

Metalografická analýza bronzových predmetov z oblasti severného Potisia

Martina Bogušová, Alena Pribulová

Abstract

The Bronze Age is a significant milestone in human history, though is covered different time periods in different regions of the world. The Bronze Age commenced four thousand years B.C. in Mesopotamia and after as much as two thousand years spread into Europe. It ended also in different moments of time by the overall propagation of iron tools growing into Iron Age. In the Middle Europe the Bronze Age ended in the 8–th century B.C [1].

This contribution is aimed at metallographic analysis of findings from Younger Bronze Age and found in region of North Potisie.

Abstrakt

Bronzová doba je jedným z významných medzníkov v histórii ľudstva. V jednotlivých oblastiach nastupuje v odlišných časových obdobiach. Bronzová doba začala štyri tisíc rokov p.n.l. v Mezopotámii po 2 tisícročiach sa rozšírila v Európe. Bronzová doba skončila v rôznych obdobiach s nástupom doby železnej a rozšírením železných nástrojov. V strednej Európe skončila bronzová doba v 8. storočí p.n.l.

Tento článok je zameraný na metalografickú analýzu archeologických nálezov z oblasti severného Potisia datovaných do mladšej doby bronzovej.

Metalografická analýza nálezov

Analyzované bronzové predmety pochádzajú z oblasti severného Potisia. Nálezy sú datované do mladšej doby bronzovej t.j. 13.–10. stor.p.n.l. Niektoré predmety boli v zachovalom stave, iné boli neúplné a napadnuté koróziou. Nálezy tvoria šperky, súčasti odevov a predmety poľnohospodárskeho i vojenského charakteru. Ich podrobné popisy z archeologického pohľadu sú uvedené v prácach [2–6].

Metalografickej analýze sa podrobilo päť predmetov. Jedná sa o hrot kopije (*obr. 1*), kosáčik (*obr. 2*), sekerku s tuľajkou (*obr. 3*), ihlicu (*obr. 4*), špirálovitý náramok (*obr. 5*).

V *tab. 1* sú na základe EDX analýzy uvedené priemerné koncentrácie prvkov z rôznych miest pre všetky skúmané predmety.

Tab.1 Priemerné koncentrácie jednotlivých prvkov skúmaných predmetov

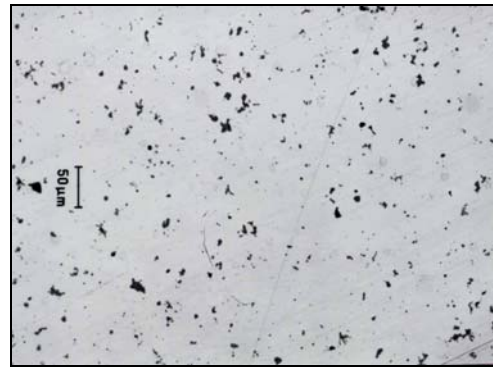
Vz.č.	Cu	Ni	Sn	Ag	Pb	S
.	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
1	92,9	–	5,7	–	–	0,5
2	97,1	–	1,7	0,6<	–	–
3	94,6	0,6	3,3	1,0	0,3<	–
4	93,6	1,2	3,1	1,3	0,4	0,2
5	87,5	–	11,8	0,4<	–	0,2

Vzorka č. 1 – Hrot kopije

Ide o fragment hrotu kopije, ktorý je dokumentovaný na *obr. 1*. Nález pochádza z Pavloviec. Kopija má poškodený list a profilovanú tuľajku s dvoma protiľahlými otvormi. Je druhotne prehnutá. EDX analýza (*tab. 1*) ukázala, že sa jedná o cínový bronz o zložení: 92,9% Cu a 5,7% Sn. Materiál vykazoval znečistenie malým množstvom síry 0,5%. Miesto odberu je vyznačené na *obr. 1*. Povrch vzorky je pokrytý tenkou malachitovou vrstvou.

