

Investigation of Old Coins and Metalized Fabrics by Ion Beams and TXRF Methods

V.K. Egorov^{1*}, E.V. Egorov¹, V.M. Bashkov², A.S. Osipkov²

¹ IMT RAS, Institutskaya St., 6, Chernogolovka, Moscow Dist. 142432, Russia, *e-mail: egorov@iptm.ru

² Nanotestconsalt department of MSTU of N.E. Baumann, Baumanskaya 2-ya St., 5/1, Moscow, Russia, 105005

Received: June 19, 2016; Accepted: August 08, 2016

DOI: 10.17721/moca.2016.39-44

The element compositions of some coins fabricated by the Mints of Russian Empire in 18 and 19 centuries and Soviet Russia in the twenties years of 20 century and metalized fabrics of modern times were investigated in the work. The investigations were executed by methods of the ion beam material study and TXRF spectrometry application. There are determined the host and admixture compositions of the coins for its surfaces and volumes. Metalized fabrics study shows that the metallization is featured for separate filaments of fabrics when the average thickness of coatings is smaller as 110 nanometers.

Keywords: RBS, PIXE, TXRF, old coin, metalized fabrics, beam

Изучение старинных монет и металлизированных тканей методами ионно-пучкового анализа и РФА ПВО спектрометрии

В.К. Егоров^{1*}, Е.В. Егоров¹, В.М. Башков², А.С. Осипков²

¹ ИПТМ РАН, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., Россия, 142432; *e-mail: egorov@iptm.ru

² МГТУ им. Баумана, 2-я Бауманская ул., 5/1, Москва, Россия, 140120

Поступила: 19 июня 2016 г; Принята: 08 августа 2016 г

DOI: 10.17721/moca.2016.39-44

В работе изучен элементный состав монет, выпущенных в Российской империи в 18 и 19 столетии, и в Советской России в начале 20х годов 20го столетия, а также современных тканей с поверхностной металлизацией. Исследования выполнены с использованием методов ионно-пучкового анализа материалов и РФА ПВО спектрометрии. В результате исследований монет определено содержание основных и примесных компонентов в их объемных и поверхностных слоях. Изучение металлизированных тканей показано, что при усредненной толщине покрытий менее 100 нм металлизуются отдельные волокна тканей.

Ключевые слова: POP, PIXE, РФА ПВО спектрометрия, старые монеты, поверхностная металлизация, ионно-пучковой анализ

Исследование исторических артефактов, а также предметов современного потребительского рынка, с точки зрения их элементного состава является одной из существенных сторон изучения развития человеческой цивилизации. Объектами подобных исследований являются предметы археологии и архитектуры, элементы быта, художественные произведения, а также изделия из различных материалов, отражающие уровень производства и культуры эпохи. Изучение элементного состава современных и исторических артефактов позволяет проследить основные тенденции цивилизационного развития. Одним из подходов к выполнению подобных исследований является тестирование химического состава металлических денежных знаков, в значительной степени отражающих уровень развития металлургического

производства. Изучение элементного состава полотняных тканей с одной стороны позволяет проследить исторические тенденции ткацкого производства, а с другой – оценить изменения потребительских запросов во времени. Выбор методов элементной аналитической диагностики изучаемых артефактов в первую очередь определяется минимизацией разрушения предмета в процессе его исследований. Немаловажную роль играет также многоэлементность и высокая чувствительность привлекаемых аналитических процедур. С методической точки зрения полезным представляется экспрессность и универсальность методов, выбираемых для диагностики. В свете этих требований наиболее эффективным аналитическим методом элементного зондирования исторических и современных

артефактов является рентгенофлуоресцентный анализ во всех его методических аспектах [1].

В данной работе методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии в условиях использования различных способов возбуждения рентгенофлуоресценции и варьирования геометрии измерений был изучен элементный состав монет Российской Империи и Советской России, а также некоторых современных тканей, подвергшихся поверхностной металлизации.

