



A FOSZFOR SZEREPE A VAS ARCHEOMETALLURGIÁJÁBAN

Tézisfüzet

Thiele Ádám
okleveles gépészmérnök

Témavezető:
Dr. Dévényi László
c. egyetemi tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Kar
Pattantyús-Ábrahám Géza Gépészeti Tudományok Doktori Iskola
Anyagtudomány alprogram

Budapest
2014

*Az értekezés bírálatai és a védésről készült jegyzőkönyv a későbbiekben a Budapesti
Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának Dékáni
Hivatalában megtekinthetők*

Bevezető

Az archeometallurgia a fémek előállításának és feldolgozásának múltját vizsgálja. Ezt a kettős felosztást követem a dolgozatomban is, amely két fejezetből áll.

Az első a foszfor szerepét tárgyalja Somogy avar és honfoglalás kori vaselőállításának vonatkozásában. Ebben egyrészt az archeometallurgiai jelentőségű somogyi gyevasérccek geokémiai jellemzőivel foglalkozom, másrészt pedig azzal, hogyan módosítható a vasbucva foszfortartalma a bucavaskohászat során.

A második fejezet a speciális, nagy foszfortartalmú bucavas, az ún. foszforvas feldolgozásával foglalkozik, és a foszforvas szerepét vizsgálja a damaszkolt pengékben. Ezeknél, mint az elmúlt évtizedben kiderült, a foszforvasat nagy mennyiségben használták fel. Ennek első felében a középkori damaszkolt pengékben használt foszforvas foszfortartalmának meghatározásával foglalkozom, a másodikban pedig azzal, hogy milyen mechanikai tulajdonságai voltak a középkori damaszkolt kardpengéknek, és a damaszkolás valóban kedvezően módosította-e a mechanikai tulajdonságokat, vagy csupán díszítő funkciója volt.

A foszfor szerepe Somogy avar és honfoglalás kori vaskohászatában

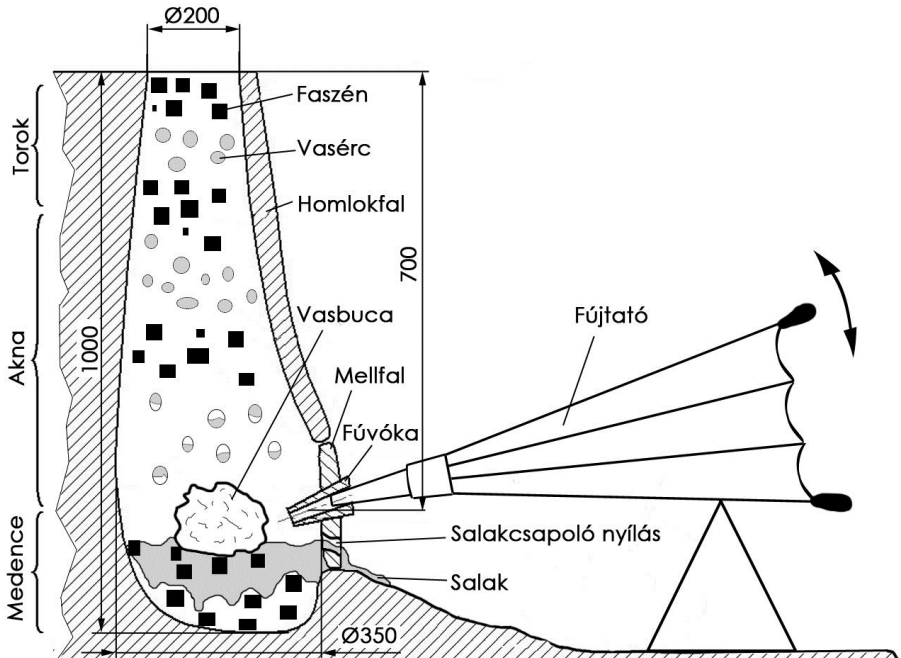
Iparrégészeti előzmények

Magyarországon az elmúlt évtizedek iparrégészeti feltárásai során a középkori vaskohászat nyomaira bukkantak. Az egyik nagy vaskohászati centrum Somogyban volt, ahol avar és honfoglalás kori bucakemencék kerültek napvilágra, összesen 8 régészetileg feltárt lelőhelyen.

