

# Řádkovitost struktury nálezových železných předmětů

Vladimír Ustohal, Vít Jan, Marie Ptáčková

## Úvod

V archeologických nálezech se občas vyskytují železné předměty zhotovené kovářskými postupy, jejichž struktura vykazuje výrazné vrstvení patrné na leptané ploše metalografického makrovýbrusu i pouhým okem. Nemáme na mysli případy, kdy toto vrstvení je důsledkem kovářského svaření pruhů, pásů či tyčí z uhlíkových ocelí s rozdílným obsahem uhlíku a následného kování takto připraveného polotovaru, ale takové případy, které lze charakterizovat velmi jemným vrstvením či řádkováním, patrným zejména při zvětšení světelným mikroskopem. Původ tohoto řádkování je zcela jiný. Obvykle je připisován nehomogenímu rozdělení a následnému působení prvků, které snižují rozpustnost uhlíku v železe. V obecném povědomí metalurgů se takovým účinkem vyznačuje zejména fosfor a také, i když v menší míře, síra.

## Vliv fosforu na řádkovitost

Fosfor je přítomen ve většině železných rud a přechází během výroby až do oceli. Za normální teploty je max. rozpustnost fosforu ve feritu asi 1 %. Piaskovski [1] rozlišuje dýmařské železo s malým (0-0,15 %), středním (0,15-0,45 %) a vysokým obsahem fosforu (0,45-1,00 %). Pod zásaditou struskou pouze v oxidačním údobí tavení je možné obsah fosforu snížit až na 0,02-0,04 %. V ocelích, kde obsah fosforu nepřekračuje téměř nikdy 0,1 %, je fosfor přítomen v tuhém roztoku se železem. Při větším obsahu fosforu (jako je tomu v šedé litině), se objevuje fosfid železa ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ) obsahující 15,6 % fosforu. Tento fosfid obvykle tvoří buď binární eutektikum  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{P}$  s teplotou tání  $1050^\circ\text{C}$ , nebo při větším obsahu uhlíku ternární eutektikum  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{P}-\text{Fe}_3\text{C}$  s teplotou tání  $965^\circ\text{C}$  (steadit).

V důsledku sklonu k odměšování nebývá rozložení fosforu ve ztuhlém ingotu nebo odlitku rovnoměrné. V koncentracích vyšších než je průměrná bývá přítomen v oblastech, které tuhnou poslední. Vzhledem k velmi nízkému koeficientu difúze fosforu zůstávají místní rozdíly v obsahu fosforu většinou zachovány i po normalizačním nebo homogenizačním žhání. Není prakticky možné, aby se rozdíly během tepelného zpracování vyrovnaly.

Fosfor ovlivňuje i rozpustnost uhlíku v tuhém roztoku se železem. Z míst bohatých fosforem je uhlík vytěšňován, například ze zrn austenitu k jejich hranicím. Důsledkem je řádkovitost, která se vyskytuje především u kovaných a válcovaných ocelí. Projevuje se střídajícími se pásy feritu bohatého fosforem a pásy perlitu bez fosforu. Řádkovitost je nepříznivá hlavně u tvrdších ocelí. U měkkých ocelí se většinou nepovažuje za vadu.

Fosfor v tuhém roztoku mírně zvyšuje pevnost a tvrdost oceli, ale značně zhoršuje vrubovou houževnatost. Zvětšuje sklon k lámavosti za studena a zvyšuje její přechodovou teplotu. Ocel s vysokým obsahem fosforu může tvářením za studena dosáhnout tvrdosti až 300 HV [2], což je tvrdost větší než u oceli, která byla nacementována, ale nebyla kalena.

Mnoho železa vyráběného ve středověku zřejmě obsahovalo značné procento fosforu a tudíž nebylo vhodné k výrobě oceli cementací, protože fosfor výrazně snižuje rozpustnost uhlíku v železe (interakční koeficient typu fosfor/uhlík je  $\epsilon_c^{\text{P}} > 0$ ). Rychlost difúze uhlíku fosfor zvyšuje [3]. Proto byla kvalitní ocel vhodná k cementaci a následnému kalení předmětem obchodu.

Důkaz, že příčinou jemného řádkování struktury konkrétního železného předmětu z archeologického nálezu je fosfor, nebývá právě snadný. K analýze většinou chybí nejen přístrojové vybavení, ale i zkušenosti, jak místně stanovit poměrně velmi nízké, přesto však hodnověrné koncentrace tohoto příměšového prvku. Z případů, které jsme až dosud analyzovali, zde pro ilustraci metodiky jeden uvedeme, dle našeho názoru dosti průkazný.

