

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ II ТЫСЯЧЕЛЕТИЯ ДО Н.Э.

О. В. Старова

Восточно-Сибирский государственный университет технологии и управления,
г. Улан-Удэ, Россия

Методами рентгеноспектрального и рентгенофазового анализов изучены микроструктура и химический состав бронзовых изделий II тыс. до н.э. Для проведения исследований были отобраны предметы из археологического фонда Музея Бурятского научного центра СО РАН: зеркало (фрагмент), инв. № 090жв (найденны Коноваловым П.Б. в с.Енхор); пластина поясная на деревянной основе с изображением схватки двух лошадей, инв. № 136 жв (найдена в Дырестуйском Култуке Миняевым С.С.).

Введение

Бронзы известны человечеству очень давно, за несколько тысячелетий до нашей эры. В истории развития человеческого общества целая эпоха носит название «бронзового века». В эту эпоху человек впервые научился выплавлять из медной и оловянной руды бронзу и производить из нее предметы быта, оружие и различные украшения.

Одним из центров древней металлургии было Западное Забайкалье (II тысячелетие до н. э.), то есть территория современной Бурятии, которая является не только одним из полиэтничных регионов России, но и богатейшим краем в историко-культурном, этнодемографическом и природно-климатическом смыслах. Все это не могло не повлиять на развитие обработки металла, в частности, художественного литья из бронзы. Об этом свидетельствуют многочисленные памятники раннебронзового, раннежелезного веков, а также особенности территории в геологическом плане (месторождения меди, олова, других цветных металлов).

С целью наиболее полного изучения металлургии Забайкалья была начата работа по проведению химического анализа изделий из бронзы. Исследование проводилось методом рентгеноспектрального анализа (РСА) в Центре коллективного пользования «Прогресс»

ВСГТУ на приборе - растровый электронный микроскоп JSM-6510LV JEOL (Япония) с системой микроанализа INCA Energy 350, Oxford Instruments (Великобритания) и методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS в лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН.

Описание образца № 1 (фрагмент зеркала)

Результаты спектрального анализа фрагмента зеркала показывают, что он изготовлен из двухкомпонентной оловянной бронзы с содержанием олова 29,96 %. Сотыми долями процента представлен мышьяк - 0,69 % и хлор - 0,35 % (рисунке 2). Мышьяк является скорее не искусственной лигатурой, а результатом сложного состава медной руды. Оловянные бронзы знали и широко использовали ещё в древности. Бронзы для художественных изделий, содержащие олово до 33 %, издавна известны под названием «зеркальные бронзы» [1].



Рисунок 1 – Фрагмент зеркала (лицевая сторона)

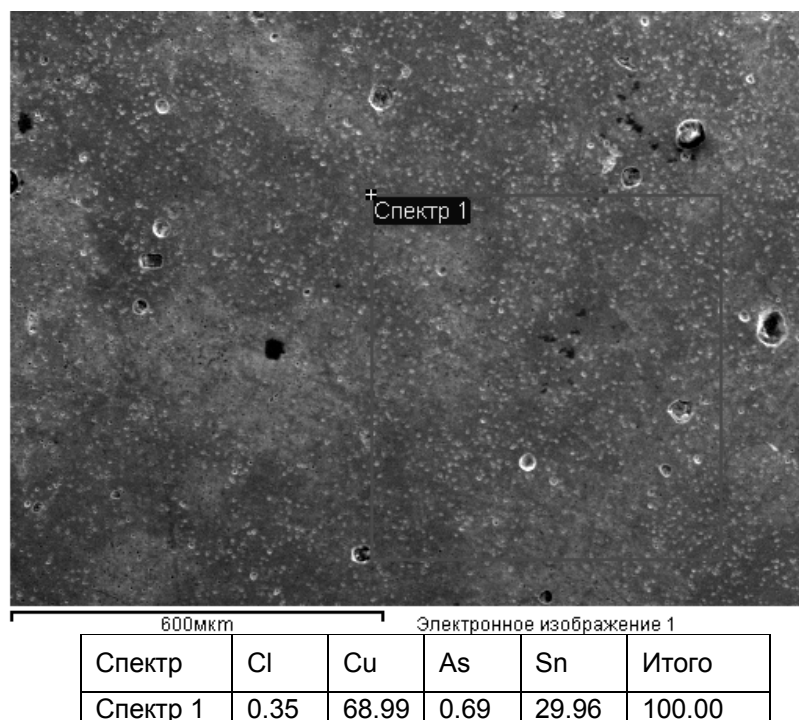


Рисунок 2 - Микроструктура и химический состав зеркала x 250

На рисунках 3, 4, 5 приведены микроструктуры фрагмента бронзового зеркала. Высокое содержание олова – 29,96 % придало изделию серебристый цвет (рисунке 1) и подтверждается наличием дисперсной игольчатой структуры (рисунке 5) с включениями эвтектоида (светлые включения), занимающими почти все поле зрения шлифа (рисунки 3, 4).

По микроструктуре оловянные бронзы разделяют на однофазные α -бронзы (содержание олова до 6 %) и двухфазные α + эвтектоид (содержание олова более 6 %). В данном случае представлена двухфазная оловянная бронза. Чем больше в сплаве олова, тем больше эвтектоида, а так как эвтектоид хрупкий. Чем больше в сплаве олова, тем больше эвтектоида, а так как эвтектоид хрупкий, бронзы с содержанием олова более 12% из-за повышенной хрупкости на сегодняшний день практически не применяются [2].

Ритуальное предназначение зеркал несомненно, т.к. исследователи описывают обычай разбивать при погребении зеркало как намерение «умертвить» его, а точнее, то, что в нем сокрыто. Таким образом, можно предположить, что во II в. до н.э. зеркала изготавливали из бронзы с высоким содержанием олова не только для придания серебристого цвета и хорошей отражательной способности, но и для придания хрупкости спла-

ву, т.к. именно это свойство «помогало» совершать магический ритуал в намеренном разбивании зеркал.

Особенностями двухкомпонентных оловянных бронз являются их повышенная склонность к ликвации, вызванная медленно проходящим процессом диффузии, низкая жидкотекучесть и рассеянная пористость [2,3], что отчетливо прослеживается на рис 3,4,5.

