

Лазерный микроанализ образцов, покрытых ржавчиной, патиной и окалиной

К. Ф. Ермалицкая¹, Е. С. Воропай¹, Д. С. Тарасов²

¹Белорусский государственный университет, Минск,

e-mail: ermalitskaia@gmail.com

²Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск

Разработаны аналитические методики элементного анализа образцов, чья поверхность покрыта значительным слоем ржавчины, окалины и патины, методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии. Выявлено существенное влияние вышеотмеченных соединений на результаты количественного анализа, разработан метод определения толщины патины и окалины на артефактах, обнаруженных в ходе археологических раскопок курганов на территории Беларуси, с использованием лазерного спектрометра ЛАЭМС и микроинтерферометра Линника МИИ-4. Проведен микроанализ артефактов методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии.

Ключевые слова: лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, одноимпульсная и двухимпульсная лазерная абляция, элементный анализ артефактов.

Введение

Лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия является одним из наиболее распространенных методов элементного исследования образцов из металлов и многокомпонентных сплавов. Среди основных преимуществ данного метода обычно указывается минимальная степень деструкции поверхности и возможность проведения анализа без предварительной химической и механической подготовки поверхности. Последнее в большинстве случаев означает, что программное обеспечение лазерных атомно-эмиссионных спектрометров позволяет включить в процесс измерения так называемые предимпульсы или импульсы обжига, во время действия которых происходит лазерная абляция загрязненной поверхности, однако спектры при этом не регистрируются [1–3].

Количество предимпульсов обычно определяется эмпирически, причем в большинстве научных статей, посвященных исследованию артефактов или сильно загрязнённых образцов, авторы обычно не уделяют этому вопросу достаточно внимания. Однако, необходимо учитывать, что несмотря на значительную плотность мощности лазерного излучения (10^{12} – 10^{13} Вт/см²) процесс лазерной абляции патины, окалины и ржавчины будет отличаться от абляции чистых металлов и сплавов, что приведет к искажению аналитического сигнала, и, как следствию, увеличению погрешности количественного анализа.

В работе предложен метод элементного лазерного эмиссионного анализа артефактов и предметов искусства, покрытых патиной, ржавчиной и окалиной, позволяющий как определить толщину этих соединений на поверхности образца, так провести послойный качественный и количественный анализ объектов

1. Лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр ЛАЭМС

Исследования патины, окалины и ржавчины артефактов и предметов искусства проводились на лазерном двухимпульсном атомно-эмиссионном спектрометре ЛАЭМС (производства кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ). Основные параметры ЛАЭМС:

- Источник возбуждения плазмы – двухимпульсный Nd:YAG-лазер с диодной накачкой, с частотой повторения импульсов $f_{\text{л}} = 10$ Гц и длиной волны $\lambda = 1064$ нм.

- Длительность импульсов $\tau_l \approx 10$ нс.
- Межимпульсный интервал $\Delta t = 0 \div 100$ мкс (шаг 1 мкс).
- Диапазон анализируемых длин волн $\Delta \lambda = 260\text{--}760$ нм.
- Энергия лазерного импульса $E_{имп} = 10 \div 100$ мДж.

Специализированное программное обеспечение спектрометра ЛАЭМС позволяет задавать следующие параметры:

- Режим одиночных (временной сдвиг между импульсами 0 мкс, т. е. оба импульса воздействуют на поверхность образца одновременно) и сдвоенных лазерных импульсов (временной интервал между импульсами может изменяться в пределах от 1 до 100 мкс с шагом 1 мкс). Следует отметить, что при использовании ЛАЭМС переход от одиночных к сдвоенным лазерным импульсам происходит без изменения суммарной энергии и мощности излучения.

- Количество импульсов в точку, при этом можно дополнительно задавать количество импульсов преобжига – импульсов, которые воздействуют на поверхность перед основными, но спектр от них не регистрируется. Использование импульсов преобжига необходимо при исследовании образцов, поверхность которых покрыта видимыми загрязнениями, окислами, ржавчиной, патиной.

- Энергию сдвоенных лазерных импульсов и частоту их следования.

- Программное обеспечение позволяет перемещать предметный столик с закрепленным образцом в двух плоскостях (вверх-вниз, влево-вправо). Режим «микроскоп» в совокупности со светодиодной подсветкой и прицельным лазером позволяет точно определить метод воздействия лазерного излучения на образец, что является необходимым при исследовании готовых промышленных изделий, предметов искусства и артефактов, ювелирных изделий, образцов, размеры которых не превышают нескольких мм.

Экспериментально были определены оптимальные параметры лазерного излучения, обеспечивающие максимальную интенсивность спектральных линий элементов и высокую воспроизводимость результатов измерений: энергия лазерных импульсов – 50 мДж; величина временного интервала между сдвоенными лазерными импульсами – 10 мкс.

2. Исследования деструкции металлов излучением одиночных и сдвоенных лазерных импульсов

Объектами исследования являлись образцы меди, покрытые визуально значительным слоем патины; латуни, покрытые окалиной (предположительно, побывавшие в пожаре) и железа покрытые ржавчиной. На первом этапе был проведен послойный качественный элементный анализ образцов на спектрометре ЛАЭМС – регистрировались спектры от каждого сдвоенного лазерного импульса и сравнивалась динамика интенсивности спектральных линий. Переход от окалины, патины и ржавчины к незагрязненному металлу во всех случаях приводил к значительному увеличению относительной интенсивности спектральных линий, при дальнейшей абляции аналитический сигнал практически не изменялся [4, 5].

На втором этапе исследования проводилась двухимпульсная лазерная абляция образцов, причем количество импульсов в точку в каждом случае соответствовало абляции исключительно патины (10 импульсов), окалины (14 импульсов) и ржавчины (22 импульсов), и не затрагивало незагрязнённый металл. Размеры образовавшихся в результате абляции кратеров были измерены с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4. Аналогично были измерены и кратеры, которые образуются на предварительно очищенных поверхностях меди, железа и латуни. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Табл. 1. Деструкция поверхности металлов сдвоенными лазерными импульсами

Образец	Медь	Латунь	Железо
Толщина слоя металла, испаряемого 1 сдвоенным лазерным импульсом, мкм	3	3	2
Соединение на поверхности образца	пatina	окалина	ржавчина
Количество лазерных импульсов, за которых была проведена полная абляция образца	10	14	22
Толщина слоя соединения на поверхности образца, мкм	26	36	38
Толщина испаряемого слоя соединения за 1 сдвоенный лазерный импульс, мкм	2,4	2,6	1,9

Несомненно, в каждом конкретном случае толщина рассмотренных соединений на поверхности образца может отличаться, однако полученные данные позволяют ориентировочно оценивать необходимое количество импульсов преобжига.

На основании проведенных исследований были разработаны методики количественного анализа артефактов, датированных 3–4 в.н.э., найденных во время раскопок на территории поселения ур. Доматово около Турова. На поверхности образцов визуально заметен значительный слой патины, а на образцах из погребальных костров – окалина. Разработанная методика позволила определить толщину соединений на всех образцах – 35–50 мкм, окалина – 40–52 мкм. Учитывая слой соединений на поверхности, количество импульсов преобжига при проведении количественного анализа артефактов было 25.

Точное определение толщины патины с помощью двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии позволяет сделать вывод о среде, в которой длительное время находилась старинная монета – сухое место, торфяные болотные почвы, глины и т. д. Полученные результаты концентраций основных элементов в дальнейшем использовались сотрудниками Института Истории НАН Беларуси, исторического музея Беларуси, музея исторического факультета БГУ для уточнения и установления временных границ происхождения артефактов.

Фотография деструкции поверхности образцов, найденных во время раскопок на территории поселения ур. Доматово около Турова и датированной около VIII-X в., при проведении послойного элементного анализа с помощью спектрометра ЛАЭМС приведена на рис. 1.



Рис. 1. – Фотография деструкции поверхности образцов, найденных во время раскопок на территории поселения ур. Доматово около Турова и датированной около VIII-X в., при проведении послойного элементного анализа с помощью спектрометра ЛАЭМС.

Экспериментально было определено, что толщина патины для образца «пуговица на ножке» составила 32 мкм, для «рамка от пряжки» – 48 мкм.

Заключение

Лазерная двухимпульсная эмиссионная спектроскопия является предпочтительным методом анализа металлических образцов, покрытых патиной, окалиной, ржавчиной, т.к. позволяет не только очистить поверхность непосредственно в процессе исследования, но также и оценить толщину слоя данных соединений. Было обнаружено, что при лазерной абляции окалины и патины, толщина испаряемого слоя значительно ниже, чем при воздействии на очищенную поверхность металлов, что вызвано тугоплавкостью данных соединений. Процесс лазерной абляции ржавчины носит более сложный характер, т.к. гидратированный оксид железа и метагидроксид железа являются пористыми материалами, кроме того, необходимо принимать во внимание то обстоятельство, что толщина ржавчины даже в локализованных рядом областях поверхности может отличаться.

Литература

1. Alberghina M.F. Barraco R., Brai M., Schillaci T., Tranchina L. Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes. *Spectrochim. Acta, Part B*. 2011. V. 66 P. 129–137.
2. Rautray T.R. [et al] Analysis of ancient Indian silver punch-marked coins by external PIXE. *Appl. Radiation and Isotopes*. 2011. Vol. 69, Is. 10. P. 1385–1389.
3. Pitarch A. [et al] Analysis of Catalonian silver coins from the Spanish War of Independence period (1808–1814) by Energy Dispersive X-ray Fluorescence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2011. Vol. 269, Is. 3. P. 308–312.
4. Analysis of Roman Silver Coins, Augustus to Nero (27 BC - AD 69). Matthew Ponting, Kevin Butcher, 2005.
5. Ермалицкая К. Ф., Воропай Е. С., Зажогин А. П. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектрометрия бронзовых сплавов и покрытий. *Журн. прикл. спектр.* 2010. Т. 77, № 2. С. 165–172.
6. Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф., Сидорович В.М., Плавинский А.Н. Элементный анализ серебряных монет методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии. *Вестник БГУ*. 2013. № 1. С. 11–17.

Laser microanalysis of samples covered by patina, scale, rust

K.F. Ermalitskaia¹, E.S. Voropay¹, D.S. Tarasov²

¹*Belarusian State University, Minsk,*

²*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Minsk, e-mail: ermalitskaia@gmail.com*

Analytical method for elemental analysis using double pulse LIBS of samples, which surface was covered by thick layer of rust, scale and patina. These compounds were found to influence on the results of quantitative analysis; a new method for determination the thickness of patina, scale and rust on ancient artefacts found during archeological excavations of burial mounds on the territory of Belarus using double pulse laser spectrometer LAEMS and microinterferometer МИ4. The analysis of ancient copper and bronze artefacts was performed using double pulse LIBS.

Keywords: laser induced breakdown spectroscopy, LIBS, single and double pulse laser ablation, elemental analysis of artefacts.