Předmětem s výraznou jemnou řádkovitostí struktury byl železný nůž keltského původu, datovaný do pozdního latěnu [4]. Celkový obsah fosforu v železném materiálu tohoto nože byl 0,99 hmot. %.

K bodové analýze byla použita metoda rentgenové spektrální mikroanalýzy, a to způsob EDA (energieově disperzní analýza). Takto lze získat informace o prvkovém složení různých míst v jednotlivých zrnech slitiny, jednotlivých částic, úvarů, mikroskopických vrstev apod. Přístrojem pro energieově disperzní spektrální mikroanalýzu byl mikroanalýzátor LINK AN 10 000, tvořící jeden celek

s elektronovým mikroskopem JEOL JXA 840 A. Charakteristické rentgenové záření bylo detekováno energiově disperzním spektrometrem. Kvalitativní a kvantitativní analýza spektra byla prováděna s využitím programů ANALYSER a ZAF4/FLS. Analýza probíhala při urychlovacím napětí svazku elektronů 20 kV a době načítání impulsů rtg. záření (kvant) 100 s.

Bodovou analýzou na velkém počtu měřených míst na metalografickém výbrusu vzorku odebraného z nože bylo potvrzeno, že fosfor je ve struktuře oceli vázán dvojím způsobem, a to - chemicky v nekovových vměstcích, ve formě komplexních oxidů, - v tuhém roztoku s feritem.

Nekovové vměstky, oxidické fáze vyskytující se v oceli nože ve značném počtu, představovaly většinou samostatně vyloučené globulární částice bez výrazně přednostního výskytu v řádcích feritických či naopak v řádcích obsahujících převážně perlitická zrna. Jejich rozptýlení v objemu analyzovaného vzorku bylo tedy rovnoměrné. Bodovou analýzou vměstků byly stanoveny střední obsahy přítomných prvků  $x$  a jejich směrodatné odchyly  $s$  (viz *tab. I*).

**Tab. I** Střední chemické složení nekovových vměstků s fosforem

Zjištěné hodnoty	Střední obsah prvku [hmot. %]									
	Al	Si	P	K	Ca	Fe	Mn	Ti	Mg	$\Sigma$
Střední obsah $x$	1,06	8,31	3,15	0,42	1,10	54,60	1,47	0,03	0,28	70,42
Směrodatná odchylna $s$	0,85	4,59	1,98	0,40	1,21	14,92	1,62	0,08	0,34	-

Pozn: Kyslík nebyl analyticky stanovován. Lze předpokládat, že je součástí sloučenin (zejména oxidů), tvořících analyzované komplexní vměstky a tvoří doplněk do 100 %.

Soubory výsledků analýz jednotlivých prvků, ve kterých je směrodatná odchylna větší než střední obsah daného prvku, nemají normální rozdělení. Je to u příměsí Ca, Mn, Ti a Mg.

Převládajícím prvkem v zrnech feritu i perlitu je železo. Obsah příměsových prvků, kromě fosforu, byl pod hranicí detekovatelnosti použitou metodou. Obsah fosforu rozpuštěného ve feritických zrnech rozkovaných do řádků kolísal v rozmezí 0,18 - 0,27 hmot. %, pouze ve dvou místech výjimečně vykázal hodnoty 0,50 a 0,68 hmot. %. V řádcích s perlitickými zrny nebo se směsí zrn perlitu a feritu byl jeho obsah pod mezí detekovatelnosti. Feritické řádky měly šířku pouze v setinách mm (21, 23, 53 a 84 mikrometrů), zatímco řádky se zrny perlitu, případně zrny perlitu a feritu, byly podstatně širší, v desetínách mm (80, 97, 270, 290, 780 mikrometrů). Grafické znázornění obsahu fosforu přednostně rozpuštěného ve feritických řádcích je na *obr. 1*.

## Vliv niklu na řádkovitost

Vznik jemných, střídajících se řádků feritu a perlitu je teoreticky přičítán i jiným prvkům, avšak konkrétní výsledky analýz takových případů jsou v literatuře uváděny velmi zřídka. Proto se zde zmíníme o jednom z těchto prvků, a to niklu, který se na obdobném jevu podílí.