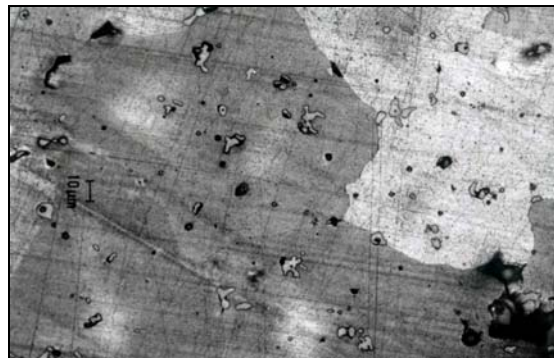


Obr.1 Hrot kopije



Obr.1.1 Neleptaný stav (zv. 200x)

V neleptanom stave (*obr. 1.1*) vidieť, že vzorka po priereze obsahuje inklúzie a póry. EDX analýza ukázala, že sa jedná o sírniky medi. Naleptaním sa zistilo, že ide o liacu štruktúru po žíhaní. Pri žíhaní sa vnútri zŕn chemické zloženie vyrovnáva a zliatina nadobúda polyedrickú stavbu. Štruktúra je tvorená tuhým roztokom alfa v podobe veľkých zŕn (*obr. 1.2*) a je v celom priereze rovnaká.



Obr. 1.2 Neleptaný stav (zv. 500x)

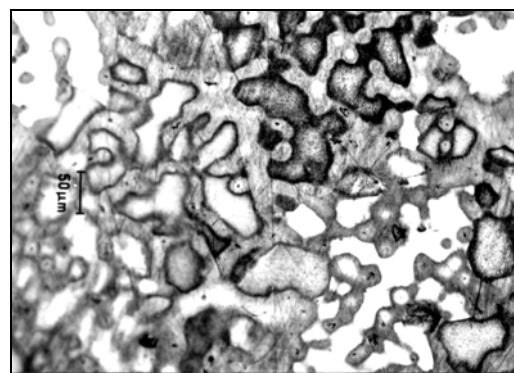
Vzorka č. 2 – Kosáčik

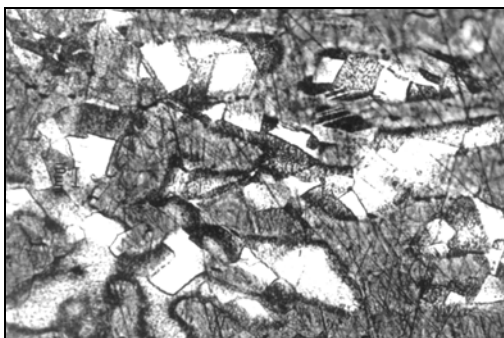
Obr. 2 dokumentuje kosáčik, ktorého tvar je mierne zaoblený. Kosáčik pochádza z lokality Sedliská a je datovaný do 12 stor.p.n.l. Povrch je nezdobený. Asi jedna tretina hrany na vonkajšej, viac zaoblenej strane, je ostrejšia a na opačnom konci sa nachádza mierny výčlenok. Obidva konce sa postupne zužujú do mierneho ostria. EDX analýza (*tab. 1*) ukázala, že sa jedná o cínový bronz o zložení: 97,1% Cu, 1,7% Sn, znečistený 0,6% Ag. Pre metalografickú analýzu sa vyrezala vzorka z miesta, ktoré dokumentuje (*obr. 2*). Ide o priečny rez nálezu. Povrch vzorky pokrývala tenká súvislá vrstva malachitu.



Obr. 2 Kosáčik

Obr. 2.1 Naleptaný stav (zv. 200x)





Obr. 2.2 Naleptaný stav (zv. 500x)

V neleptanom stave bol prierez vzorky pórovitý s jemnými inklúziami. K vytvoreniu veľkému množstvu dutín mohlo dôjsť čiastočne vplyvom korózie a čiastočne aj pri mechanickej príprave vzorky. Pri povrchu vzorky, v oblasti kde sa vyskytovala liaca štruktúra sa pozorovala medzidendritická korózia.

V leptanom stave je štruktúra po celom priereze nerovnaká. V rozšírenej oblasti prierezu vzorky je štruktúra liaca, tvorená liacou dendritickou štruktúrou, (obr. 2.1), ide o tuhý roztok α .