Методическое обеспечение исследований

Элементный анализ исследованных объектов был выполнен методами резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия и водорода [2], рентгенофлуоресцентного анализа при ионном возбуждении [3] и рентгенофлуоресцентной спектроскопии в условиях полного внешнего отражения потока возбуждения (РФА ПВО) [4]. Ионно-пучковые исследования проводились с использованием уникальной научной установки (УНУ №45) ионно-пучкового аналитического комплекса Сокол-3 [5]. Привлечение метода РОР для выполнения элементного анализа изучаемых объектов было обусловлено, с одной стороны, абсолютностью получаемых с его помощью аналитических данных, а с другой – возможностью послеполной неdestructивной диагностики изучаемых образцов [6]. Невысокая аналитическая чувствительность РОР измерений компенсировалась параллельной регистрацией спектров рентгеновской флуоресценции, возбуждаемой при падении ионного пучка на исследуемый объект. Использование метода РФА ПВО представлялось необходимым в связи с изучением состава поверхности и характерными для него предельно низкими пределами обнаружения примесей, особенно в условиях применения в качестве формирователей потока возбуждения плоских рентгеновских волноводов-резонаторов [7].

Этот метод, появившийся в арсенале исследователей в 1971 году [8], в настоящее время, является стандартным методом высокоэффективного элементного анализа [4], хотя почти не представлен в России. Важнейшей особенностью метода является регистрация спектров характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого потоком жесткой рентгеновской радиации (обычно потоками $\text{MoK}\alpha$, $\text{RhK}\alpha$, $\text{AgK}\alpha$) в условиях его полного внешнего отражения (ПВО) на изучаемой поверхности. Для различных материалов критический угол ПВО обычно не превышает угол падения потока 0.1° . Естественно поток возбуждения для РФА ПВО спектроскопии должен иметь минимально возможную ширину и угловую расходимость, а также должен характеризоваться максимальной

радиационной плотностью [9]. В условиях полного внешнего отражения возбуждается поверхностный слой исследуемого материала толщиной 3-5 нм. Вследствие ничтожной толщины этого слоя, спектры выхода рентгенофлуоресценции, полученные в этих условиях, не нуждаются в матричных поправках и характеризуются крайне низким значением фоновой составляющей. Более того, РФА ПВО спектроскопия демонстрирует линейную связь между интенсивностью выхода рентгенофлуоресценции и количеством атомов в возбуждаемом поверхностном слое. Метод при диагностике примесей не требует применения стандартов, поскольку в качестве внутреннего стандарта выступает структурообразующие атомы, число которых определяется толщиной возбуждаемого слоя. Особенностью РФА ПВО измерений является и тот факт, что рентгенофлуоресценция возбуждается и при нулевом угле падения потока возбуждения. При этом толщина возбуждаемого слоя минимальна.

Экспериментальные результаты

На рисунке 1 показан спектр резерфордовского обратного рассеяния потока ионов водорода ($E_0=1.25\text{ МэВ}$) на поверхности монеты достоинством 0.5 копейки, отчеканенной Госбанком Советской России в 1925 году.

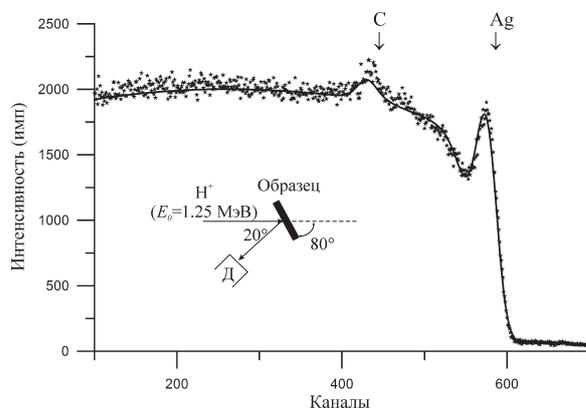


Рис. 1. Спектр резерфордовского обратного рассеяния потока ионов H^+ ($E_0=1.25\text{ МэВ}$) на поверхности монеты “полкопейки” изготовленной Госбанком Советской России в 1925 году. Цена канала 1.9 кэВ/канал.