Přítomnost niklu jsme identifikovali v dlátu keltského původu, tentokrát z území Moravy, a to ze Starého Hradiska, známého keltského oppida u Protivanova. Na *obr. 2* je ukázka výrazné řádkovitosti struktury v tomto předmětu. Bodovou analýzou bylo stanoveno rozdělení příměsového niklu. Jak je patrné, je nikl, narozdíl od fosforu, přednostně obsažen v řádcích s perlitickými zrny. Mechanismus působení niklu je zřejmě následující:

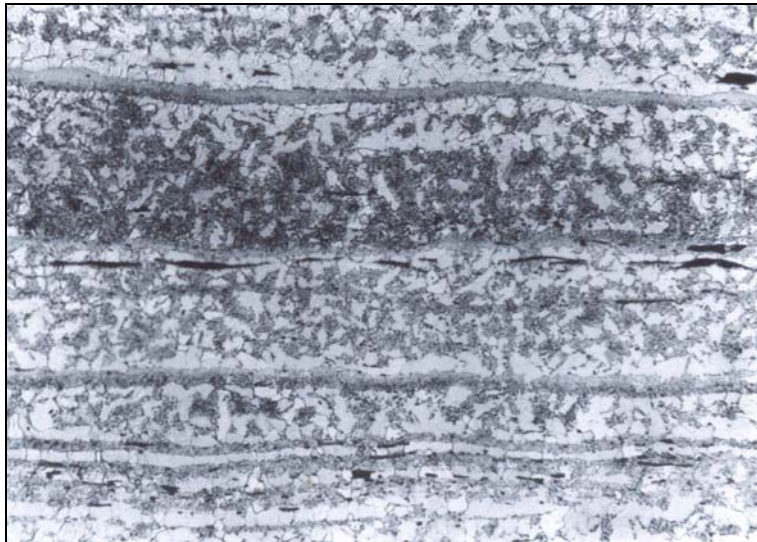
Nikl přešel do nízkouhlíkové oceli vyrobené v dýmačce jako příměsový prvek z rudy. Není bez zajímavosti, že železné rudy z některých lokalit na Dražanské vrchovině, které byly těženy Kelty, obsahují právě tento prvek. V důsledku nehomogenního rozdělení niklu v zrnech austenitu došlo v místech s vyšším obsahem niklu ke zvýšení obsahu uhlíku, neboť nikl rozšiřuje oblast austenitu v soustavě železo – uhlík, a umožňuje tak, např. během kovářského zpracování, přednostní rozpustnost uhlíku v tomto tuhém roztoku. (Pozn.: Ve skutečnosti nikl rozpustnost uhlíku v železe  $\gamma$  i  $\alpha$  snižuje. Interakční koeficient nikl/uhlík je  $\epsilon_c^{Ni} > 0$ , viz [3]). Během tváření materiálu s chemicky rozdílnými mikroobjemy v zrnech došlo k vytvoření řádků a při jejich chladnutí ke vzniku rozdílných struktur. Mikroobjemy austenitu obohacené uhlíkem transformovaly v perlit, zatímco mikroobjemy s nízkým obsahem niklu, a tedy i uhlíku, transformovaly na ferit.

## Závěr

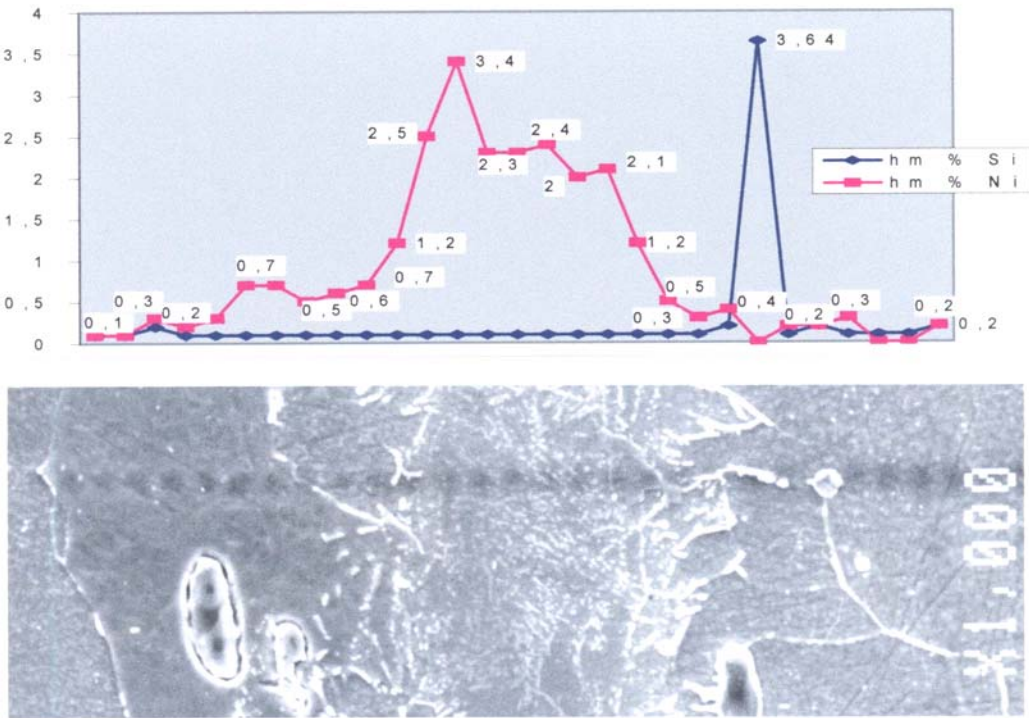
S použitím rtg. energiově disperzní spektrální bodové mikroanalýzy (EDA) bylo ve dvou železných předmětech keltského původu prokázáno, že se na vzniku řádkovité struktury může podílet nejen fosfor, ale také nikl. Fosfor snižuje rozpustnost uhlíku v austenitických zrnech. Nikl působí jako austenitotvorný prvek tím, že v místech jeho zvýšené koncentrace dochází během kování k přednostní tvorbě austenitu a k přerozdělování uhlíku do této fáze. Ve tvářené oceli se pak úzké řádky feritu střídají se řádky perlitu, případně s řádky tvořenými směsí perlitu a feritu.