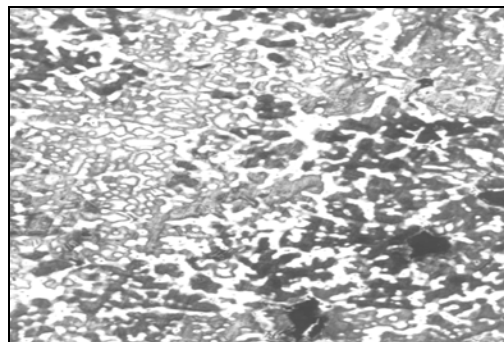
V oblasti ostria sa vyskytovala štruktúra tvárnená, čo dokumentuje (obr. 2.2). Bola tvorená tuhým roztokom α v podobe polyedrických zŕn s rekryštalizačnými dvojčatami. To znamená, že nález bol vyrobený odlievaním a v blízkosti ostria bol ešte tvárnený s následnou rekryštalizáciou. Pri tomto tvárnenom stave sú ešte náznaky chemickej heterogenity pochádzajúcej z liateho stavu.

Vzorka č.3 – Sekerka s tuľajkou

Sekerka s tuľajkou je dokumentovaná na obr. 3, jedná sa o pomerne zachovalý nález z lokality Babie. Povrch bol čistený od koróznych spodín a bol drsný. Sekerka s tuľajkou a uškom mala zobákovite vykrojené ústie tuľajky, tzv. východokarpatského druhu. Hrany na bokoch boli zvýraznené plastickými rebrami. EDX analýza (tab. 1) ukázala, že sa jedná o cínový bronz o zložení: 94,6% Cu, 3,3% Sn, znečistený 0,6% Ni, 1,0% Ag a 0,3% Pb. Nález sa analyzoval iba v pričnom reze, miesto rezu je vyznačené na obr. 3.



Obr. 3 Sekerka s tuľajkou



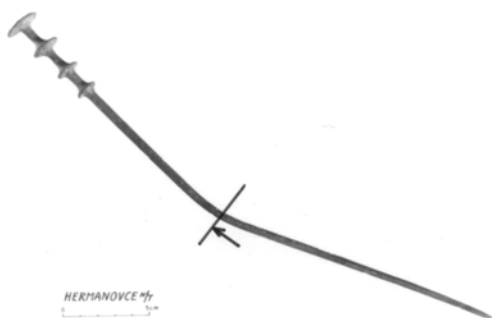
Obr. 3.1 Naleptaný stav (zv. 100x)

V neleptanom stave sa pozorovali v malom množstve jemné inklúzie, póry ako aj väčšie dutiny. K vytvoreniu väčších dutín mohlo dôjsť vypadnutím zoxidovaných segmentov štruktúry počas mechanickej prípravy vzorky.

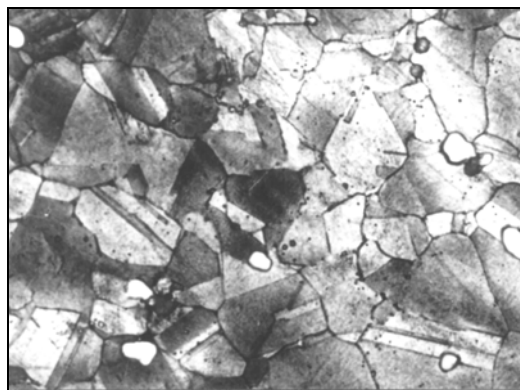
V leptanom stave bola pozorovaná liata štruktúra, tvorená liacou dendritickou štruktúrou (obr. 3.1) predstavujúcou tuhý roztok α . To znamená, že nález bol vyrobený odlievaním. V medzidendritických priestoroch aj v oblasti osi dendritov sa nachádzali jemné inklúzie. Pri okraji vzorky môžeme pozorovať sklzové pásy ako dôsledok dodatočného tvárnenia za studena.

Vzorka č.4 – Ihlica

Ihlica (*obr. 4*) bola zlomená na dve časti nálezcami pri jej ošetrovaní a následnom ohýbaní. Pochádza z oblasti Hercmanoviec nad Topľou, z obdobia mladej doby bronzovej. Jedna časť bola nezdobená a ukončená hrotom, druhá časť bola zdobená kotúčmi, gombíkom a ornamentami. Na zdobenej časti boli štyri kotúče s rôznym priemerom. Najvrchnejší kotúč, ktorý ukončuje ihlicu bol ukončený v strede gombíkom. Medzi tromi vývalkami, ktorých priemer sa smerom nadol zmenšuje, bola jemná rytá výzdoba pozostávajúca z obvodových línií. Pod najnižšie postaveným vývalkom sa nachádzala podobná výzdoba v šírke 35mm, dvakrát prerušená jemne rytým obvodovým vetvičkovým ornamentom. EDX analýza (*tab. 1*) ukázala, že ide o cínový bronz o chemickom zložení: 93,6% Cu, 3,1% Sn, znečistený 1,2% Ni, 1,3% Ag, 0,4% Pb a 0,2% S. Povrch vzorky bol na povrchu pokrytý súvislou vrstvou malachitu. Pre metalografickú analýzu sa urobil rez v mieste, ktoré je vyznačené na *obr. 4*.



