

УДК 543.426

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ПРИ ЭКСПЕРТИЗЕ И АТРИБУЦИИ ИНДО-ПЕРСИДСКОГО БУЛАТНОГО ОРУЖИЯ XVII ВЕКА

¹Б.Д. Калинин, ²И.Н. Таганов

¹Санкт-Петербургский государственный университет
198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр. 26
kalinin_boris@mail.ru

²Русское Географическое общество
190000, г. Санкт-Петербург, пер. Гривцова, 10

Поступила в редакцию 09 июня 2009 г.

В статье приводятся результаты анализа химического состава булатных клинков, проведенного с использованием сканирующего кристалл-дифракционного вакуумного рентгеновского спектрометра. При атрибуции индо-персидского булатного оружия XVII века рекомендуется учитывать, что все исследованные до сих пор образцы булата содержат значительно больше углерода ($1,5 \pm 0,25$ мас. %) по сравнению с синхронными по эпохе оружейными сталями и в 5-10 раз больше фосфора ($0,11 \pm 0,05$ мас. %) по сравнению с современными сталями, имея тенденцию возрастать на величину порядка $0,0075$ мас. % с увеличением концентрации углерода на каждые $0,1$ мас. %.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, материалы культурного наследия, индо-персидское булатное оружие, экспертиза и атрибуция, государственные стандартные образцы, рентгеновский спектрометр, углерод и фосфор в сталях.

Калинин Борис Дмитриевич – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Санкт-Петербургского государственного университета.

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано 155 печатных работ, в том числе монография, 5 изобретений и патентов.

Таганов Игорь Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, научный консультант Русского Географического общества.

Область научных интересов: теоретическая физика, металлофизика.

Опубликовано свыше 200 печатных работ, в том числе 8 монографий, 15 авторских свидетельств и патентов.

Введение

Методы аналитической химии широко применяются в исследовании материалов культурного наследия. Потенциальные возможности метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и многочисленные публикации исследователей, подробный обзор которых приведен в работах А.Г. Ревенко, В.А. Ревенко [1, 2], позволили этому методу стать в число востребованных при исследовании этих объектов. Применению методов рентгеновского анализа в изучении материалов культурного наследия посвящен специальный выпуск международного журнала «X-Ray Spectrometry» [3]. В отечественных аналитических журналах в последнее время можно привести две публикации, посвященные этому

вопросу [4, 5]. В предлагаемой работе приведены результаты исследований методом рентгенофлуоресцентного анализа индо-персидского булатного оружия XVII века.

Историческая справка

Слово «булат» (от персидского «пулад» и арабского «аль-фулад» – оружейная сталь), как и слово «алмаз» вошло в русский язык в конце XV века после возвращения из Индии русского путешественника Афанасия Никитина. До этого узорчатые стали на Руси называли «красным укладом». В Европе и США булат принято называть «вутц-сталью» (Wootz Steel) или «настоящей дамасской сталью» (Genuine Damascus Steel).

Современное представление о булате сформировалось на основе изучения индо-персидского оружия эпохи персидской династии Сефевидов (1502-1722). Расцвет искусства булата в Индии и Персии пришелся на годы правления шаха Аббаса I (1587-1629) и шаха Сафи (1629-1642). К этому короткому периоду относится более 60 % всех музейных булатных клинков. В это время столицей Персии был Исфахан, и почти 70 % подписанных персидских булатных клинков носят имена столичных мастеров. Еще одним значительным центром производства дорогого булатного оружия был город Шираз, мастера которого оставили свои имена почти на 20 % подписанных булатных клинков, хранящихся в музейных собраниях Ирана. Большинство образцов булатного оружия из северо-западной Индии, в которой с XIV столетия формировалась своеобразная индо-персидская культура, изготовлено по той же самой персидской технологии, что дает повод использовать термин «индо-персидский» булат. Прекращение производства индо-персидского булата обычно связывают с походами Надир-шаха (1737-1747), который, подавляя многочисленные восстания, систематически разрушал металлургические и оружейные центры Хорасана и северо-западной Индии.