## Literatura a prameny:

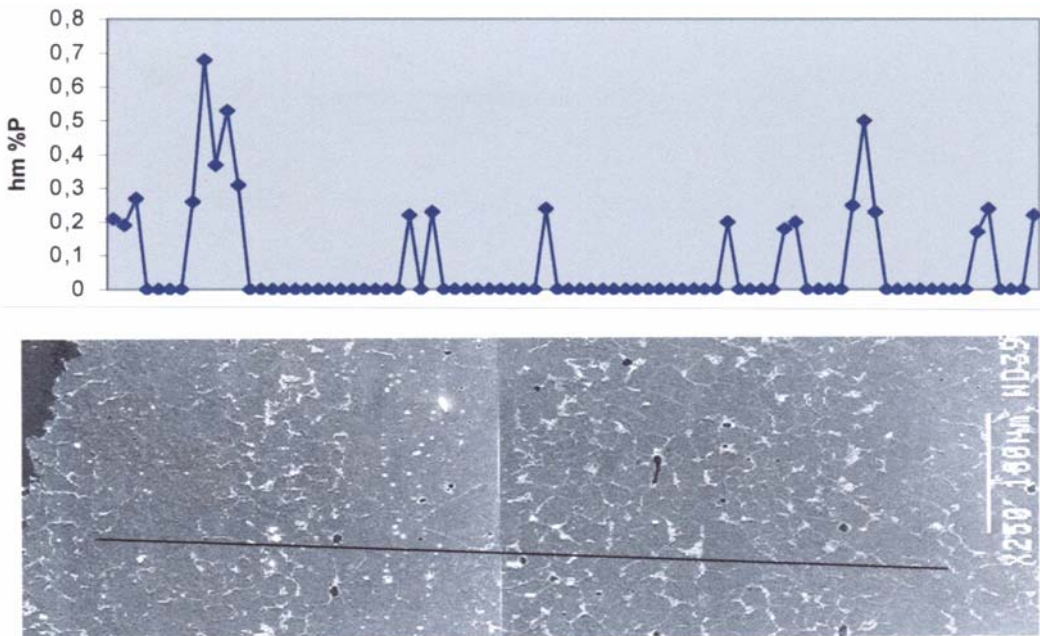
- [1] PLEINER, R. 1962: Staré evropské kovářství. Nakl. ČSAV, Praha, s. 21.
- [2] TYLECOTE, R. F. 1987: The early history of metallurgy in Europe. Longman Archaeology Series. London, s. 260.
- [3] PILOUS, V. – STRÁNSKÝ, K. 1998: Structural Stability of Deposits and Welded Joints in Power Engineering. Cambridge International Science Publishing. Cambridge. (ISBN 1898326 088).
- [4] Nůž označený 713. Manching, Ringgriffmesser, Prähistorische Staatsammlung München, No. 1963/1257, poskytl k analýze prof. Radomír Pleiner.



**Obr. 1** Řádkovitá F-P struktura v břitu dláta, Nital, 100 x



**Obr. 1** Průběh koncentrací niklu a křemíku v pruhu perlitu, REM, 1000 x. Vyšší koncentrace niklu koresponduje s perlitickou strukturou



**Obr. 2** Pásovitá struktura způsobená odmišením fosforu: