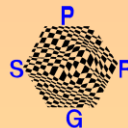


22-я Научно-техническая конференция «Новые перспективные материалы, оборудование и технологии для их получения», Металлэкспо-23

Комплексное применение современных методов анализа поверхности для решения сложных материаловедческих и искусствоведческих задач



**Вахрушев В.О.^{1, 2}, Вайнштейн Д.Л.^{1, 2}, Ковалев А.И.^{1, 2}, Коновалов Е.П.^{1, 2},
Атаманов С.М.^{1, 2}, Шлыкова Т.В.^{2, 3}, Кузьмина Э.В.³, Дробаха Е.С.^{2, 3},
Шипова М.А.^{2, 4}**

¹ ГНЦ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина», г. Москва, Россия

² ООО НТВП «Поверхность», г. Москва, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный институт культуры, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Музей Императорского фарфорового завода Государственного Эрмитажа, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: d.wainstein@chermet.net ; d_wainstein@sprg.ru

Методы исследования

Сканирующие электронные микроскопы – изображение поверхности и рентгеноспектральный микроанализ (PCMA, EMP)

Лаборатория электронной спектроскопии ESCALAB Mk2 (VG, Англия).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS):

немонохроматизированный источник Al K_{α} , $h\nu = 1486.6$ эВ, $\varnothing 12$ мм,

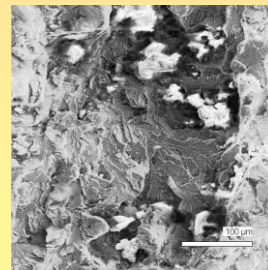
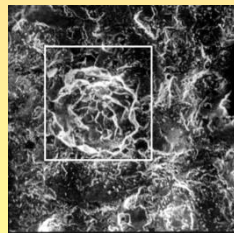
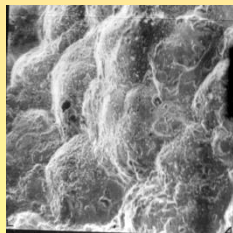
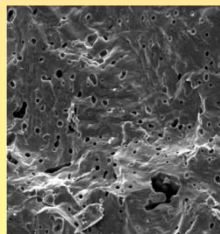
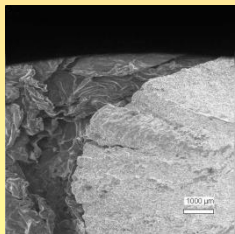
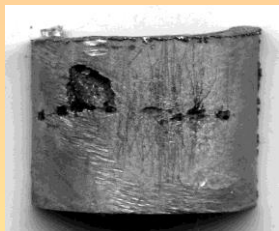
$\text{FWHM}_{\text{Au } 4f 7/2} = 0.9$ эВ;

Оже-спектроскопия (AES): сканирующий источник электронов LEG200, $\varnothing 200$ нм, $E = 1,5$ кэВ

Времяпролётный масс-спектрометр TOF-SIMS5-100 (IONTOF, Германия):

Источники ионов: Bi, Cs, N_2/O_2 . Пространственное разрешение до 25 нм, разрешение по глубине 1 нм.

Материаловедение – исследование на разных масштабных уровнях для решения поставленных задач



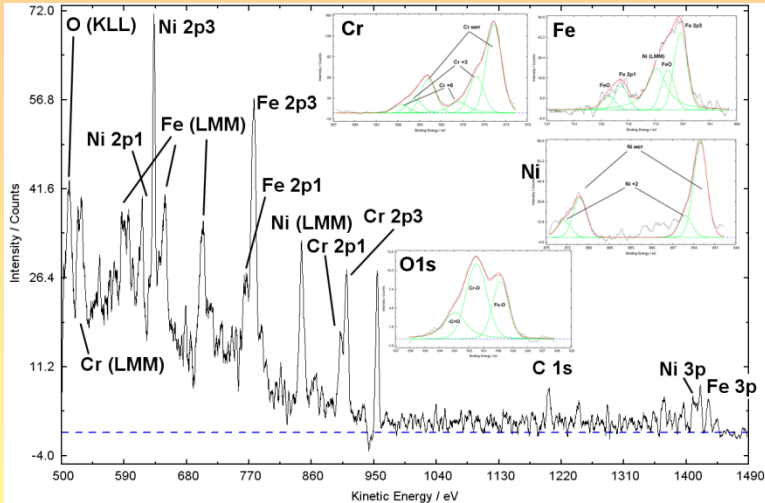
мартенсито-
стаеющая сталь,
хрупкий излом:
межзёренный (слева)
и по телу зерна