Исследования дамасской стали и булатов

Исследование старых технологий дамасской стали и булата является не только важным разделом истории металлургии, но и на протяжении нескольких веков служит эффективным стимулом для развития процессов металлообработки. В конце 18 века шведский металлург Свен Ринман, разрабатывая способы травления дамасских клинков, впервые выделил углерод из стали; во второй половине 19 столетия, исследуя технологию персидского булата, Морис Бреан во Франции и П.П. Аносов в России приготовили первые легированные стали. Металлографическое исследование булата Д.К. Черновым, страстным собирателем булатных

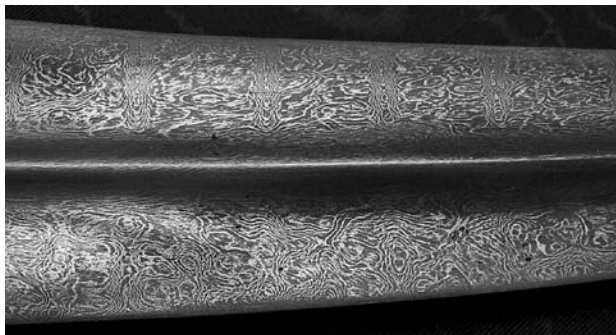


Рис. 1. Типичный «персидский» узор булатного клинка XVII столетия

клинков, послужило стимулом для его открытия кристаллической структуры стального слитка.

Издавна самой главной, определяющей характеристикой булата считался его особый узор. Например, известный русский металлург П.П. Аносов так определял булат [6]: «Булатом называется сталь, имеющая узорчатую поверхность; на некоторых булатах узор виден непосредственно после полировки, на других – не прежде, как поверхность его подвергнется действию какой-либо слабой кислоты (вытравке)... азиатцы полагают: чем крупнее, явственнее узор, тем выше достоинство металла». На Востоке традиционно также именно по узору, в первую очередь, и судили о качестве булата, определяя цену клинка.

Самым распространенным узором булатного оружия в музейных собраниях является «сетчатый», или, как его часто называют, «персидский» узор, который украшает более 80 % булатных клинков и доспехов [7]. Этот узор образован сложным переплетением групп светлых линий, перемежающихся со структурами типа ониксов, напоминая бурный поток, стремящийся по клинку (рис. 1). Узор обычно светлый на сером или темно-сером фоне. Наиболее распространенными булатами этого типа являются так называемые персидские «табаны» и «хоросаны». К этому типу булатов относятся и булаты с узором «зуль факар» («многоколенчатый»), для которого характерны чередующиеся одиночные или двойные поперечные структуры линий в узоре, напоминающие ступени лестницы на клинке.

В конце XX века металлографические исследования булатных клинков показали, что если протравить поперечный или продольный срез булатного клинка, то вне зависимости от того каким узором он украшен, обнаружится одна и та же характерная слоистая структура [8]. Макроструктура булатного клинка сложена регулярно чередующимися слоями достаточно однородного металла матрицы толщиной 40-120 мкм и слоями металла, обогащенного эллиптическими или почти сферическими конгломератами частиц цементита, толщиной обычно 25-60 мкм. Таким образом, булат является двухкомпонентным железо-углеродным композитом с регулярной слоистой структурой, с плотностью обогащенных цементитом слоев 15-25 слоев на мм. Давно укоренившееся мнение о том, что узор на булатном клинке отражает и физико-механические характеристики, и внутреннюю макроструктуру булата спорно. В действительности узор булатного клинка это только элегантно украшение и не слишком прочная декорация на поверхности, толщиной всего в несколько десятых долей миллиметра.

Таблица 1

Результаты рентгенофлуоресцентного определения состава булатных сталей (мас. % - для углерода, ppm - для остальных элементов)

Образец	C	P	S	Mn	Si	Ni	Cu
T-1	1,55(3)	1170(20)	150(10)	430(10)	2040(60)	960(20)	1930(90)
T-2	1,70(3)	450(15)	70(10)	410(10)	980(45)	600(20)	800(80)
T-3	1,45(3)	280(15)	50(10)	110(10)	3440(70)	470(20)	410(80)
T-4	1,16(3)	520(15)	50(10)	290(10)	1580(50)	400(20)	990(80)
T-5	0,92(2)	930(20)	40(10)	1360(15)	1570(50)	290(20)	700(80)
Ш-1	1,70(3)	1920(25)	230(10)	80(10)	590(40)	620(20)	870(80)
Ш-2	1,25(3)	1400(20)	140(10)	40(10)	1060(45)	380(20)	780(80)
Ш-3	1,61(3)	1280(20)	80(10)	295(10)	2010(60)	550(20)	1530(80)
Ш-4	1,78(3)	1690(20)	100(10)	140(10)	570(40)	745(20)	1110(80)
Диапазон	0,9 - 1,8	280 - 1920	40 - 230	40 - 1360	570 - 3440	290 - 960	410 - 1930
Среднее	1,46(29)	1070(570)	100(60)	350(400)	1540(900)	560(200)	1010(460)
Диапазон (США) [8]	1 - 1,8	260 - 1440	10 - 160	100 - 500	350 - 1000	100 - 900	300 - 1830
Среднее (США) [8]	1,51(25)	1068(410)	85(40)	215(160)	595(240)	388(280)	969(500)
Среднее (общее)	1,49(26)	1070(480)	92(50)	280(300)	1040(790)	470(255)	990(470)