Спектр состоит из пика, соответствующего рассеянию на ядрах атомов серебра, и наложенного на него континуума, в основном связанного с рассеянием на ядрах атомов меди. В районе 400 канала на спектр континуума наложен едва заметный пик углерода. Аппроксимация спектра, выполненная с использованием интерактивной программы RUMP [10], показала, что на поверхности монеты имеется тонкий налет толщиной около 10 нм, основной компонентной которого является углерод. Монета является

посеребренным изделием с толщиной серебряного покрытия 170 нм и составом $\text{Ag}_{0.95}\text{Cu}_{0.03}\text{Fe}_{0.02}$. При этом основными примесями покрытия являются сера, хлор, кальций и мышьяк. По-видимому, примесный состав является следствием технологического процесса, в результате которого осуществлялось серебрение монеты. Основным элементом объемного состава монеты является медь. Особенностью объемного состава монеты явилось содержание кремния на уровне около 0.1% ат. Вероятно, это в определенной степени может отражать технологические особенности получения медного концентрата и процесса приготовления монетного сплава вековой давности.

На рисунке 2 представлен спектр РОР потока ионов водорода с энергией $E_0 = 1.24$ МэВ на мишени, представляющей собой тканевую подложку с нанесенным на нее медным покрытием толщиной 110 нм. В отличие от монеты, изготовленной в 1925 году, основными примесными элементами в медном покрытии оказались титан и железо. Структурообразующими элементами ткани являются атомы углерода и кислорода (и, естественно, водорода, который не определялся, но его содержание в материале ткани может быть определено методом ядер отдачи [11]). В наших исследованиях содержания водорода в ткани не определялось по техническим причинам. Основной, диагностируемой методом РОР, структурообразующей добавкой является фтор, наличие и концентрация которого, по-видимому, является важной характеристикой тканевой основы.

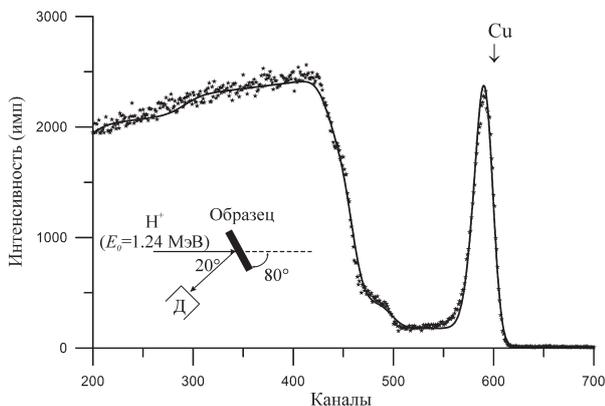


Рис. 2. Спектр РОР потока ионов H^+ на ткани, покрытой пленкой меди. Цена канала 1.9 кэВ/канал.

Метод резерфордского обратного рассеяния является абсолютным аналитическим методом исследования материалов. В то же время он характеризуется низкими пределами обнаружения и не способен характеризовать исследуемый объект детальными сведениями о его примесном составе. Для получения подобных сведений, особенно для диагностики легких элементов,

оказывается крайне полезным метод рентгеновской флуоресценции при ионном возбуждении (PIXE) [3]. На рисунке 3 показан спектр PIXE, зарегистрированный для посеребренной полукопеечной монеты параллельно регистрацией спектра РОР, показанного на рисунке 1. Спектр не позволяет дать количественную характеристику состава объекта. Наиболее интенсивные линии спектра характеризуют структурообразующие элементы покрытия ($\text{AgL}\alpha\beta\gamma$) и объема ($\text{CuK}\alpha\beta$; $\text{CuL}\alpha$) монеты. Линии низкой интенсивности соответствуют рентгеновской флуоресценции примесей.

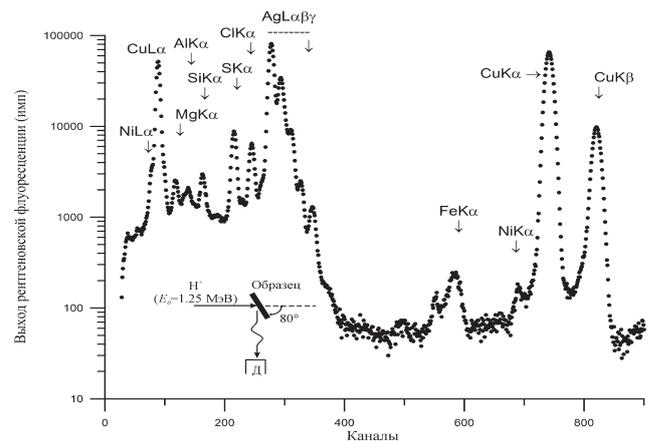


Рис. 3. Спектр PIXE потока ионов H^+ ($E_0 = 1.25$ МэВ), зарегистрированный от монеты "полкопейки", изготовленной в 1925 году. Цена канала 10.5 эВ/канал.

Поскольку PIXE измерения в классическом исполнении не позволяют разделить сведения о содержании примесей в покрытии и объеме, исследования были дополнены применением метода РФА ПВО [4]. На рисунке 4 показан спектр выхода рентгенофлуоресценции, полученный в условиях полного внешнего отражения рентгеновского возбуждающего потока ($\text{MoK}\alpha\beta$). Спектр зарегистрирован при использовании волноводно-резонансного формирователя, позволяющего повышать радиационную плотность в сформированном потоке в сравнении со щелевыми структурами на 2-3 порядка [12]. Спектр характеризуется существенно меньшим количеством спектральных линий, в том числе и вследствие того, что сечение возбуждения рентгенофлуоресценции элементов с малыми атомными номерами в условиях применения ионных пучков на 5-8 порядков выше в сравнении с использованием рентгеновского возбуждения [13]. На спектре представлена линия $\text{AgK}\alpha\beta$, поскольку РФА ПВО измерения выполнялись в воздушной среде. Выход рентгенофлуоресценции не высок, так как в условиях полного внешнего отражения находились лишь выпуклые элементы монеты.

Основным структурообразующим элементом поверхностного слоя покрытия толщиной 3 нм является серебро. Основными примесями являются Ca и As. Оценки, проведенные на основе данных с сечениями возбуждений K и L линий [4], позволяют констатировать содержание этих примесей на уровне менее 1% ат.

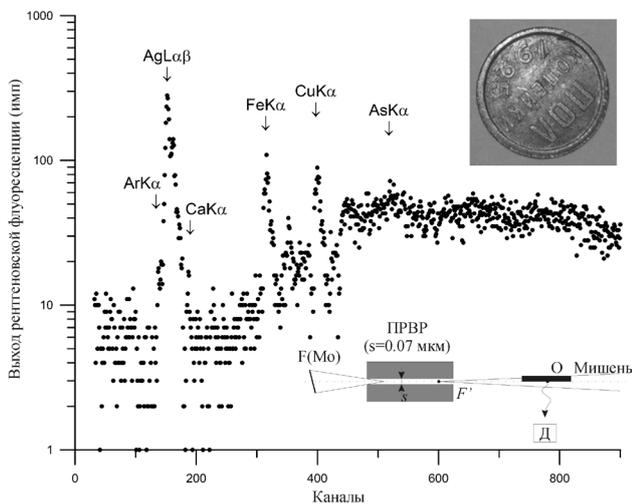


Рис. 4. Спектр РФА ПВО монеты “полкопейки”, отчеканенной в 1925 году, полученный при использовании волновода-резонатора ($s=70$ нм) и излучения $MoK\alpha\beta$. Поток возбуждения падал на изучаемую поверхность под углом скольжения $\phi=0^\circ$. Цена канала 20 эВ/канал.

На рисунке 5 показан спектр РИХЕ, полученный одновременно с регистрацией обратно рассеянных ионов водорода (рис. 2) на мишени ткани, металлизированной покрытием меди.

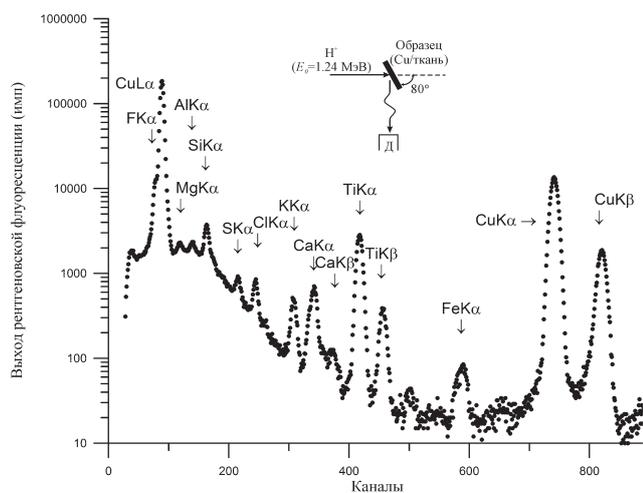


Рис. 5. Спектр РИХЕ потока ионов H^+ ($E_0=1.24$ МэВ), зарегистрированный от ткани покрытой пленкой меди. Цена канала 10.5 эВ/канал.

Спектр подтверждает, что основными структурообразующими атомами покрытия являются атомы меди. Основными структурозагрязняющими добавками являются железо, титан и кальций. Содержание других примесей находится на уровне менее 1% ат. Интересным в спектре является регистрация линий фтора с энергией $E=0.68$ кэВ, показывающей наличие этих атомов в материале ткани в качестве основной присадки. Выход рентгенофлуоресценции атомов фтора при ионном возбуждении оказывается столь высок, что его интенсивность велика, несмотря на существенное поглощение в медном покрытии и бериллиевом окне детектора толщиной 8 мкм.

Спектр РФА ПВО этого же объекта, полученный в условиях формирования молибденового возбуждения плоским волнодом-резонатором, показанный на рисунке 6, позволил зарегистрировать в качестве дополнительной присадки наличие атомов Zn с содержанием порядка нескольких процентов. В то же время в тонком (3 нм) поверхностном слое не было зарегистрировано атомов титана. Это позволяет предполагать наличие неоднородности в распределении этих атомов по толщине покрытия.

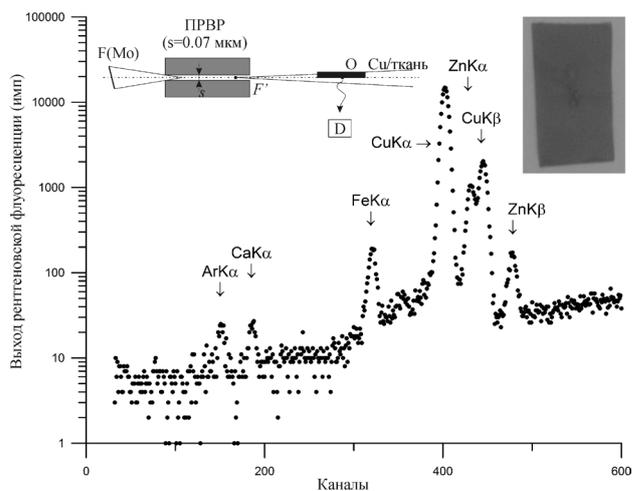


Рис. 6. Спектр РФА ПВО образца ткани покрытого пленкой меди, полученный при использовании волновода-резонатора ($s=70$ нм) и излучения $MoK\alpha\beta$. Поток возбуждения падал на изучаемую поверхность под углом скольжения $\phi=0^\circ$. Цена канала 20 эВ/канал.

Аналогичные измерения были выполнены и для серебряной монеты достоинством 1 рубль чеканки 1818 года и четырех монет достоинством 5 копеек, отчеканенных в России в 18 столетии. Сводные данные приведены в таблице 1. Для этих артефактов представлены результаты измерений, соответствующие объему объектов и их тонкому поверхностному слою, диагностика которого

осуществлялась методом РФА ПВО.

Серебряный рубль царской чеканки изготовлен из медно-серебряного сплава состава $Ag_{0,9}Cu_{0,1}$. Поверхность монеты более обогащена медью. В качестве примесей материал монеты содержит атомы железа, свинца и висмута с концентрацией менее 0.1% ат.

Медные пятикопеечные монеты в качестве структурообразующих содержат лишь атомы Cu.

Материалы этих артефактов характеризуются наличием целого ряда примесей основной из которых является железо. Интересно отметить, что монета, изготовленная в 1767 году, существенно отличается от более поздней чеканки наличием в своем объеме большего количества свинца и наличием на поверхности следов атомов йода. В то же время суммарное количество примесей во всех исследованных монетах не превышает 0.1% ат.

Таблица 1. Элементный состав исследуемых объектов.

Объект	Объемный состав	Объемные загрязнения	Толщина покрытия, нм	Состав покрытия	Загрязнения поверхности
“Пол-копейки” 1925 г.	$Cu_{0,9}Si_{0,1}$	Al, Mg, Fe, S, Cl, Ni	170	$Ag_{0,95}Fe_{0,03}Cu_{0,02}$	As, Ca
Серебряный рубль 1818 г.	$Ag_{0,9}Cu_{0,1}$	Fe, Pb, Bi	~3*	$Ag_{0,85}Cu_{0,15}$	Fe, Pb, Bi
5 копеек 1767 г.	$Cu_{1,0}$	Fe, Co, Zn, Pb	~3*	$Cu_{1,0}$	Ca, Fe, I, Pb
5 копеек 1780 г.	$Cu_{1,0}$	Ca, V, Fe, Ni, Zr, Nb	~3*	$Cu_{1,0}$	Ca, Ti, V, Fe, Co, Ni, Pb
5 копеек 1788 г.	$Cu_{1,0}$	Al, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni	~3*	$Cu_{1,0}$	Ca, Ti, Fe, Ni, Zn
5 копеек 1789 г.	$Cu_{1,0}$	Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni	~3*	$Cu_{1,0}$	Ca, V, Fe
Металлизи- рованная ткань	$Cu_{0,45}O_{0,5}$ $F_{0,05}H_x$	Cu	110	$Cu_{0,9}Zn_{0,04}Ti_{0,02}Fe_{0,02}Ca_{0,02}$	Mg, Al

* толщина и состав поверхностного слоя тестировались методами РФА ПВО [4] и резерфордовского обратного рассеяния [5].

Обсуждение результатов

Проведенные исследования носят выборочный не систематический характер. Они преследуют цель демонстрации принципиальных возможностей применения комплексных методов рентгенофлуоресцентного анализа совместно с использованием спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния для диагностики элементного состава и изучения распределения элементов по толщине исследуемых артефактов. На основе изученных нами объектов получены некоторые сведения об уровне загрязнения меди, использованной для чеканки монет в 18 веке в России. Несмотря на наличие большого количества примесей, их общее содержание в материале монет не превышало 0.1% ат. Основной примесью являлось железо, а количество свинца в меди с 1767 по 1780 годы уменьшилось на порядок. Интересно, что технология приготовления медных сплавов, из которого чеканили монеты, за полтора века изменилась, и в их структуру стали добавлять кремний. Добавление кремния

повышает твердость и износостойкость материалов на основе меди. Аналогичный подход используется в настоящее время для повышения твердости и износостойкости золотых покрытий путем модификации структуры золота добавлением хрома, кобальта и бора. Серебро, использовавшееся для чеканки монет, содержало в качестве примесей железо, висмут и свинец. Технология нанесения серебряных покрытий, которая использовалась в начале XX века, предполагала наличие компонентов, содержавших серу, хлор и мышьяк. Представляется также интересным факт наличия йода в поверхностном слое 5-копеечной монеты, изготовленной в 1767 году.

Изучение металлизированных тканей, технология получения которых стала активно развиваться в последнее время, имеет свой принципиальный интерес. С одной стороны, металлизация может существенно повысить технические характеристики и потребительский потенциал тканей. С другой стороны,

металлизированные ткани могут использоваться для защиты организма от радиоизлучения различных частот, а также для создания на ткани различных нанотехнических элементов, вплоть до гибких солнечных батарей. В нашей работе исследовалось несколько типов металлических покрытий на тканевой основе. В работе представлены данные, полученные для ткани с медным покрытием. Для покрытий использовалась медь невысокой чистоты. Ткань с медным покрытием толщиной 110 нм не потеряла своей эластичности, при изгибах медное покрытие не шелушилось. Интересной особенностью этого покрытия оказалось то, что его электропроводность наблюдалась только вдоль тканевых волокон.

Литература

1. Ревенко А.Г., Ревенко В.А. Применение рентгеноспектрального метода анализа для исследования материалов культурного наследия (Обзор). Методы и объекты хим. анализа. 2007, т2(1), 4-29.
2. Chu W.K., Mayer J.W., Nicolet M.A. Backscattering spectrometry. *New York: Academic Press*, 1978.
3. Particle-Induced X-ray emission spectrometry. Eds. S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, K.G. Malmquist, *New York: Wiley*, 1995.
4. Klockenkamper R., Von Bohlem A. Total-reflection X-ray fluorescence analysis and related methods. 2nd Edn. *New York: Wiley*, 2015.
5. Егоров В.К., Егоров Е.В., Афанасьев М.С. Ионно-пучковая диагностика тонкопленочных перовскитовых покрытий. *Наноинженерия*. 2012, 11, 38-48.
6. Bird J.R., Williams J.S. Ion beams for material analysis. *Sydney: Academic Press*, 1989.
7. Egorov V.K., Egorov E.V. Peculiarities of the planar waveguide-resonator application for TXRF

Заключение

В работе выполнены рентгенофлуоресцентные исследования с подключением возможностей метода резерфордского рассеяния ионов средних энергий комплекта монет отчеканенных в 18-20 веках в России и тканевого материала с медным покрытием. Получены экспериментальные сведения об элементном составе изученных артефактов.

Благодарности

Авторы благодарят за интерес к работе Ю.М. Миронова. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №15-08-02618, 16-07-00665).

spectrometry, review. *Advances in X-ray chem. Anal. Japan*. 2013, 44, 21-40.

8. Yoneda Y., Horiuchi T. Optical flat for use in X-ray microanalysis. *Rev. Sci. Instr.* 1971, 42, 1069-1070.

9. Egorov E.V., Afanas'ev M.S., Egorov V.K. Progress in TXRF spectrometry achieved by modified waveguide-resonator application. *Add. X-ray Chem. Anal. Japan*. 2016, 47, 1-6.

10. Doolittle R.L. Algorithm for the rapid simulation of the Rutherford backscattering spectra. *NIM*. 1985, B9, 344-351.

11. Serruys Y., Tirira J., Trocellier P. Forward recoil spectrometry – application to hydrogen determination in solids. *New York: Plenum*, 1996.

12. Egorov V.K., Egorov E.V. The experimental background and the model description for the waveguide-resonance propagation of X-ray radiation through a planar narrow extended slit, review. *Spectrochimica Acta*. 2004, B59, 1049-1069.

13. Cahill T.A. Proton microprobes and particle induced X-ray analytical system. *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* 1980, 30, 211-252.