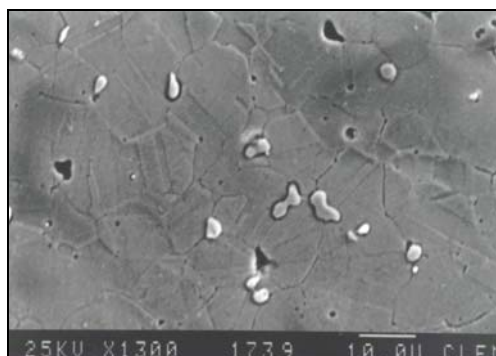
Obr. 4 Ihlica

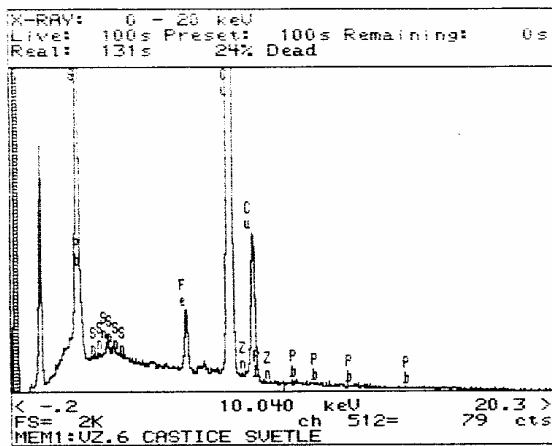


Obr. 4.1 Naleptaný stav (zv.1000x)

Jadro vzorky v naleptanom stave obsahovalo jemné inklúzie, póry a dutiny. Vypadnutie segmentov v dôsledku korózie a pri mechanickej príprave vzorky mohlo zapríčiniť vznik dutín vo vzorke.

V naleptanom stave môžeme pozorovať tvárnenú štruktúru, tvorenú tuhým roztokom alfa v podobe polyedrických zrn (*obr. 4.1*). Štruktúra bola v celom priereze vzorky rovnaká. Rôzna naleptateľnosť vzorky poukazuje na náznaky chemickej heterogenity, pochádzajúcej z liateho stavu. Zrejme pri spracovaní nenastala homogenizácia z hľadiska chemického zloženia. V niektorých zrnách sa nachádzajú rekryštalizačné dvojčatá. Z toho vyplýva, že nález bol najprv tvárnený a neskôr rekryštalizačne žihnaný.





Obr. 4.2 EDX spektrum zo svetlej častice

Obr. 4.3 Naleptaný stav (zv. 13000x)

Jedná sa o jemnozrnnú štruktúru, ktorá môže byť spôsobená opakovaným tvárnením a rekryštalizačným žíhaním prípadne dôsledkom prítomných prímiesí, ktoré pôsobia ako nukleačné centrá pri kryštalizácii, čím sa vytvorí jemná dendritická štruktúra a následne jemná polyedrická štruktúra. Mikroštruktúra bola z hľadiska tvaru zŕn rovnaká, to znamená, že nebola použitá deformácia za studena. Obr. 4.2 ilustruje spektrum zo svetlých častíc v pozdĺžnom reze, ktoré potvrdzuje, že častice obsahujú vyšší obsah síry (tab. 1). Tmavé plochy na obr. 4.3 sú tuhým roztokom alfa a svetlé častice sú sulfidy.