Образец	Cr	Mo	V	Ti	Co	W	Nb
T-1	40(5)	35(25)	15(5)	40(10)	1510(50)	180(45)	-
T-2	35(5)	30(25)	60(5)	70(10)	1100(50)	205(45)	-
T-3	10(5)	-	-	90(10)	710(50)	280(45)	-
T-4	20(5)	50(25)	-	-	290(45)	-	85(25)
T-5	-	50(25)	-	-	70(40)	-	85(25)
Ш-1	30(5)	40(25)	90(5)	115(10)	1050(50)	160(45)	-
Ш-2	80(5)	45(25)	80(5)	30(10)	670(60)	-	-
Ш-3	35(5)	-	60(5)	360(10)	1590(50)	250(45)	-
Ш-4	75(5)	-	45(5)	130(10)	1220(50)	210(45)	-
Диапазон	0 - 80	0 - 80	0 - 90	0 - 360	70 - 1590	0 - 280	0 - 85
Среднее	40(25)	42(8)	58(26)	120(112)	910(520)	214(44)	-
Диапазон (США) [8]	0 - 100	0 - 100	10 - 270	6 - 40	-	-	10 - 100
Среднее (США) [8]	50	50	96(75)	15(10)	-	-	78(38)
Среднее (общее)	74(34)	78(30)	82(63)	58(87)	910(520)	214(44)	79(34)

При экспертизе и атрибуции булатного оружия его узор хотя и должен приниматься во внимание, но не может служить единственным и определяющим признаком атрибуции. Изучение макроструктуры булата, к сожалению, может применяться ограниченно, так как предполагает анализ поперечного среза металла, то есть относится к «разрушающим» методам исследования. В связи с этим с начала XX века особое внимание стало уделяться исследованию неразрушающими методами особенностей химического состава булата. Для разработки надежных физико-химических критериев для экспертизы и атрибуции булатного оружия необходимо накопить достаточное большое коли-

чество результатов исследования химического состава булата.

Объекты исследования

В нашем исследовании мы использовали образцы булатных клинков, собранных экспедициями Русского Географического общества: «тальвары» (индекс «Т» в табл. 1) - вид самого распространенного в Индии в XVI - XIX веках слегка изогнутого меча с относительно широким клинком; «шамширы» (индекс «Ш» в табл. 1) - столь же популярный в Индии и Персии тип боевого меча, отличающийся от тальвара большей изогнутостью и меньшей шириной клинка.

Таблица 2

Аналитические линии, диапазоны содержаний элементов в ГСО (минимальное и максимальное значение: C_{Min} и C_{Max}), характеристики градуировочных уравнений ($[Me]$ – концентрация элемента, мас. %; $I(Me)$ – интенсивность спектральной линии)