излом по
водородным
порам

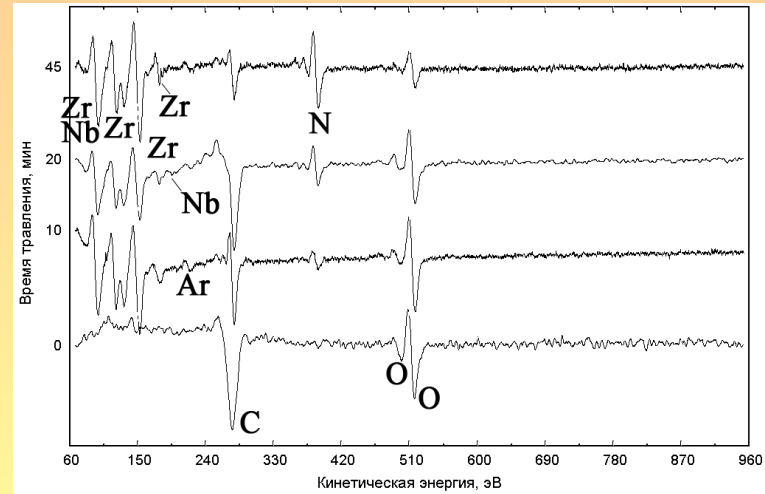
вязкое разрушение
поверхности под
воздействием кавитации

зарождение усталостной
трещины на скоплении
шлаковых включений

Рентгеновская фотоэлектронная и Оже-спектроскопия

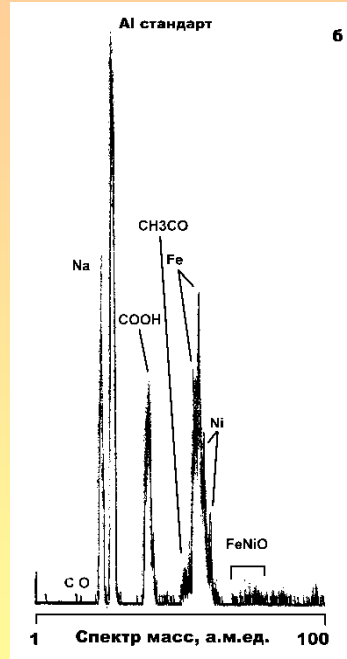
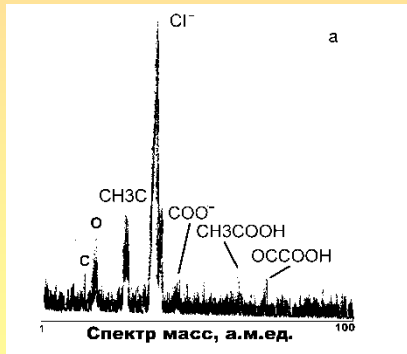


Оксидная плёнка на нержавеющей стали (РФЭС)

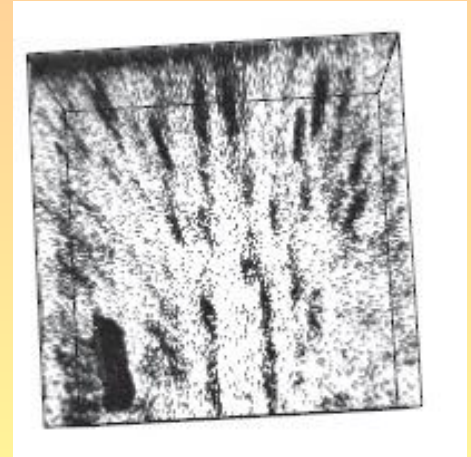
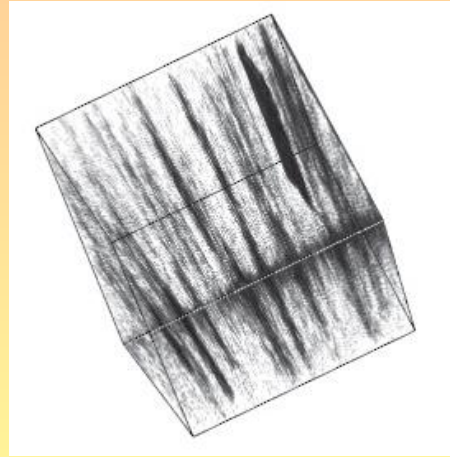


Элементный состав поверхности по данным ОЭС с глубинным профилированием.
Пассивирующая плёнка на поверхности Zr-Nb сплава

Масс-спектрометрия вторичных ионов



Спектр масс вторичных отрицательных (а) и положительных (б) ионов. Коррозия хромированных конструкций школьной мебели

