) Analyses of the Composition and Minting of Ancient Judaeon “Biblical” Coins/ Nagler S. E., Stoica A. D., Stoica G. M., An K., Rios O., Hendin D. B. // Journal of Analytical Methods in Chemistry Vol. 2019, pp.1-18. Див.:

41.Santacreu D. A. Materiality, Techniques and Society in the Pottery Production: The Technological Study of Archaeological Ceramics Through Paste Analysis // De Gruyter Open Ltd, Warsaw/Berlin, 2014, p.324.

42.Norgaard H. W. Portable XRF on Prehistoric Bronze Artefacts: Limitations and Use for the Detection of Bronze Age Metal Workshops // Open Archaeology, 2017, Vol. 3, h. 101–122.

43.Orfanou V., Rehren Th. A (not so) dangerous method: pXRF vs. EPMA-WDS analyses of copper-based artefacts // Archaeol Anthropol Sci, 2015, Vol. 7, pp.387–397.

44.Orlyk V. False Coins of the Teutonic Order State in Prussia in the currency of South-Rus Lands of the Lithuanian Grand Duchy. Pieniadz i systemy monetarne wspolne dziedzictwo Europy. Studia i materialy - Augustow – Warszawa, 2012. S.112-115.

45.Orlyk W. Falszywy dukat lenny z 1588 roku odkryty na Ukrainie / W. Orlyk: Przegląd Numizmatyczny. - NR 3 (86). - Gdansk, 2014. - S. 48.

46.Orlyk V. A Coin Hoard of Pre-Reform Shillings of the Grand Master Michael Küchmeister von Sternberg Found in Chernihivschyna. Acta Archaeologica Lodziensia, 2016, 62, pp.93-97.

47.Orlyk V. Coins in Byzantine Style with the Latin Letters R-E-X. The Numismatic Chronicle, 2021, 181, pp.233-246.

48.Oudbashi O., Shekofteh A/ Chemical and microstructural analysis of some Achaemenian silver alloy artefacts from Hamedan, western Iran Periodico// di Mineralogia, 2015, 84, 3A (Special Issue), pp. 419-434.

49.Papliaka Z. E. A multi-technique approach, based on mobile/portable laser instruments, for the in situ pigment characterization of stone sculptures on the island of crete dating from venetian and ottoman period/ Papliaka Z. E., 42.Philippidis A., Siozos P., Vakondiou M., Melessanaki K., Anglos D.// Heritage Science, 2016, vol. 4, pp. 1–18.

50.Pina C. M., López-Acevedo V. Quasicrystals and Other Aperiodic Structures in Mineralogy // Crystals, 2016, Vol. 6, p.16.

51.Pollard A.M. Analytical Chemistry in archeology/ Pollard A. M., Batt C. M., Stern B., Young S. M. M. // Research Laboratory for Archaeology and the History of Art, University of Oxford, UK, 2007, p.420.

52.Pourzarghan V., Sarhadi-Dadian H., Bagheri M. Studying the Pathology and Corrosion of Two Iron Bayonet Belonging to the Persian

53.Gulf Anthropology Museum Iran // Journal of Anthropology and Archaeology, 2017, Vol. 5, No. 1, pp. 39-46.

54.Qingbiao Tan, Chao Deng, Yong Mao, Guo He Evolution of primary phases and high-temperature compressive behaviors of as-cast AuSn₂₀ alloys prepared by different solidification pathways //Gold Bull, 2011, vol. 44: p.27–35.

55.Rai S.S. Elemental composition and microstructure analysis of archaeological copper from Central Ganga Valley, India// Current science, Vol. 120, N. 12, 2021. pp.1894- 1904.

56.Reedy C. L. Thin-Section Petrography in Studies of Cultural Materials// JAIC, 33, 1994, pp.115-129. Див.: <https://www.jstor.org/stable/3179421>

50.Scott D. A. Metallography and microstructure of ancient and historic metals // The Getty Conservation Institute, 1991, p.185.

57.Scott D. A., Podany J., Considine B.B. Ancient & Historic Metals Conservation and Scientific Research // The Getty Conservation Institute, 2007, Electronic Edition, p.317.

58.Shackley M. S. X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology // Springer ,New York, Dordrecht Heildelberg, Department of Anthropology Geoarchaeological XRF Laboratory University of California, p.247.

59.Simsek G/ Portable X-ray Fluorescence (p-XRF) Uncertainty Estimation for Glazed Ceramic Analysis: Case of Iznik Tiles / Demirsar B., Kaya S., Arli H., Colomban P. // Heritage, 2020, 3, pp.1302–1329.

60.Stoner W. D. , Shaulis B. J. Chemical Mapping to Evaluate Post-Depositional Diagenesis among the Earliest Ceramics in the Teotihuacan Valley, Mexico // Minerals, 2021, Vol.11(4), pp. 2 – 28.

61.Wayman M.L. Metallography of Archaeological Alloys/ ASM Handbook// 2004, Vol. 9: ASM International Metallography and Microstructures. G.F. Vander Voort, p. 468 – 477.

62.Xanthopoulou V. Microstructure Analysis for Characterization and Provenance of Ceramic Artifacts from Late Helladic Kastrouli Settlement, Delphi (Central Greece) // Xanthopoulou V., Iliopoulos I. // Geosciences , 2021, Vol.11(1), p.36.

63.Zipperian D. C. Metallographic handbook // PACE Technologies, USA , 2011, p.344.