Аналит. линия	C_{Min} , мас. %	C_{Max} , мас. %	Градуировочное уравнение	S, мас. %
Si K α (1)	0.1	2.36	$[Si] = 0.00886 + 0.00131 \cdot I(Si)$	0.067
P K α (1)	0.0027	0.27	$[P] = -0.0163 + 0.000629 \cdot I(P)$	0.0052
S K α (1)	0.0043	0.03	$[S] = -0.00336 + 0.0000604 \cdot I(S)$	0.00043
Ti K α (1)	0.001	0.11	$[Ti] = -0.0235 + 0.0000403 \cdot I(Ti)$	0.0012
V K α (1)	0.005	0.4	$[V] = -0.0144 + 0.0000258 \cdot I(V)$	0.0032
Cr K α (1)	0.037	1.03	$[Cr] = -0.0000328 \cdot I(Cr) + 5.08 \cdot I(Cr) / [I(Fe)]$	0.014
Mn K α (1)	0.015	0.91	$[Mn] = -0.0509 + 2.04 \cdot I(Mn) / [I(Fe)]$	0.018
Co K β (1)	0.025	0.4	$[Co] = -0.278 + 0.000186 \cdot I(Co)$	0.031
Ni K α (1)	0.037	1.43	$[Ni] = -0.0616 + 0.0000397 \cdot I(Ni) + 0.0000000001 \cdot I(Ni) \cdot I(Ni)$	0.007
Cu K α (1)	0.011	1	$[Cu] = -0.394 + 0.000289 \cdot I(Cu)$	0.0065
Nb K α (2)	0.001	0.041	$[Nb] = -0.0547 + 0.000147 \cdot I(Nb) - 0.000000483 \cdot I(Ni)$	0.00046
Mo K α (2)	0.0013	0.48	$[Mo] = -0.0619 + 0.000143 \cdot I(Mo)$	0.0083
W L β 1 (1)	0.0041	0.17	$[W] = -0.277 + 0.000104 \cdot I(W)$	0.0027

Примечание – использовались кристаллы-анализаторы: PET для линий Si K α и P K α ; C002 для линии S K α ; LiF[200] для остальных линий в (1) и (2) порядках отражения.

Экспериментальная часть

Для исследования химического состава булатных клинков применялся неразрушающий метод анализа, использующий сканирующий кристалл-дифракционный вакуумный рентгеновский спектрометр «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» [9], производства НПО «Спектрон» (г. Санкт-Петербург). Спектрометр позволяет определять содержания элементов от натрия до урана. Использовалась рентгеновская труб-

ка БХВ-17 (Pd) с толщиной бериллиевого окна 0,145 мм при напряжении на аноде 40 кВ. Для градуировки спектрометра использовались комплекты Государственных стандартных образцов (ГСО, разработка «Института стандартных образцов» г. Екатеринбург) углеродистых и легированных сталей РГ24а-РГ31а и легированных чугунов ЧГ12а-ЧГ17а (диаметр ГСО 40 мм). Содержания химических элементов в этих ГСО перекрывают возможные пределы содержания элементов в булатах и в других оружейных сталях. Условия измерений: аналитические линии, порядок отражения от кристалла-анализатора, минимальные и максимальные содержания элементов в ГСО, используемые градуировочные уравнения и стандартные отклонения градуировочных уравнений (S, %) приведены в табл. 2. Для коррекции межэлементных влияний при определении хрома и марганца использовалось отношение интенсивности аналитических линий этих элементов к интенсивности линии Fe K β [10]; для никеля учитывалось нелинейность градуировочной характеристики; для ниобия учитывалось спектральное наложение линии Ni K β . Анодный ток рентгеновской трубки при измерении на линиях Fe K β и Cu K α составлял 0,5 мА, для остальных линий 4 мА. Пределы обнаружения элементов в сталях при экспозиции 100 с составили: для кремния 60 ppm, для вольфрама, кобальта и меди 15-40 ppm, для остальных элементов 1-10 ppm. Экспозиция

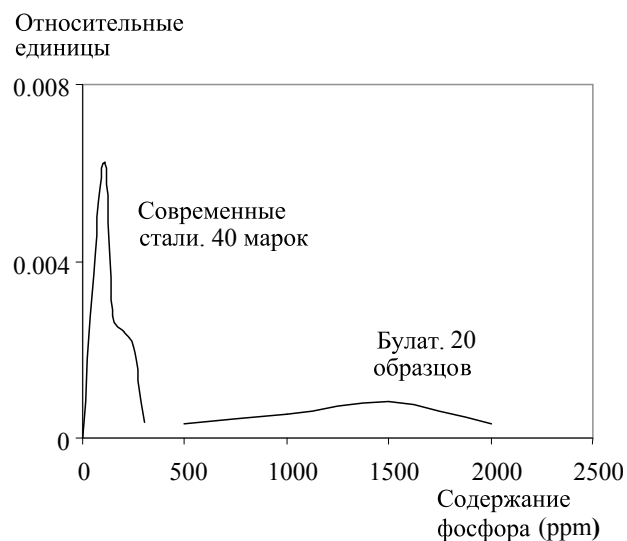


Рис. 2. Нормированные графики распределения содержания фосфора в современных сталях и булате

на аналитических линиях кремния, фосфора и серы составляла 100 с, для остальных линий 10 с. Исследовались образцы булатных клинков, максимальный размер которых вписывался в окружность диаметром 40 мм (размер обоймы-держателя для образцов). Анализ проводился с участка поверхности, ограниченной диафрагмой диаметром 10 мм для ГСО и исследуемых образцов. Поверхность для анализа подготавливалась на шлифовальной шкурке. Исследовались как внешние поверхности клинка с узором, так и поверхности у края лезвия, где узор отсутствовал (массив булата или оружейной стали).

Для определения углерода и серы использовался анализатор углерода и серы CS-230 фирмы «LECO» (USA), в котором применяется сжигание металлических опилок или стружки образца в потоке кислорода в индукционной печи с последующим определением концентрации образовавшихся газов (CO₂ и SO₂) путем измерения поглощенного ими инфракрасного излучения.

Результаты исследований

Химический состав исследованных нами булатных клинков представлен в табл. 1. Содержание углерода в этой таблице приведено в мас. %. Содержание всех остальных элементов - в ppm. В скобках указана величина статистической погрешности единичного определения содержания элемента; для средних значений стандартное отклонение по всем исследованным клинкам (например, обозначение для углерода 1,51(25) означает 1,51 ± 0,25 мас. %).

Анализ химического состава наших образцов, как и всех остальных исследованных к настоящему времени булатов [11], приводит к уже отмечавшемуся в литературе заключению, что булаты содержат значительно больше

углерода (0,9-1,8 мас. %), по сравнению с другими, синхронными по эпохе, оружейными сталями (0,5-0,8 мас. %). Новым результатом наших анализов явилось обнаружение необычно большого содержания фосфора в булатах. На рис. 2 представлены гистограммы содержания фосфора в современных сталях и во всех исследованных к настоящему времени образцах индо-персидского булата.

Из анализа данных на рис. 2 и табл. 1 следует, что содержание фосфора в булатах в 5-10 раз превышает концентрацию этого элемента в современных сталях, имея тенденцию возрастать на величину порядка 75 ppm (0,0075 мас. %) при увеличении концентрации углерода на каждые 0,1 мас. % (косая пунктирная прямая на рис. 3).

Как показывает сравнение данных табл. 1 с составом современных сталей, элементный состав булатов не обнаруживает каких либо значимых особенностей, кроме необычно высоких концентраций углерода и фосфора. Но содержание фосфора является одной из важнейших характеристик сталей.

Обсуждение результатов

Сера и фосфор в литом и деформированном металле снижают пластичность и особенно ударную вязкость при нормальных и низких температурах. Фосфор образует сегрегации, которые объединяются в сетку на границах первичных аустенитных зерен, приводя к ослаблению межкристаллических связей. Кроме того, являясь примесью внедрения, фосфор заметно искажает кристаллическую решетку твердого раствора и повышает неустойчивость аустенитной фазы в дефектах кристаллической решетки, тем самым заметно снижая работу развития трещин. Кроме того, с увеличением содержания углерода быстро возрастает отрицательное влияние фосфора на пластичность металла.

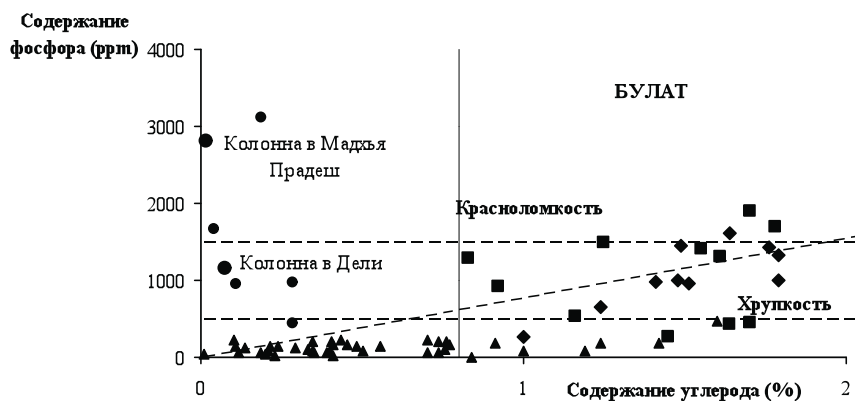


Рис. 3. Зависимость содержания фосфора от концентрации углерода в булатах: ■ - результаты наших исследований булатов, ◆ - результаты анализа булатов американскими исследователями [11], ● - наши исследования состава индо-персидских оружейных сталей XVII века, ▲ - содержание углерода и фосфора в современных сталях

При концентрации свыше 0,05 мас. % (500 ppm) фосфор значительно ухудшает физико-механические свойства сталей, повышая их хрупкость и значительно снижая ударную вязкость металла, а при содержании свыше 0,15 мас. % (1500 ppm) фосфор в сталях образует стадит - хрупкую трехкомпонентную фосфидную эвтектику с низкой температурой плавления (около 970 °С). При таком содержании фосфора большинство сталей становятся не только хрупкими, но и «красноломкими», рассыпаясь при попытке их ковать. Об этом хорошо знали опытные кузнецы, никогда не соглашавшиеся перековывать старые булатные клинки. Булат, являясь высокофосфористым сплавом, плохо поддается ковке, и требуют использования специальной технологии, предотвращающей образование и развитие трещин в металле.

Выводы

При экспертизе и атрибуции индо-персидского булатного оружия XVII века можно рекомендовать следующие критерии:

1. Почти все исследованные образцы булатных клинков этой эпохи обнаруживают содержание углерода, превышающее 1 мас. %.
2. Содержание фосфора в булате в 5-10 раз превышает концентрацию этого элемента в современных сталях, имея тенденцию возрастать на величину порядка 75 ppm (0,0075 мас. %) при увеличении концентрации углерода на каждые 0,1 мас. % (косая пунктирная прямая на рис. 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгенофлуоресцентного анализа для исследования материалов культурного наследия // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2, № 1. С. 4-29.

2. Ревенко А.Г. Оценка взаимных влияний элементов при рентгеноспектральных исследованиях материалов культурного наследия из стекла // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 1. С. 4-22.

3. SPECIAL ISSUE: Art and Cultural Heritage Research // X-Ray Spectrometry. 2008. V. 37, № 4. P. 285-474.

4. Павлова Л.А., Павлов С.М., Горюнова О.И. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ металлических изделий эпохи бронзы // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 4. С. 360-365.

5. Павлова Л.А., Павлов С.М. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ археологических находок Прибайкалья // Ж. аналитической химии. 2006. Т. 61, № 7. С. 718-724.

6. Аносов П.П. О булатах. Собрание сочинений. М., 1954. 272 с.

7. Таганов И.Н., Иванов В.А., Забелин Д.П. Загадка узоров булата // Мир металла. 2006. Т. 6, № 33. С. 64-67.

8. Verhoeven J.D., Peterson D.T. What Is a Damascus Steel // Materials Characterization. 1992. V. 29, № 4. P. 335-341.

9. Жижин И.П., Калинин Б.Д., Литинский А.В., Руднев А.В., Сафонов Л.А. Рентгенофлуоресцентные спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС». Аналитические характеристики // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 4. С. 463-469.

10. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Развитие способа уравнений связи с теоретическими коэффициентами в рентгенофлуоресцентном анализе // Заводская лаборатория. 2008. Т. 74, № 3. С. 19-24.

11. Verhoeven J.D., Pendray A.H., Dauksch W.E. The Key Role of Impurities in Ancient Damascus Steel Blades // J. of Metallurgy. 1998. V. 50, № 9. P. 58-64.

THE X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS USE FOR EXAMINATION AND ATTRIBUTION OF THE INDO-PERSIAN 17TH CENTURY GENUINE DAMASCUS STEEL ARMS

¹B.D. Kalinin, ²I.N. Taganov

¹St.-Petersburg University, Saint-Petersburg. E-mail: kalinin_boris@mail.ru

²Russian Geographical society, Saint-Petersburg

Chemical composition analysis of 17th century Genuine Damascus Steel blades made with scanning crystal-diffraction vacuum X-ray spectrometer are presented in the paper. It is recommended to take into account while attributing Indo-Persian Genuine Damascus Steel arms that all studied samples of damask blades contain more carbon (1,5±0,25%) than synchronous armament steel and have phosphorus concentration 5 - 10 times higher (0,11±0,05%) than contemporary steels, tending to grow around 0,0075 % with the growth of each 0,1 % of carbon content.

Key words: X-ray fluorescent analysis, materials of cultural heritage, Indo-Persian Genuine Damascus Steel arms, examination and attribution, reference samples, X-ray spectrometer, carbon and phosphorus in steels.