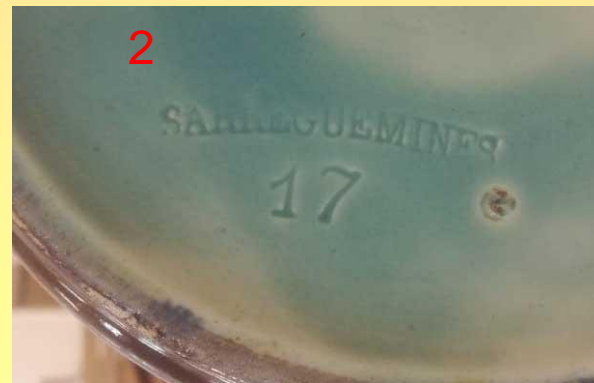


Трёхмерное распределение сульфидов марганца в осевой зоне проката в различных проекциях. Распределение элементов показано в кубическом объеме с ребрами длиной 500 мкм

Проект РНФ № 21-19-00412

Разработка эффективных методов анализа
поверхности предметов керамического
искусства для повышения качества и
достоверности искусствоведческой экспертизы
и реставрационных работ

Художественная керамика. XIX в., Франция

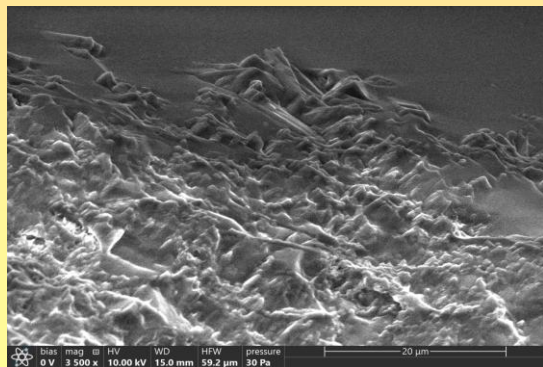
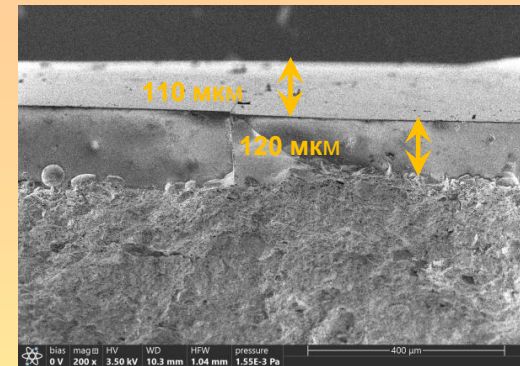
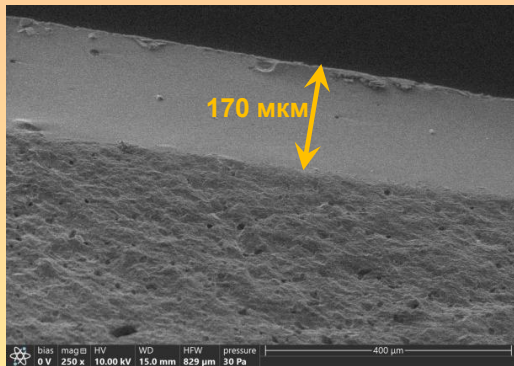


- 1 — бутылочная передача с клеймом
Севрской мануфактуры;
2 — пивной кувшин фабрики Саргемина

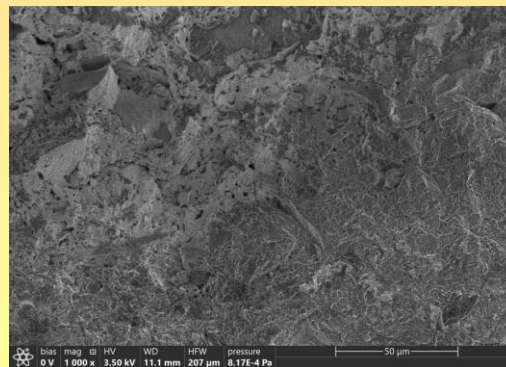


Исследованные фрагменты

Микроструктура изломов



Фарфор бутылочной передачи



Фаянс кувшина

Состав керамики — бутылочная передача

Масс-спектроскопия

PCMA

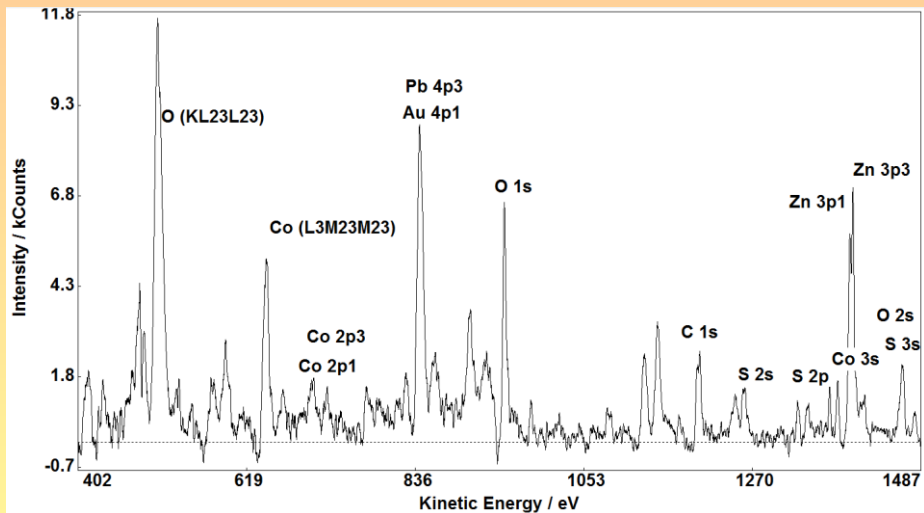


A1 основа

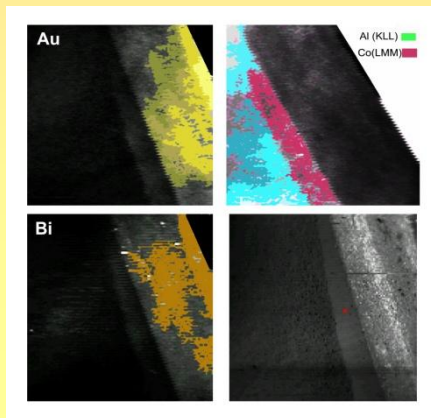
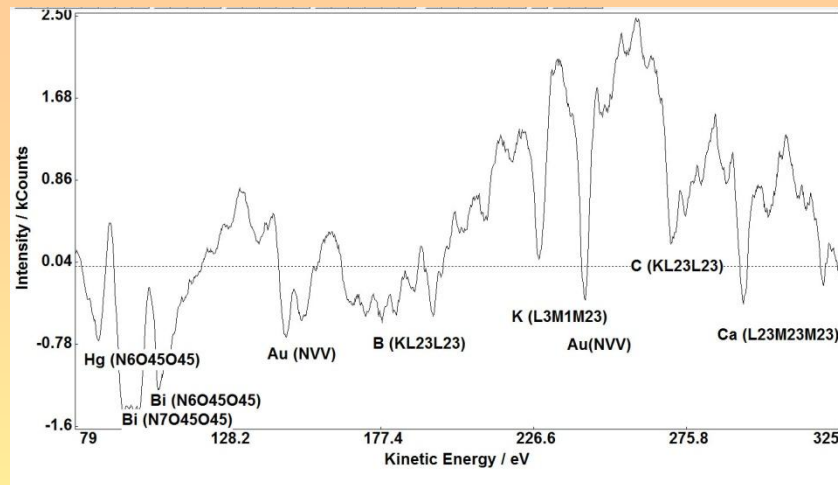
Element	Norm.intens	conc, %
H	1.10E-01	12.31
Ca	1.31E-02	1.47
Na	3.81E-01	42.64
K	2.91E-02	3.26
Li	6.48E-04	0.07
H2O	1.87E-04	0.02
Mg	1.38E-02	1.54
Al	2.66E-02	2.98
Si	1.44E-01	16.12
Ca	1.33E-01	14.89
Fe	1.42E-03	0.16
Cr	0.03997	4.47
S	2.03E-04	0.02
Cl	4.83E-04	0.05

Element	Atomic %
C	1.6
O	57.0
Na	2.3
Mg	0.6
Al	1.1
Si	27.3
K	0.8
Ca	8.9
Fe	0.4

Электронная спектроскопия — бутылочная передача



РФЭС



ОЭС

Состав керамики — кувшин

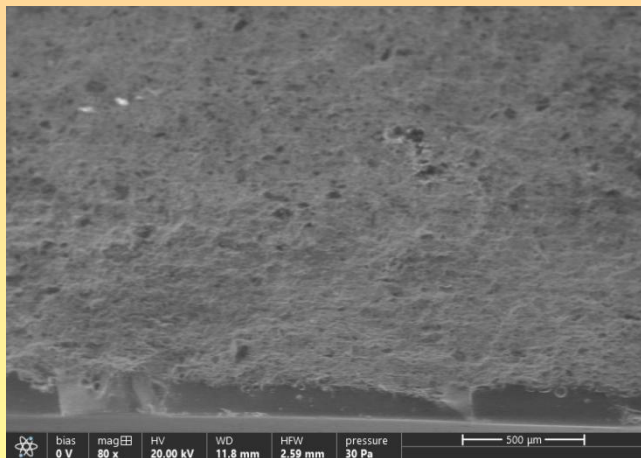
Масс-спектроскопия

B2 основа

Element	Norm.intens	conc, %
H	7.10E-02	27.755
C	3.32E-02	12.979
Na	6.20E-02	24.237
K	4.03E-02	15.754
Pt	6.76E-05	0.026
Li	3.18E-04	0.124
B	9.74E-05	0.038
Mg	9.22E-04	0.360
Be	5.83E-03	2.279
Al	1.37E-02	5.356
Si	1.06E-02	4.144
P	1.28E-02	5.004
Ca	1.38E-03	0.539
Ti	2.36E-04	0.092
Fe	1.18E-03	0.461
Cr	1.47E-04	0.057
Co	6.96E-04	0.272
Ni	1.17E-04	0.046
F	2.01E-04	0.079
S	8.04E-04	0.314
Cl	2.11E-04	0.082

PCMA

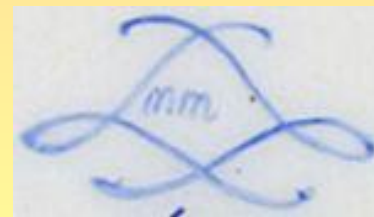
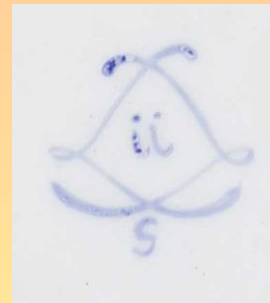
Element	Atomic %
C	13.1
O	58.7
Na	0.9
Mg	0.1
Al	6.3
Si	17.9
K	0.7
Ca	1.0
Fe	0.2
Zn	0.2
Pb	0.9



Сравнение результатов с литературными данными и оценка места и времени изготовления

Бутылочная передача – источники

1. Ф.Я. Яковлев. "Краткий очерк развития фарфорового производства в России и объяснение коллекции, показывающей состав и свойство фарфора в зависимости от материалов" / Сост. инж.-технол. Ф.Я. Яковлев. - Москва : тип. С.П. Архипова и К°, 1882, 46 с. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
https://www.sprg.ru/ForProjects/Ceramics/Resources/Porc_industry_Russia.pdf
2. Lisa Marion. Fake porcelain Marks: Recognizing Forged or imitation Marks on Ceramics / Worthpoint [Электронный ресурс]. <https://www.worthpoint.com/articles/collectibles/fake-porcelain-marks-recognizing-forged-or-imitation-marks-ceramics>
3. Marino Maggetti, Antoine D'Albis. Phase and compositional analysis of a Sèvres soft paste porcelain plate from 1781, with a review of early porcelain techniques. European Journal of Mineralogy (2017) 29 (3): 347–367
4. Porcelain and pottery marks - Sèvres marks. [Электронный ресурс].
<https://www.theoldstuff.com/en/porcelain-marks/category/344-sevres-marks>



Вывод: скорее всего Франция, конец 19 в, но не Севрская мануфактура

Пивной кувшин – источники

1. La Faïence fine Française des origines à 1820, à l'exposition du Musée National de Céramique // Cahiers de la céramique du verre et des arts du feu. – 1969. - № 44. – P. 171-227.
2. Philippe Hamman. Une grande famille... Métiers de la céramique et stratégies industrielles à la faïencerie de Sarreguemines (1890-1940). Politix. Revue des sciences sociales du politique. - 1999 v. 45 pp. 57-86
https://www.persee.fr/doc/polix_0295-2319_1999_num_12_45_1779
3. E. Leclerc. La faïencerie de Digoin. L'Information Géographique. - 1949 13-4 pp. 156-158
https://www.persee.fr/doc/ingeo_0020-0093_1949_num_13_4_5475



Вывод: Наиболее вероятно соответствие клейма фабрике, конец 19 в

Выводы

Комплексное применение методов анализа поверхности для решения сложных материаловедческих задач, включая исследования исторических керамик, позволяет получить информацию об их элементном и фазовом составе, включая содержание малых примесей, которая в совокупности с имеющейся археометрической информацией позволяет достаточно точно привязать исследуемые образцы к месту и времени их производства.

Благодарности

Работа была проведена при частичной поддержке гранта РФФИ № 21-19-00412,
<https://rscf.ru/project/21-19-00412/>

Спасибо

за внимание