A középkori Somogyban kétféle bucakemence típus volt használatban. Az avarok a szabadon álló avar vagy nemeskéri változatot használták, míg a honfoglaló magyarok a műhelygödör oldalfalába épített, fajszi típusú, beépített bucakemencét.

Kísérleti előzmények

Korábban számos ún. próbakohósítást végeztem el a fajszi típusú, beépített bucakemence másolatával nyírségi gypvasérceket kohósítva. Ezek a gypvasércek nagy foszfortartalmúak voltak, és kohósításukkor a foszfor a salakfázis és a vasfázis közötti megoszlással bekerült a vasbucába. Ha a foszfor kb. 2 wt%-nál nagyobb mennyiségben jelent meg a vasfázisban, a vasbucá melegtörékeny lett, mert a szemcsehatárokon megjelenő vas-vasfoszfid eutektikum a kovácsolás 1100-1300°C-os hőmérsékletén megolvadt. 2 wt% P-tartalom alatt bár a vasbucá kovácsolható volt, a belőle kikovácsolt vastárgyak ridegek és törékenyek lettek.



1. ábra: A próbakohósításokhoz használt fajszi típusú bucakemence geometriai méretei, felépítése és a kísérletek elrendezési vázlata

A kutatás célja, kérdések

A kísérleti tapasztalatok alapján vetődött fel az a kérdés, hogy vajon Somogyban, ahol nagyon intenzív vaskohászat folyt az avar és honfoglalás korban, szembesültek-e a foszfor okozta súlyos technológiai problémákkal, és ha igen, akkor milyen megoldást találhattak rá?

A vizsgált anyagok és vizsgálati módszerek

Dr. Kericsmár Zsolt geológussal közösen elvégzett terepbejárások során feltérképeztük a somogyi gyevasérc telepeket és megállapítottuk, hogy elsősorban az óholocén ártéri, mocsári-lápi környezetben kialakult, jelenkori patakmedrekben feltáruló ún. biogén gyevasérc lencsékben, illetve egyes, ezek áthalmazásával és dúsításával keletkezett ún. áthalmazott gyevasérc rétegekben található gyevasérc szolgált a Somogyban folyó avar és honfoglalás kori vaskohászat ércbázisául. A begyűjtött mintákon röntgen fluoreszcens vegyelemzéseket végeztem.

Összehasonlító anyagvizsgálatokat végeztem régészeti salakmintákon, illetve három somogyi gyevasérc telepről származó érccel elvégzett próbakohósításokkal kapott kísérleti salakmintákon. A kísérletek során megvizsgáltam a CaO beadagolásának hatását a vasbucva foszfortartalmára.

Új tudományos eredmények

1. Tézis: A somogyi avar és honfoglalás kori bucavaskohászatban a területen fellelhető foszfordús gyevasérccek kohósításával nagy foszfortartalmú bucavasak voltak előállíthatók [I-VI].

Ezt alátámasztja, hogy:

- a területen folyó vaskohászat ércbázisát adó óholocén biogén gyevasérc lencsék, illetve ezek áthalmazásával és természetes úton való dúsulásával keletkezett áthalmazott gyevasérc rétegekből kifejthető ércek foszfor-pentoxid tartalma nagy, 3-7 wt%, mert a mocsári-lápi környezetben, vaskbaktériumok közreműködésével kialakult nagy fajlagos felületű gyevasérccek a terület vegetációjának bomlásából származó, vízben oldott foszfát ionokat abszorbeálták;
- ezen gyevasérccek korhú próbakohósításai során 0,9-4,5 wt% foszfort

tartalmazó, melegtörékenységet mutató és szobahőmérsékleten rideg viselkedésű bucavas volt előállítható;

- a somogyi vaskohászati műhelyekből származó avar kori és honfoglalás kori folyósalakok átlagos kémiai összetételére nagy, 2-8 wt%-os foszfor-pentoxid tartalom jellemző, illetve az irodalom alapján a somogyfajsi vaskohászati műhelyben még feldolgozatlanul fellelt négy vasbuca is nagy, 0,4-1,22 wt%-os foszfortartalmú.