Vzorka č.5 – Špirálovitý náramok

Náramok (obr. 5) pochádzajúci z Hercmanoviec n. Topľou bol vyrobený stočením tyčinky s dvoma závitmi. Tento nález je datovaný do mladšej doby bronzovej. EDX analýza ukázala, že ide o cínový bronz so zložením: 87,5% Cu, 11,8% Sn, znečistený 0,4% Ag a 0,2% S (tab. 1). Na povrchu vzorky sa nachádzala súvislá malachitová koróznna vrstva. Miesto, z ktorého bola odobratá vzorka je zobrazené na obr. 5. V priereze vzorky bola pozorovaná trhlina smerujúca z povrchu vzorky smerom do jadra. Z hlavnej trhliny vyúsťovalo niekoľko menších trhlín.



Obr. 5 Špirálovitý náramok



Obr. 5.1 Neleptaný stav (zv.500x)



Obr. 5.2 Naleptaný stav (zv. 1000x)

V naleptanom stave bol vo vzorke pozorovaný veľký počet cudzorodých častíc, pórov aj dutín (obr. 5.1). V leptanom stave bola štruktúra tvorená polyedrickými zrnami, vo vnútri ktorých sa nachádzajú rekryštalizačné dvojčatá. Štruktúra na obr. 5.2 je tvorená tuhým roztokom alfa a eutektoidom ($\alpha + \delta$) a odpovedá tvárnenému stavu. V objeme vzorky sa pozorovali sklzové pásma ako dôsledok deformácie za studena, zrejme v dôsledku stočenia drôtu do konečnej podoby. Častice globulitického tvaru sú rozložené na hraniciach i vo vnútri zrn. Na základe mikroštruktúry možno predpokladať, že nález bol vyrobený tvárnením s rekryštalizáciou. Spektrum z EDX analýzy z plochy potvrdilo, že vzorka bola z cínového bronzu a bola znečistená sírou a striebrom [7].

Mikrotvrdosť

Mikrotvrdosť sa merala len vo vybraných nálezoch a to pre sekerku s tuľajkou (vzorka č. 3) v liatom stave a pre náramok (vzorka č. 5) v tvárnenom stave. Namerané hodnoty mikrotvrdoosti boli merané v jednej línii pozdĺž vzorky. Bolo použité závažie o hmotnosti 20 g a doba zaťaženia bola 10 sekúnd. Miesta vpichu boli vyberané s ohľadom na štruktúru vzorky. Pre vzorky s liacou štruktúrou to boli miesta v osi dendritov a v medzidendritických priestoroch. Pre vzorky s polyedrickou štruktúrou to boli jednotlivé zrná a zvlášť sa hodnotila mikrotvrdosť v zrnách so sklzovými čiarami.

V tab. 2 sú uvedené priemerné hodnoty mikrotvrdoosti, a prepočítané hodnoty makrotvrdoosti ($HV = k \cdot HV_{0,02}$, $k = 0,7$) a medze pevnosti ($R_m = c \cdot HB$, $c = 4, 5$) [8].

Tab. 2 Priemerné hodnoty HV_{0,02}, HV a R_m.

Č.vz	Miesto vpichu	HV _{0,02}	HV=k.HV _{0,02}	R _m = c.HV [MPa]
3	os dendritov	93	65	293
	Medzidendr.	110	77	347
5	Polyedr.zrna	96	67	302
	polyed.zrna so sklz.čiar.	137	96	432

Záver

Z metalografickej a chemickej analýzy 5 archeologických nálezov z oblasti severného Potisia, datovaných do mladšej doby bronzovej (13–10 stor.p.n.l.) vyplýva nasledovné :

- Všetky nálezy boli vyrobené z cínového bronzu. Použil sa bronz s obsahom cínu v intervale od 1,7 do 11,8%. Nálezy boli v rôznej miere znečistené sírou od 0,2 do 0,5% (vz.č.1, 4, 5), striebrom od 0,4 do 1,3% (vz. č. 2, 3, 4, 5), niklom od 0,6 do 1,2% a tiež olovom od 0,3 do 0,4% (vz. č. 3, 4).
- Z metalografickej analýzy vyplýva, že vzorka č.3 bola vyrobená odlievaním, vzorky č. 4, 5 boli vyrobené odlievaním a tvárnením s následným rekryštalizačným žíhaním. Vzorka č. 2 bola vyrobená odlievaním a lokálne bolo použité tvárnenie s následnou rekryštalizáciou. Vo vzorke č. 1 bolo po odliatí aplikované ešte žíhanie. Vzorky č. 3, 5 boli na okrajoch dodatočne tvárnené za studena, čo potvrdzujú pozorované sklzové pásma. V štruktúre vzoriek č.2, 4 sa dôsledku rôznej leptateľnosti pozorujú náznaky nedostatočného zrovnomenenia chemického zloženia po

- spracovaní liateho stavu.
3. Mikroštruktúra liateho stavu vzorky č. 3 (sekerka) bola homogénna, tvorená tuhým roztokom α . Liacu homogénnu štruktúru po žíhaní tvorenú tuhým roztokom α vykazovala vzorka č. 1 (hrot kopije). Tvárnený stav vzorky č. 5 (náramok) bol tvorený tuhým roztokom α a eutektoidom ($\alpha + \delta$), jednalo sa o heterogénnu štruktúru. Homogénna štruktúra tvárnenej vzorky č. 4 (ihlica) bola tvorená tuhým roztokom α . Vzorka č. 2 (kosáček) vykazovala liatu homogénnu štruktúru tvorenú tuhým roztokom α a lokálne v oblasti ostria sa vyskytla tvárnená homogénna štruktúra, ktorá bola následne rekryštalizačne žíhaná.
 4. Výsledky merania mikrotvrdoosti, ktoré sa robili len na vybraných vzorkách ukázali, že hodnota mikrotvrdoosti v liatom aj tvárnenom stave sa podstatne nelíšili, sú v intervale 93–110 (*tab. 2*). Z toho môžeme usúdiť, že stav štruktúry nemá vplyv na hodnotu mikrotvrdoosti. Podstatne vyššie hodnoty mikrotvrdoosti však boli namerané v miestach sklzových pásiem vo vzorke č. 5 (*tab. 2*). Z toho vyplýva, že plastická deformácia za studena a procesy spevňovania ovplyvňujú hodnoty mikrotvrdoosti výraznejšie. Malý rozdiel v hodnotách mikrotvrdoosti v medzidendritických priestoroch (HV0,02 = 110) a v osiach dendritov vzorky č.3 (HV0,02 = 96) môže byť zapríčinený tým, že cín spevňuje meď. Možno sa domnievať, že pravekí výrobcovia úmyselne dodatočne deformovali za studena niektoré nálezy s cieľom získať požadovaný konečný tvar výrobku, resp. výzdobu. Keďže sa jedná o vzácné archeologické nálezy nebolo možné meranie makrotvrdoosti ani pevnosti, lebo z uvedených nálezov bolo možné vyrezať na analýzy len malé vzorky. Analogickú závislosť majú aj hodnoty prepočítané na makrotvrdosť a následne na medzu pevnosti.
 5. Metalografickým rozborom skúmaných 5 archeologických predmetov pochádzajúcich z oblasti severného Potisia sa rozšíril súhrn informácií. Tie nám umožňujú získať určitý obraz o vyspelosti výrobných technológií pri výrobe bronzových predmetov.

Literatúra

- [1] NOVOTNÝ, B. a kol.: Encyklopédia archeológie, Obzor, Bratislava, 1986
- [2] BUDINSKÝ, V.–KRIČKA: Bronzové nálezy z kotliny a poriečia Tople na východnom Slovensku, In: 60 rokov Šariského múzea v Bardejove, 1997, s.75–133
- [3] MAČALOVÁ, H.: Nález bronzovej sekerky z Hercmanoviec nad Topľou, AVANS 1982, Nitra, 1983, s. 162
- [4] KOTOROVÁ, M.–JENČOVÁ, M.: Prehistória a najstaršie dejiny mikroregiónu Hanušoviec, In: Hanušovec nad Topľou, b.m.v.1998, s.38–39
- [5] JENČOVÁ, M: Nález bronzovej kopije v Pavlovciach, AVANS 1992, Nitra, 1993, s. 67
- [6] KOTOROVÁ, M.–JENČOVÁ, M.: Nález dvoch bronzových ihlíc z Hercmanoviec nad Topľou, AVANS 2000, Nitra, 2001, s.100–101
- [7] BOGUŠOVÁ, M : Štruktúra a vlastnosti bronzových predmetov z oblasti severného Potisia (Diplomová práca.), Technická univerzita v Košiciach. Hutnícka fakulta, Košice, 2003
- [8] VELES, P.: Mechanické vlastnosti a skúšanie kovov, ALFA, Bratislava, 1985