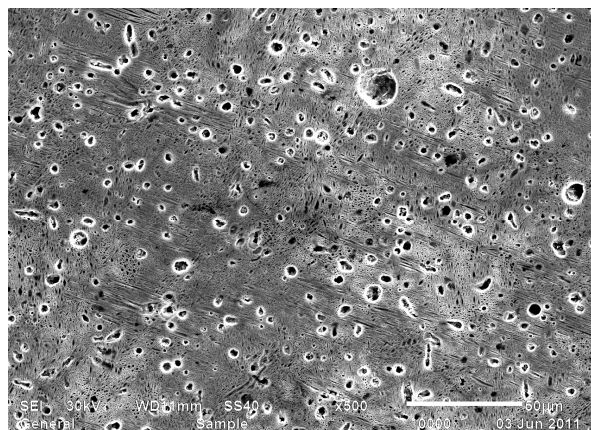


Рисунок 3 - Микроструктура фрагмента зеркала x 500

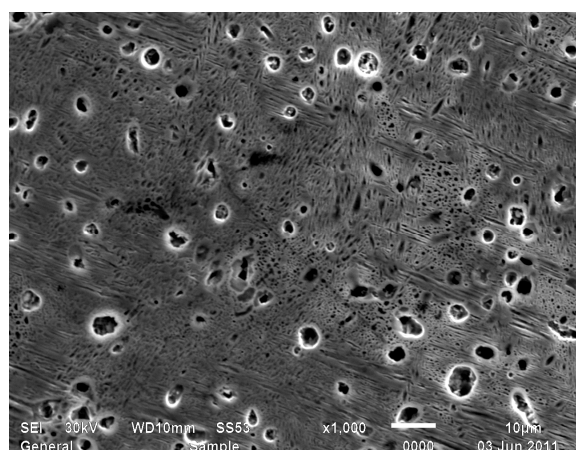


Рисунок 4 – Микроструктура фрагмента зеркала
x 1000

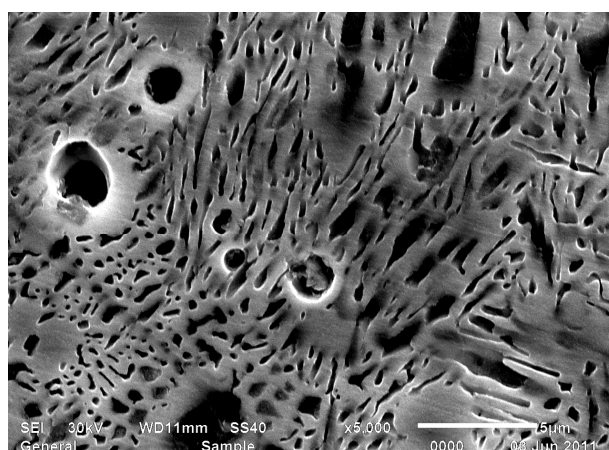
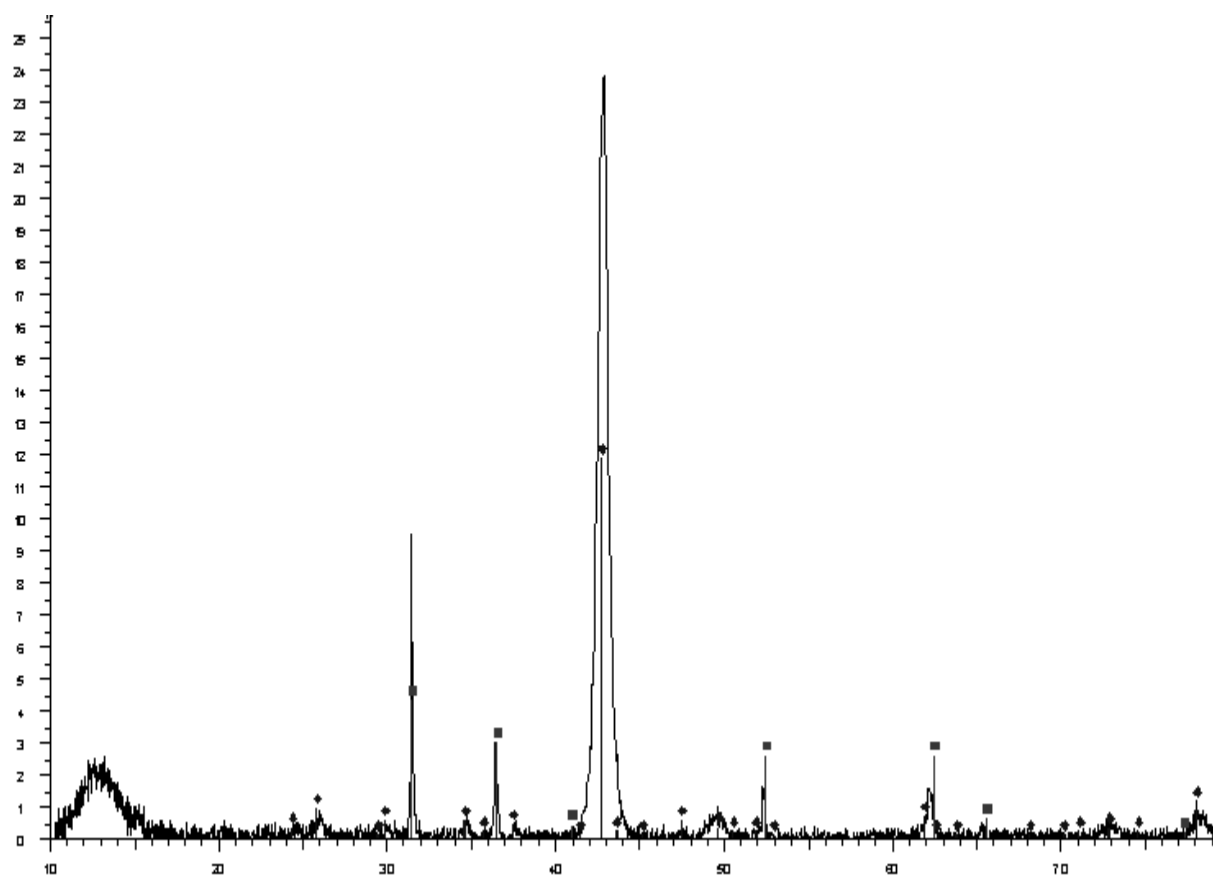


Рисунок 5 – Микроструктура фрагмента зеркала
x 5000

Сплавы меди с оловом обладают высокой антикоррозионной стойкостью имеют хорошие литейные свойства, что определяется, прежде всего, исключительно малой усадкой, составляющей менее 1 % [4]. Поэтому, не-

смотря на склонность к ликвации и сравнительно невысокую текучесть, оловянные бронзы успешно применяли для получения сложных по конфигурации отливок, включая художественное литьё.



O Tin Oxide – SnO₂ – Y: 18.20%

O Copper Tin – Cu_{327.92} Sn_{88.08} – Y: 50.00%

Рисунок 6 – Рентгенограмма фазового анализа фрагмента зеркала

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ II ТЫСЯЧЕЛЕТИЯ ДО Н.Э.

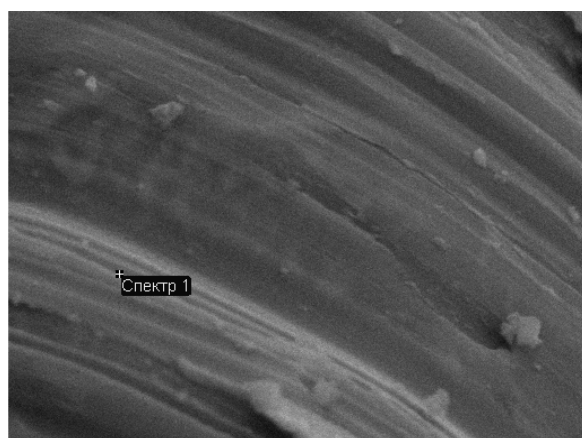
Рентгенофазовый анализ подтверждает показания рентгеноспектрального анализа в том, что зеркало изготовлено из двухкомпонентной оловянной бронзы (рисунок 6) и предположительно соответствует современной марке бронзы - БрО20.

Описание образца № 2 (пластина поясная на деревянной основе с изображением схватки двух лошадей)

Результаты спектрального анализа поясной пластины показывают, что она изготовлена из трехкомпонентной бронзы (Cu-Sn-Pb) с содержанием олова 7,01 % и свинца 3,90 % (рисунок 8).



Рисунок 7 – Пластина поясная (лицевая сторона)



8 мкм		Электронное изображение 1		
Спектр	Cu	Sn	Pb	Итог
Спектр 1	89.10	7.01	3.90	100.00

Все результаты в весовых %

Рисунок 8 – Микроструктура и химический состав поясной пластины x 250

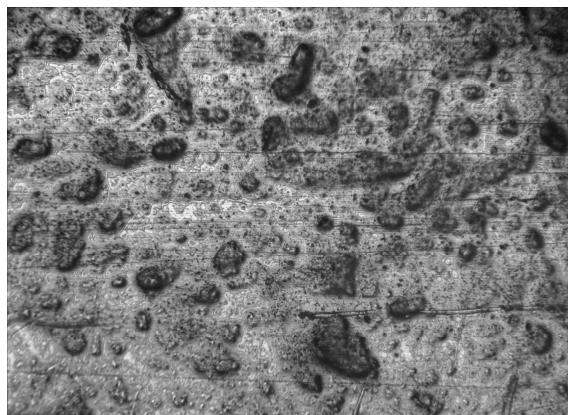


Рисунок 9 – Микроструктура поясной пластины x 200

Свинец влияет на плотность и жидкотекучесть бронзы. При кристаллизации из расплавленного состояния, когда создается плотное переплетение ветвей дендритных кристаллов и образование усадочных междендритных пор, свинец, будучи в расплавленном состоянии, способствует закрытию этих пор сплава (рисунок 9).

При использовании полученных результатов необходимо учитывать, что для литья тонких ажурных изделий значительно важнее литейные свойства сплава (легкоплавкость, повышенная жидкотекучесть, то есть способность хорошо заполнять литейные формы), нежели рабочие свойства металла полученного изделия (ковкость, твердость). Улучшение литейных качеств полученного сплава – один из возможных факторов, объясняющих использование трехкомпонентной бронзы Cu-Sn-Pb в литье ажурных изделий.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 10) подтверждает, что изделие изготовлено из трехкомпонентной бронзы, наряду с медью идентифицируется оксид олова SnO_2 и оксид свинца Pb_2O как продукты окисления сплава.

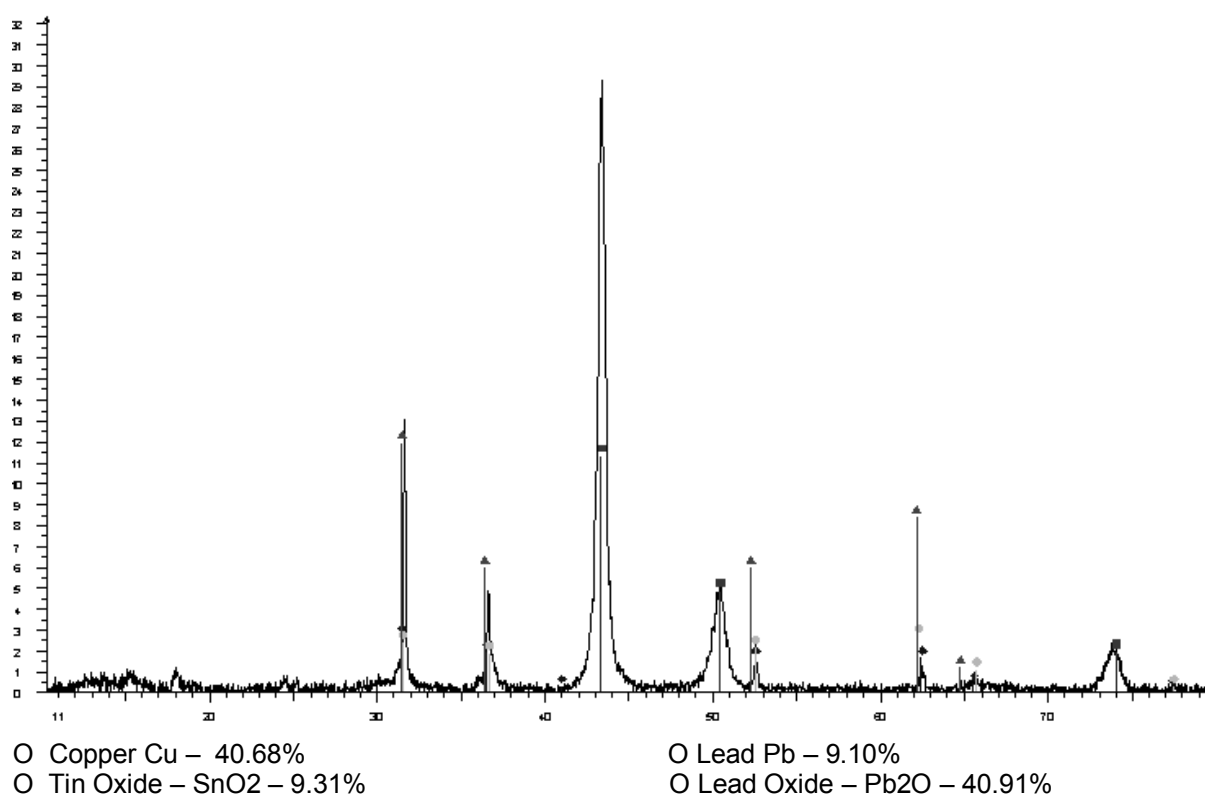


Рисунок 10 – Рентгенограмма фазового анализа поясной пластины

Выводы

Физико-химическое исследование свидетельствует об установлении во II в. до н.э. довольно стабильной металлургической рецептуры, использовании для металлических предметов высоколегированных оловянных бронз и знании древними народами их свойств:

- введение в расплав олова 30 - 33 % не только изменяло цвет изделий, придавая им серебристость, но и повышало отражательную способность, сохраняющуюся длительное время, т.к. сплав обладает высокой антикоррозионной стойкостью;
- сплав являлся только литейным материалом, поскольку присутствие в структуре повышенного количества эвтектида приводило и к чрезмерной хрупкости самого металла, возможно, и это свойство достигалось преднамеренно, т.к. облегчало совершать магический обряд – разбивание зеркал;
- оловяно-свинцовые бронзы обладают

хорошими литейными качествами: жидкотекучестью, способностью хорошо заполнять литейные формы, поэтому их применяли в основном для литья ажурных пластин.

Характер микроструктуры анализируемых предметов и их состав свидетельствует, что все они были изготовлены методом литья и кузнечной доработке не подвергались.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урвачев В.П., Кочетков В.В, Горина Н.Б. Ювелирное и художественное литье по выплавляемым моделям сплавов меди. - Челябинск: Металлургия. 1991.- С.5
2. Пирайнен В.Ю. Материаловедение художественной обработки.- С-Пб.: Химиздат, 2008.- С 291-294
3. Флеров А.В. Материаловедение и технология художественной обработки металлов. М.: Изд. В. Шевчук. 2001. – 288с.
4. Гуляев А.П. Металловедение.- М.: Металлургия. 1977.- С 612-613