2. Tézis: A somogyi avar és honfoglalás kori buca vaskohászatban a területen fellelhető foszfordús gyepvasércek kohósításával előállított bucavasak foszfortartalmának csökkentésére CaO-tartalmú betétanyagokat (mészkövet, meszesebb gyepvasérceket vagy fahamut) használtak [IV-VI].

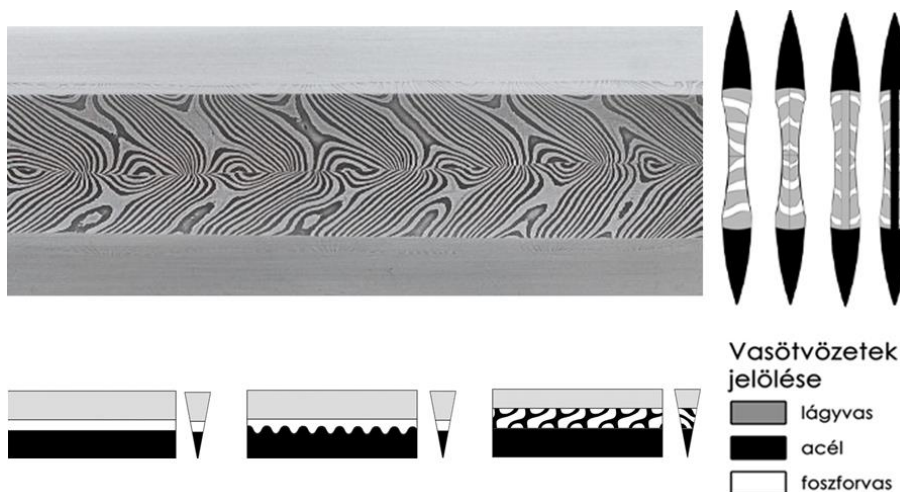
Ezt alátámasztja, hogy:

- a somogyi gyepvasércekre a feltöltődött, illetve kiemelkedő terület talajosodásának következtében általában jellemző a nagy, 3-14 wt%-os CaO-tartalom. Emellett a területen változó keménységű és mennyiségű meszes gumók vagy rétegek formájában jelentkező karbonátkiválások is megfigyelhetők;
- a petesalmi, archeometallurgiai szempontból nagy jelentőségű gyepvasérc telepről származó, 7 wt% P_2O_5 -tartalmú foszfordús gyepvasérc próbakohósításakor 1/10 majd 2/10 CaO/pörkölt gyepvasérc tömegarányban beadagolt égetett mész hatására 4,5 wt%-ról 0,9 wt%-ra, majd 0,1 wt% alá csökkent a kapott vasbuca foszfortartalma, tehát a nagy foszfortartalmú gyepvasérc is alkalmasak lehetnek kis foszfortartalmú, nem rideg vasbuca előállítására;
- a somogyi vaskohászati műhelyekből származó avar kori és honfoglalás kori folyósalakok CaO-tartalma nagy, 6-25 wt%-os, amelyekben a foszfor a szövetszerkezetükben tús megjelenésű kalcium-foszfát formájában kötve volt megtalálható.

A foszforvas szerepe a damaszkolt pengékben

Archeometriai háttér

A damaszkolt pengék kiváló mechanikai tulajdonságairól máig nagyon sok mítosz, legenda él a köztudatban, amelyeket általában a szakirodalom is megerősít. Az elmúlt évtizedben elvégzett archeometriai vizsgálatok során kiderült, hogy a középkori damaszkolt pengéknél foszforvasat használtak fel díszítő célra. Kardok esetén a penge középső része (ld. ábra), kések esetén pedig a penge foka volt damaszkolt.



2. ábra: A 6-10. századi damaszkolt kardpengék és a 9-13. századi foszforvassal díszített késpengék leggyakoribb felépítése

A kutatás célja, kérdések

Az első fejezet alapján felvetődik a kérdés, hogy milyen mechanikai tulajdonságokkal rendelkezett a középkori damaszkolt pengékben felhasznált foszforvas, és hogy a damaszkolás funkciója mindössze a díszítés volt, vagy kedvezően módosította is a pengék mechanikai tulajdonságait?

A vizsgált anyagok és vizsgálati módszerek

A középkori damaszkolt pengékben felhasznált foszforvas foszfortartalmának meghatározása céljából damaszkolt kard- és késpengék archeometriai vizsgálatát végeztem el. A mintákat Jiří Hošek, cseh archeometallurgus bocsátotta rendelkezésemre. Megfigyelhető volt, hogy mindegyik pengénél foszforvasat használtak a damaszkoláshoz foszforvas + lágyvas vagy foszforvas + acél anyagpárosítással. A pengék egy része normalizált, másik része nemesített hőkezelési állapotú volt. A damaszkolt kard- és késpengékben felhasznált foszforvas foszfortartalmát SEM-EDS módszerrel mértem.

A foszforvas mechanikai tulajdonságainak meghatározása céljából, és azért, hogy kiderítsem, hogy a damaszkolás valóban kedvezően módosította-e a mechanikai tulajdonságokat, mechanikai anyagvizsgálatokat végeztem a damaszkolt pengékhez használt bucavas alapanyagokon (lágyvason, foszforvason és acélon, normalizált és nemesített hőkezelési állapotban) és az ezekből damaszkolt próbatesteken. Kémiai összetételük és szövetszerkezetük alapján ezek a próbatestek jól reprezentálták a vizsgált középkori damaszkolt pengéket. Referenciaként S235 anyagminőségű mai acélt választottam. Charpy- és szakítóvizsgálatok segítségével meghatároztam az egyes próbatest típusok jellemző átlagos szilárdsági és szívóssági mérőszámait és azok szórását.

Elvégeztem a kardpengékhez használható anyagok rangsorba állítását a minőségbiztosításban is használt MCA (Multi Criteria Analysis) és az AHP (Analysis Hierarchy Process) módszer segítségével.

Új tudományos eredmények

3. Tézis: A középkori, foszforvas felhasználásával készült, európai damaszkolt pengék archeometriai vizsgálata alapján a pengékhez 0,4-1,4 wt% foszfort tartalmazó foszforvasat használtak fel. Az ilyen foszforvasat jól reprezentáló, korhűen előállított bucavas a mechanikai anyagvizsgálati eredmények alapján rendkívül rideg és törékeny, a szívósságára és az

alakíthatóságára jellemző mérőszámok kicsik, az átlagos ütőmunka $KV = 2$ J, az átlagos fajlagos törési munka $W_c = 20$ J/cm³, az átlagos szakadási nyúlás $A = 5$ %, az átlagos kontrakció pedig $Z = 3$ % [VII, VIII, X].

4. Tézis: A középkori, foszforvas felhasználásával készült európai damaszkolt pengék esetében a damaszkolás mint eljárás, a szakirodalom ide vonatkozó megállapításaival és a közhiedelemmel ellentétben, nem módosította kedvezően a mechanikai tulajdonságokat, funkciója csupán a díszítés volt [VII-X].

Ennek oka, hogy a középkori, foszforvas felhasználásával készült, európai damaszkolt pengék archeometriai vizsgálata alapján korhűen előállított, a középkorban a damaszkoláshoz felhasznált lágyvas, foszforvas és acél (normalizált és nemesített állapotban) próbatestek és a damaszkolt próbatestek összehasonlító mechanikai anyagvizsgálati eredményeinek alapján kijelenthető, hogy a damaszkolás során a felhasznált alapanyagok mechanikai tulajdonságokat jellemző mérőszámok – függetlenül a damaszkolás során kialakított mintázattól – kiátlagolódnak, ezért a rideg és törekeny foszforvas felhasználásával készült damaszkolt anyagok jóval kevésbé szívósak és alakíthatóak, mint a lágyvas vagy acél önmagában.

5. Tézis: A középkori, foszforvas felhasználásával készült, európai damaszkolt kardpengéknél az igénybevételekkel szemben mutatott ellenállás szempontjából a kardok középső, damaszkolt részéhez a legjobb anyagpárosítás a foszforvas és a nemesített acél volt [VII].

Ezt a középkori, foszforvas felhasználásával készült, európai damaszkolt pengék archeometriai vizsgálata alapján általam korhűen előállított, a középkorban a damaszkoláshoz felhasznált bucavas alapanyagokat jól reprezentáló lágyvas, foszforvas és acél (normalizált és nemesített állapotban) próbatestek és az ezekből damaszkolt próbatestek összehasonlító mechanikai anyagvizsgálati eredményeinek az MCA és az AHP módszerrel történt kiértékelése támasztja alá.

Az eredmények alkalmazása

Az eredményeknek technikatörténeti jelentőségük van.

Az eredmények hasznosíthatóságát másrészt az oktatásban, például a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi karán oktatott „Archeometallurgia” című BSc tantárgy, az „Archeometallurgia” című MSc kiegészítő szakirány és a Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskolájában oktatott „Rekonstrukciós Archeometallurgia” PhD tantárgy keretein belül látom.

Az eredmények harmadrészt az idegenforgalomban is hasznosíthatók. A középkori vasipar látványos és emberközelű. Ezt felismerve Nyugat Európában több szabadtéri múzeum, skanzen mutatja be a középkori vaskultúrát állandó vagy időszakos programként. Egy ilyen állandó bemutatóhely létrehozása kezdődött meg Ózdon és Somogyfajszon, élénkítve mindkét gazdaságilag elmaradott térség idegenforgalmát.

Publikációk

- I. **Thiele, Á.**; Török, B. 2011: Vastermelés, vaskihozatal és a kohósított gyepvasércek minimálisan szükséges vastartalma az avar és Árpád-kori vasbucakohászatban / Iron production, iron yield and the minimal iron content of bog iron ores regarding Avar and Árpád-age bloomery iron smelting, Archeometriai Műhely, vol 8:(4), pp. 345-350
- II. **Thiele, Á.** 2012: Smelting experiments in the early medieval fajszi-type bloomery furnace and the metallurgy of iron smelting, Periodica Politechnica – Mech. Eng. vol 54:(2), pp. 99-104
- III. **Thiele Á.**; Dévényi, L. 2012: Modelling possibilities of the medieval bloomery process under laboratory conditions, Materials Science Forum, vol 729, pp. 290-295
- IV. Török, B.; **Thiele, Á.** 2013: Smelting bog iron ores under laboratorial conditions – the role of phosphorus in the archaeometallurgy of iron in Somogy county, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol 47, 012034
- V. Kercksmár, Zs; **Thiele, Á.**: A belső-somogyi gyepvasércek genetikája és geokémiai jellemzői, földtani és archeometallurgiai megközelítés

alapján / Genetic types and geochemistry of bog iron ore deposits from Inner Somogy, from a geological and archaeometallurgical perspective, Földtani Közlöny, (in press)

- VI. **Thiele, Á;** Török, B.; Költő, L.: Energy dispersive X-ray analysis (SEM-EDS) on slag samples from medieval bloomery workshops – the role of phosphorus in the archaeometallurgy of iron in Somogy County, Hungary, Proceedings of the 39th International Symposium for Archaeometry, Leuven (2012), Eds: Rebecca B. Scott, Dennis Braekmans, Mike Carremans and Patrick Degryse, pp. 102-112
- VII. **Thiele, Á;** Hošek, J.; Kucypera, P.; Dévényi, L.: The role of pattern-welding in historical swords – mechanical testing of materials used in their manufacture, Archaeometry, (in press)
- VIII. **Thiele, Á;** Hošek, J.: Estimation of phosphorus content in archaeological iron objects by means of optical metallography and hardness measurements, Acta Politechnica Hungarica, (in press)
- IX. **Thiele A.,** Hošek J., Haramza M., Török B.: Revealing the surface pattern of medieval pattern welded iron objects – etching tests conducted on reconstructed composites, Archeologica Technica, (in press)
- X. **Thiele, Á;** Hošek, J.: Mechanical properties of medieval bloomery iron materials – comparative tensile and Charpy-tests on bloomery iron samples and S235JRG2, Periodica Politechnica – Mech, (in press)