

Odlitky z Cu - slitin doby bronzové

Oblast metalurgické produkce začíná být v době bronzové významnou složkou života jejich obyvatel. Předměty - bronzové odlitky z této doby i suroviny používané k jejich výrobě, mohou zároveň poskytnout informace o rozvoji výrobních sil i pravěkých technik a také o stavu znalostí a zkušeností tehdejších metalurgů a slévačů, přičemž se dá předpokládat, že obě profese nebyly jako je tomu dnes rozděleny, ale soustředěny v jedné osobě, popř. skupině. K nalezištím, které u nás mají statut metalurgického produkčního centra, patří také výšinné sídliště z počátku mladší doby bronzové na Cezavách u Blučiny, jižně od Brna.¹⁾ Na této lokalitě byly nalezeny ve značné četnosti doklady metalurgie tavení a odlévání slitin mědi, k nimž patřily mimo jiné odlévací formy, dyzny, struska, keramické lžíce, avšak také bronzové depoty obsahující ve zlomcích suroviny určené k přetavení i samotné bronzové předměty. Analýzou náhodně vybraných zlomků suroviny z této lokality bylo před časem ukázáno,²⁾ že jde o slitinu mědi obsahující v průměru 85,3 % Cu, 11,6 % Fe, 1,41 % Sb, 1,08 % S a 0,60 % Ni. Metalografickou analýzou těchto zlomků bylo dále prokázáno, že metalurgové - slévači zpracovávali na sídlišti u Blučiny vcelku jakostní výchozí suroviny, polotovary o dobré metalurgické čistotě, jejichž jakost se přetavením mohla ještě zvýšit. Abychom ověřili, zda odlitky z tohoto sídliště mohly být vyrobeny přetavením zlomků - vratného odpadu soustředěného v jejich okolí, byly vybrány tři zlomky bronzových předmětů - srpů, nože a sekyry, a podrobeny prvkové a strukturní analýze. Analýza proběhla s cílem získat zároveň maximum informací k rekonstrukci výrobní technologie uvedených tří předmětů.

Metody analýz a výsledky

K prvkové analýze byla využita metoda energiově disperzní rentgenové spektrální mikroanalýzy na přístroji Tracor -N2000 ve spojení s elektronovým rastrovacím mikroskopem JSM-840.

K analýze metalografické byl použit jednak již uvedený mikroskop JSM-840, jednak světelný mikroskop Zeiss - Neophot II s mikrotvrdoměrem Hanemann. Lomy analyzovaných odlitků byly snímkovány taktéž v elektronovém rastrovacím mikroskopu. Způsob odběru vzorků je uveden na obr. 1.

Stanovené hodnoty chemického složení, a to jak průměrného složení odlitků z plochy cca 0,3 x 0,3 mm při rastrujícím elektronovém svazku, tak i hodnot změřených bodovou analýzou v jednotlivých fázích při pevném svazku, jsou uspořádány v tab. 1.

Z výsledků analýz průměrného složení plyne, že jde o slitiny na bázi mědi s obsahem cínu v rozmezí 3,4 až 5,9 hmotn.% a s příměsemi 0,6 až 0,9 % Ni, 0,2 až 0,5 % Fe a 0,5 až 0,6 % S. Nejvyšší obsah cínu byl zjištěn u sekery (5,92 %), nejnižší u nože (3,37 %). I když rozdíly nejsou velké, ztěží může jít o odlitky z jedné tavby. Obsah příměsí je relativně nejvyšší rovněž u sekery a činí 0,93 % Ni, 0,53 % Fe a 0,62 % S. Nejnižší obsah příměsových prvků má taktéž nůž a to 0,59 % Ni, 0,24 % Fe a 0,45 % S.

Podle chemického složení je možno analyzované předměty označit jako cínové bronzы, přestože podle platných ČSN pouze srp a nůž splňuje podmínku, že součet % Cu + % Sn + % Ni je rovný nebo větší než 99 %³⁾ (u srpu činí tento součet 99,2 %, u nože 99,4 % a u sekery jen 98,9 %).

Metalografickou analýzou, doplněnou bodovou mikroanalýzou na rtg. dispersním mikroanalyzátoru, byly ve struktuře odlitků nalezeny mimo základní fázi tvořící matici, ještě další tři fáze. Je to fáze označovaná v literatuře^{3,4)} jako β , dále sulfid mědný Cu_2Sn a oxidy na bázi olova (tab. 1). Všechny zmíněné fáze jsou zobrazeny na snímku sekundárních elektronů (SE) z rastrovacího elektronového mikroskopu (REM) na obr. 2 pořízeném ze struktury srpu. Nejsvětleji se zobrazují oxidy na bázi olova, poté fáze β (která byla nalezena pouze u srpu), dále fáze α , tj. matrice a nejtmavěji se zobrazují sulfidy Cu_2S , které mají také nejnižší průměrné atomové číslo.

V tab. 1 je vedle složení jednotlivých fází uveden také

jejich hmotnostní podíl (s výjimkou oxidické fáze na bázi olova, u níž byl analyzován pouze tento prvek) a jsou zde uvedeny výsledky měření mikrotvrdosti podle Vickerse. Hmotnostní podíl fází byl stanoven bilanční analýzou stejně jako v předcházející práci.²⁾ Analýzu oxidů na bázi olova je nutno pokládat za informativní, neboť částice jsou tak malé, že výsledky jsou ovlivněny složením matrice.

Cín je převážně soustředěn v matrici, tj. ve fázi α , stejně tak jako nikl. Oba prvky fázi α zpevňují, což se projevuje i na hodnotách mikrotvrdosti. Nejvyšší mikrotvrdost matrice byla změřena u sekry, která má vzhledem k noži a srpku také nejvyšší obsah cínu a niklu.

Síra je soustředěna v sulfidu mědném Cu_2S , avšak nedosahuje v něm stechiometrického poměru, který činí 20,15 % S. Železo se rozděluje mezi sulfidy a matrici (tab. 1).

Fáze vzniká peritektickou přeměnou při teplotě 799°C ⁴⁾ ve směsi fází $\alpha + \beta$ a je stabilní podle rovnovážného diagramu⁴⁾ až do teploty 586°C . Fáze β je elektronová sloučenina Cu_6Sn .³⁾ Stanovené chemické složení fáze β v odlitku srpku odpovídá stechiometrickému složení Cu_6Sn velmi dobře (tab. 1).

Metalografické a metalurgické zhodnocení

Mikrostrukturu odlitků přibližují metalografické snímky na obr. 3 až 8.

Mikrostruktura srpku obsahuje velmi málo mikroředin a je poněkud disperzně zpevněna fází β a Cu_2Sn , které se zobrazují jako šedé útvary nerovnoměrné velikosti a tvaru (obr. 3). Řediny se jeví jako černé útvary (obr. 3) a je zajímavé, že břit je téměř prostý mikroředin.

Mikrostruktura nože se rozložením sulfidické fáze Cu_2Sn neodlišuje od předcházejících struktur (obr. 4), avšak v okrajových oblastech je patrná značná koroze a oxidace, postupující přednostně po hranicích zrn, totožných s hranicemi primárních dendritů.

Mikrostruktura sekry se odlišuje od předcházejících menším množstvím vyloučené sulfidické fáze Cu_2Sn (obr. 6)

a intenzivní korozi a oxidací v povrchových oblastech (obr.7). Koroze a oxidace probíhají přednostně po hranicích dendritů a ve skluzových rovinách tuhého roztoku α , podél nichž zřejmě došlo při používání sekery k deformačnímu zpevnění.

U odlitku sekery se zachoval původní lom z doby jejího používání (obr. 1). Tento lom byl očistěn v ultrazvukové čističce a je v zobrazení REM - SE na obr. 8 při malém zvětšení. Mikromorfologie lomu je patrna při tisícnásobném zvětšení na obr. 9. Lom je tvárný, proběhl dutinovým (jamkovým) mechanismem s rozdílnou velikostí jamek, přičemž větší jamky jsou obsazeny částicemi. Pro porovnání byl připraven lom v laboratorních podmínkách z odlitku srpu. Mikromorfologie lomu čepele srpu, zlomené střídavým ohybem je na obr. 10. Tvoří ji opět tvárný lom dutinovým mechanismem, jehož jamky jsou obsazeny částicemi sulfidů, fáze β a oxidů.

Z podobnosti mikromorfologie obou lomů - sekery a srpu, lze usoudit, že sekera mohla být zničena (porušena) analogickým způsobem, tj. kvazistatickým namáháním.

Z chemických analýz cínu a železa v tuhém roztoku tvořícím matici plyne, že matrice je oběma prvky silně přesycena. Rovnovážná rozpustnost železa v systému Cu-Fe do teploty 851°C je dána podle hodnot v literatuře ⁴⁾ rovnicí

$$\% \text{Fe}_{\text{Cu}} = 254,9 \exp (-6024/T) \quad (1)$$

a rozpustnost cínu v systému Cu-Sn v rozmezí teplot 200°C až 350°C podle téže literatury rovnicí

$$\% \text{Sn}_{\text{Cu}} = 9\,246 \exp (-4\,195/T) \quad (2)$$

kde T je teplota v Kelvinech. Při teplotě 200°C se může rozpustit v tuhém roztoku α za rovnovážných podmínek nanejvýš 0,001 % Fe a 1,3 % Sn, přičemž tyto hodnoty se s klesající teplotou dále snižují. V porovnání s koncentracemi Fe a Sn změřenými ve fázi α , jsou rovnovážné koncentrace pro železo řádově a pro cín 2 až 4krát nižší než změřené.

Z toho plyne, že odlitky byly po odlití vyjmuty z formy dříve než zchladly na teplotu okolí a po vyjmutí rychle ochlazeny. U odlitku srpu to mohlo být ještě nad teplotou 586°C , kdy je ve struktuře ještě přítomna fáze β , která se pod tou-

to teplotou již rozpadá.^{3,4)} U nože a sekyry vychází podle rovnice (2) teploty poněkud nižší (cca 534, resp. 563⁰C). K největšímu dendritickému odmíšení došlo při tuhnutí odlitku srpu, v jehož struktuře se zachovala fáze β , jíž odpovídá rozdělovací poměr pro cín mezi fází β a fází α podle tab.1.

$$[\% \text{ Sn}]_{\beta} / [\% \text{ Sn}]_{\alpha} = 8,1 \quad (3)$$

Odmíšení bylo ověřeno také na metalografických výbrusech a to tak, že dendritická struktura srpu, nože a sekyry byla vyvolána naleptáním vodným roztokem persíranu amonného s příměsí smáčedla. Leptalo se ponořením zahřátého vzorku do leptadla. Největší dendritické odmíšení bylo vskutku zjištěno u srpu (obr. 11), poté u nože (obr. 12) a velmi malé odmíšení zjistitelné teprve při větším zvětšení bylo nalezeno u odlitku sekyry (obr. 13).

Zároveň se dá usoudit, že odlitek srpu neprodělal žádné další tepelné zpracování, neboť to by vedlo k rozpadu fáze β a k vyrovnání heterogenity cínu. Naproti tomu u odlitků nože a sekyry takové tepelné zpracování, sestávající např. z ohřevu na teploty nad 500 až 600⁰C, jisté časové prodlevy a rychlého chlazení, nelze vyloučit.

Z analýz zároveň plyne, že k výrobě odlitků nebylo použito surovin - vratného odpadu z téhož depotu, neboť žádný z odlitků neobsahuje antimon, který je v koncentraci 1,41 % pro tyto suroviny charakteristický.^[2] Zároveň je pozoruhodné, že jak vratný odpad tak i odlitky neobsahují arzén, který je častou příměsí bronzů této doby.^[5]

Ve srovnání s požadavky současných ČSN na cínové bronzы pro odlévání, by všechny tři odlitky v podstatě ještě vyhověly požadavkům na slitinu CuSn5 podle ČSN 42 3115, jež má obsahovat 4 a ž 6 % Sn, max. 0,1 % P, max. 0,2 % Pb a v průměru 0,2 % Ni, při % Cu + % Sn + % Ni = 99,0 %. Pevnost v tahu se u těchto bronzů uvádí nad 180 MPa při tažnosti kolem 15 %.

Závěr

Rozboru s využitím prvkové, fraktografické a metalografické analýzy byly podrobeny odlitky srpu, nože a sekyry

vyrobené v mladší době bronzové a pocházející ze sídliště na Cezavách u Blučiny.

Všechny tři předměty byly vyrobeny z cínového bronzu s obsahem cínu v rozmezí 3,4 až 5,9 hmotn. % a jako příměsi obsahovaly 0,6 až 0,9 % Ni, 0,2 až 0,5 % Fe, 0,5 až 0,6 % S.

Téměř s určitostí lze říci, že srp neprodělal po odlití další tepelné zpracování. U nože a sekyry není možno po odlití takové tepelné zpracování, sestávající například z ohřevu na teplotu 500 až 600°C a jisté časové prodlevy na této teplotě, vyloučit.

Všechny předměty byly poměrně houževnaté. Sekyra, u níž se zachoval původní lom, se porušila tvárným způsobem s jamkovou mikromorfologií lomové plochy.

Je pozoruhodné a svědčí to o velké dovednosti tehdejších hutníků a slévačů, že materiály všech tří odlitků by v podstatě vyhověly požadavkům na slitinu CuSn5 podle platných ČSN 42 3115.

Literatura

- 1) Salaš, M.: Metalurgická výroba na výšinném sídlišti z doby bronzové u Blučiny. - "Časopis Moravského muzea" 70, 1985, s. 37-56.
- 2) Stránský, K. - Winkler, Z. - Salaš, M.: Suroviny k výrobě odlitků z Cu - slitin doby bronzové. - "Slévárenství"
- 3) Píšek, F. - Jeníček, L. - Ryš, P.: Nauka o materiálu I. Nauka o kovech 3. svazek, zpracovali Ceněk, M. - Jeníček, L. za spolupráce A. Hrbka. Academia, Praha 1973.
- 4) Metals Handbook, 8th Edition, Vol. 8: Metallography, Structures and Phase Diagrams. ASM, Ohio 1973.
- 5) Tylecote, R.F.: A History of Metallurgy. The Metals Society, London 1976.

Tab. 1 Výsledky mikroanalýz předmětů z Cu - slitin doby bronzové

Předmět	Analyzovaná oblast	Prvek (hmotn. %)					Hmotnostní podíl (%)		Mikrotvrdost	
		S	Fe	Ni	Cu	Sn	Pb	(%)	HV 0,02	HV 0,005
srp	matrice	0,00	0,16	0,97	96,09	2,95	-	92,50	131,8	145,2
	fáze α	0,00	0,11	0,04	0,51	0,44	-	1,00	10,6	15,0
	fáze β^+	-	-	4,66 0,73	71,46 0,77	23,89 0,25	-	4,10 0,69	159,3 15,7	172,9 11,3
	Cu _n S	16,78 0,53	0,38 0,22	-	82,91 0,67	-	-	3,41 0,83	{ 121,6 18,5 153,5***) 16,8	
	oxid Pb	-	-	0,49 0,30	20,79 7,48	1,62 1,38	77,15 8,41			
	průměrné složení	0,58 0,08	0,28 0,06	0,81 0,04	94,65 0,36	3,74 0,22	st.	100,00		
nůž	matrice	0,04	0,17	0,60	95,64	3,56	-	97,42	114,5	136,1
	fáze α	0,06	0,02	6,05	0,47	0,46	-	3,47	1,5	10,4
	Cu _n S	16,04 0,38	0,85 0,33	-	82,81 0,27	-	-	2,71 0,41	-	116,3 23,9
	oxid Pb	-	-	0,22 0,18	42,01 11,63	2,10 0,59	55,70 12,37			
	průměrné složení	0,45 0,02	0,24 0,01	0,59 0,03	95,40 0,09	3,37 0,06	st.	100,00		

Tab. 1 pokračování

Předmět	Analyzo- vaná oblast	Prvek (hmotn. %)					Hmotnost- ní podíl		Mikrotvrdost	
		S	Fe	Ni	Cu	Sn	Pb	(%)	HV 0,02	HV 0,005
sekyra	matrice	0,05	0,25	0,96	93,40	5,33	-	97,39	176,7	172,3
	fáze	0,07	0,03	0,07	0,37	0,34	-	1,65	15,7	13,5
	Cu _n S	18,63 0,48	3,66 0,89	-	77,73 1,23	-	-	1,07 1,99	166,3 23,9	
Cu _n S *)		17,59 0,06	1,97 0,89		80,49 0,83	-	-			
oxid Pb		-	-	0,36 0,22	29,05 9,83	1,64 1,21	69,01 11,20			
průměrné složení		0,62 0,14	0,53 0,12	0,93 0,03	92,05 0,05	5,92 0,22	st.	100,00		

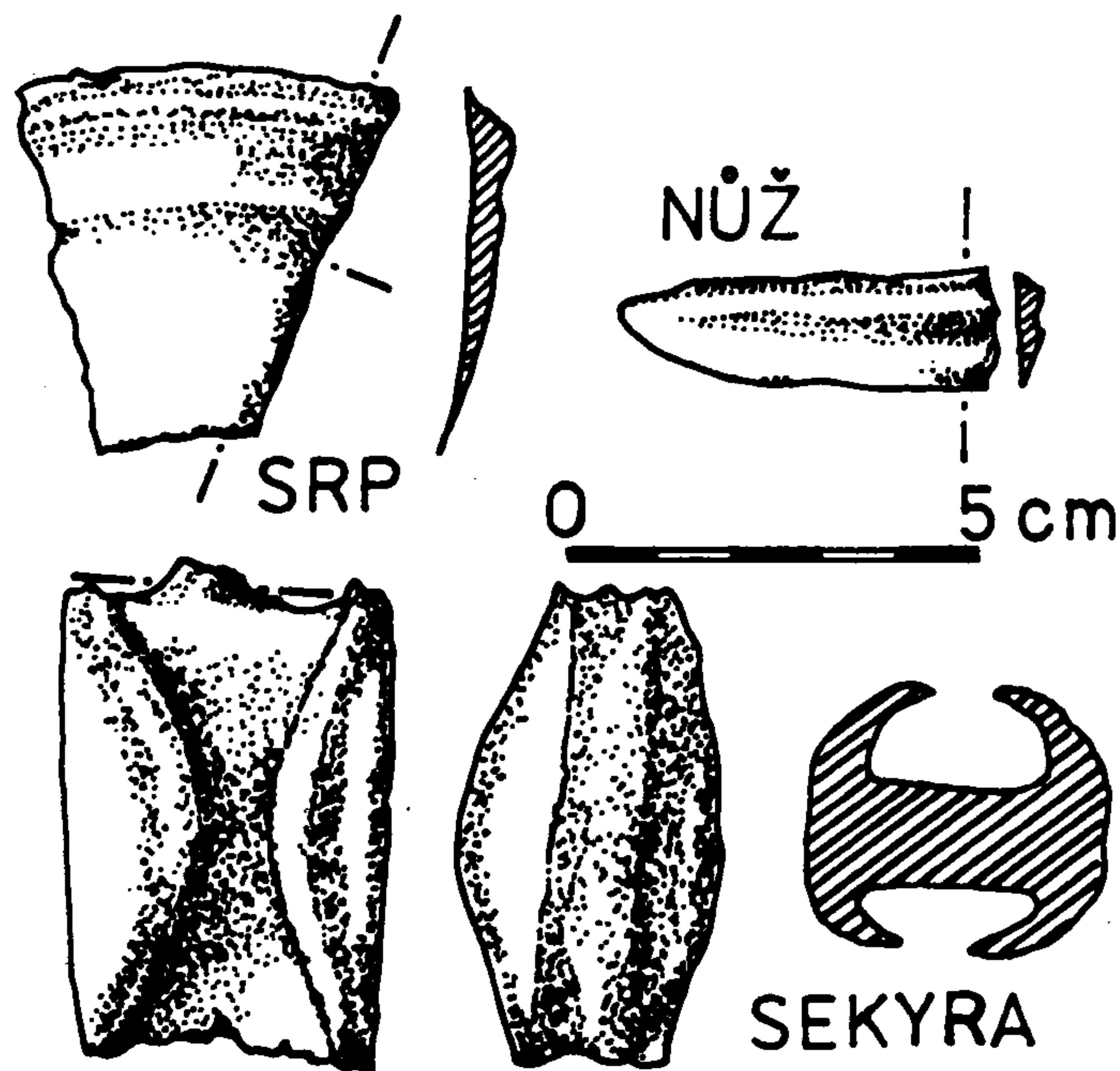
Poznámka: *)měřeno eutektikum

**)mikrotvrdost poblíž bříty,nižší hodnoty

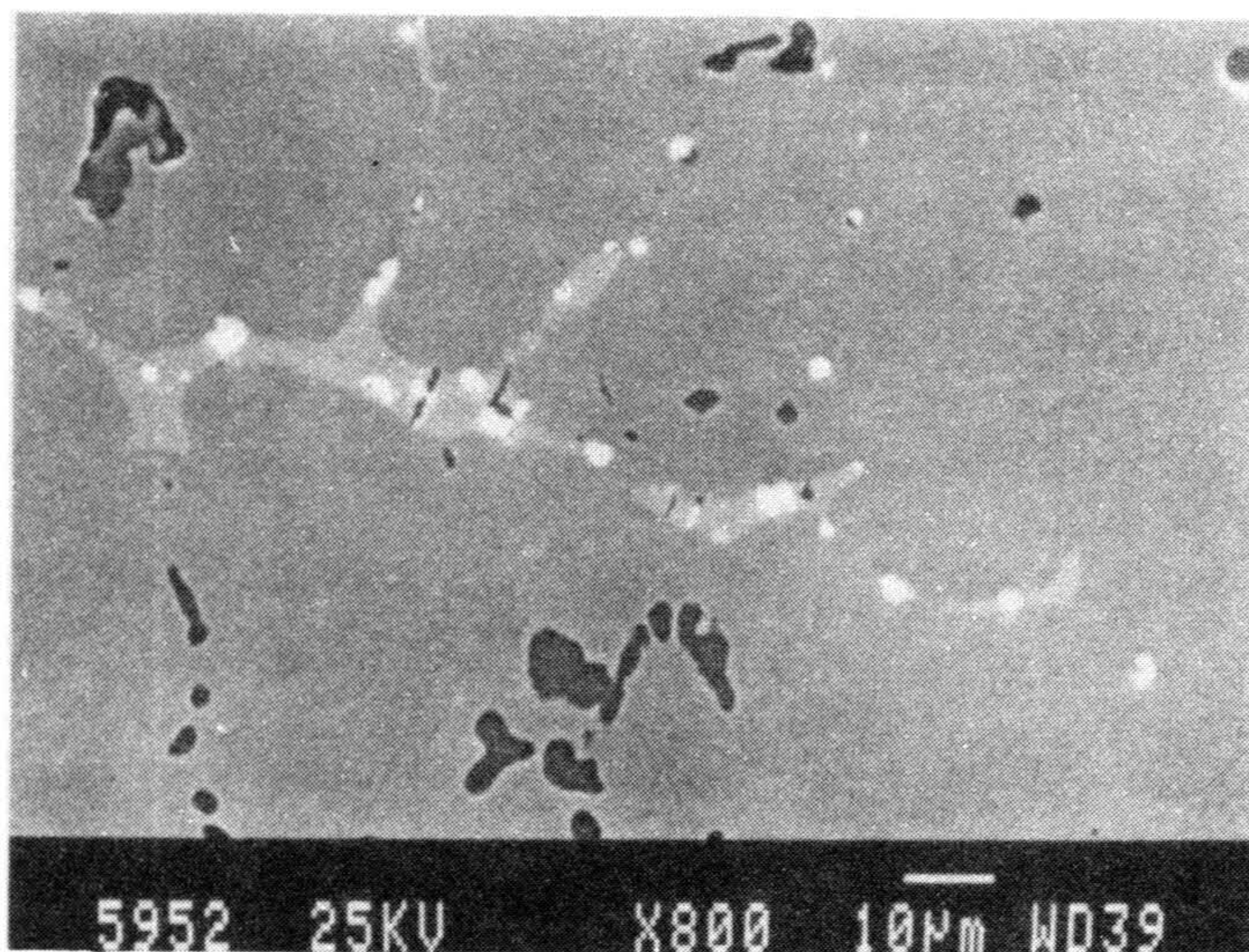
se vztahují k mikrotvrdosti poblíž hřbetu čepele

+)složení odpovídá stechiometrickému vzorci (Cu, Fe)_{5,95} Sn

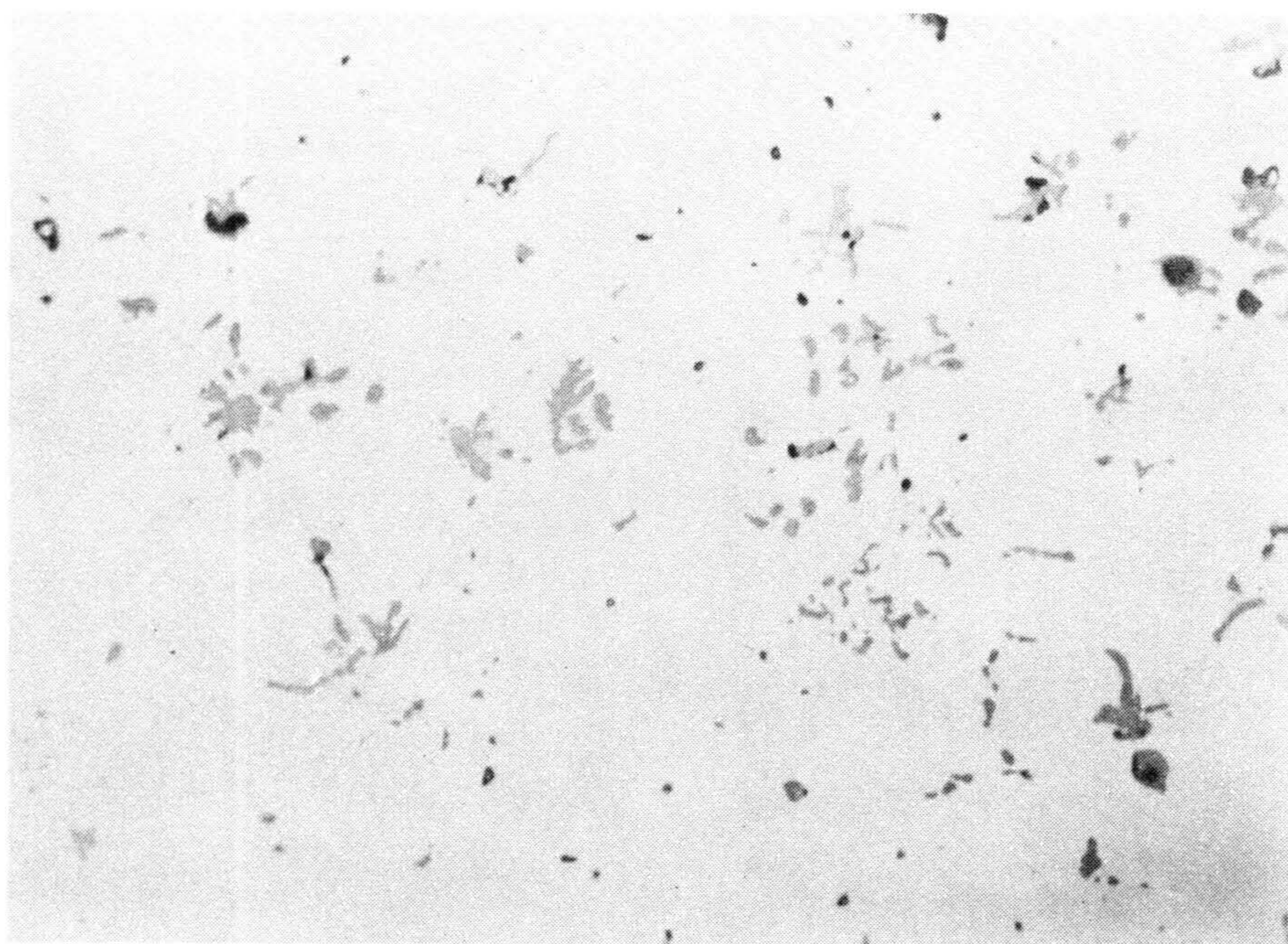
Sichel-, Messer- und Beilgussstücke - Funde aus der jüngeren Bronzezeit von der Siedlung in Cezavy bei Blučina wurden der Element-, fraktographischen und metallurgischen Analyse unterzogen, die nachgewiesen hat, dass sie aus Zinkbronze mit einem Sn-Gehalt von 3,5 - 5,9 % sind und als Beimengen Ni, Fe und S enthalten. Das Sichelgussstück wurde nicht weiter wärmebehandelt - bei dem Messer um dem Beil kann es nicht ausgeschlossen werden. Alle Gegenstände waren verhältnismässig zäh.



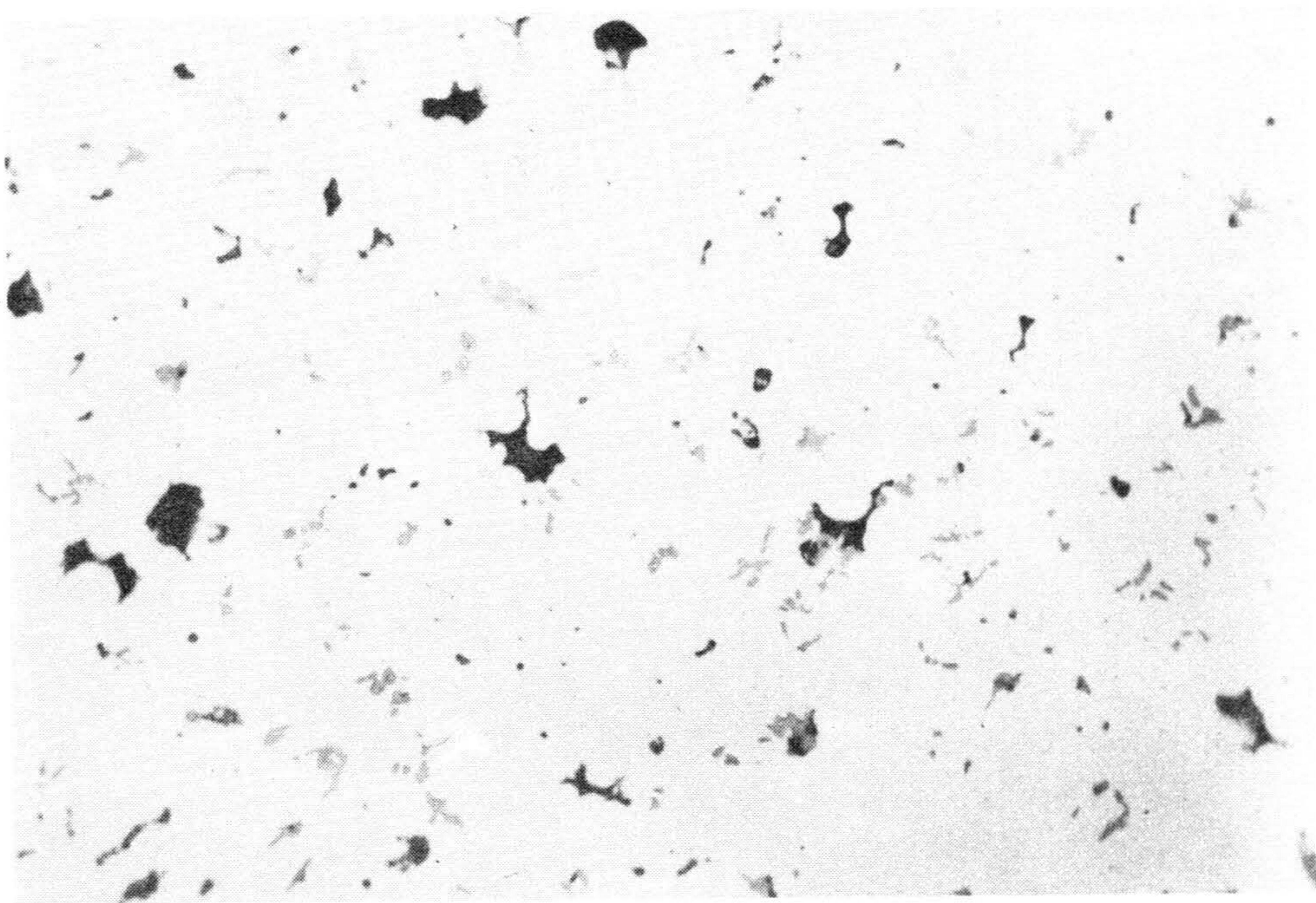
Obr. 1



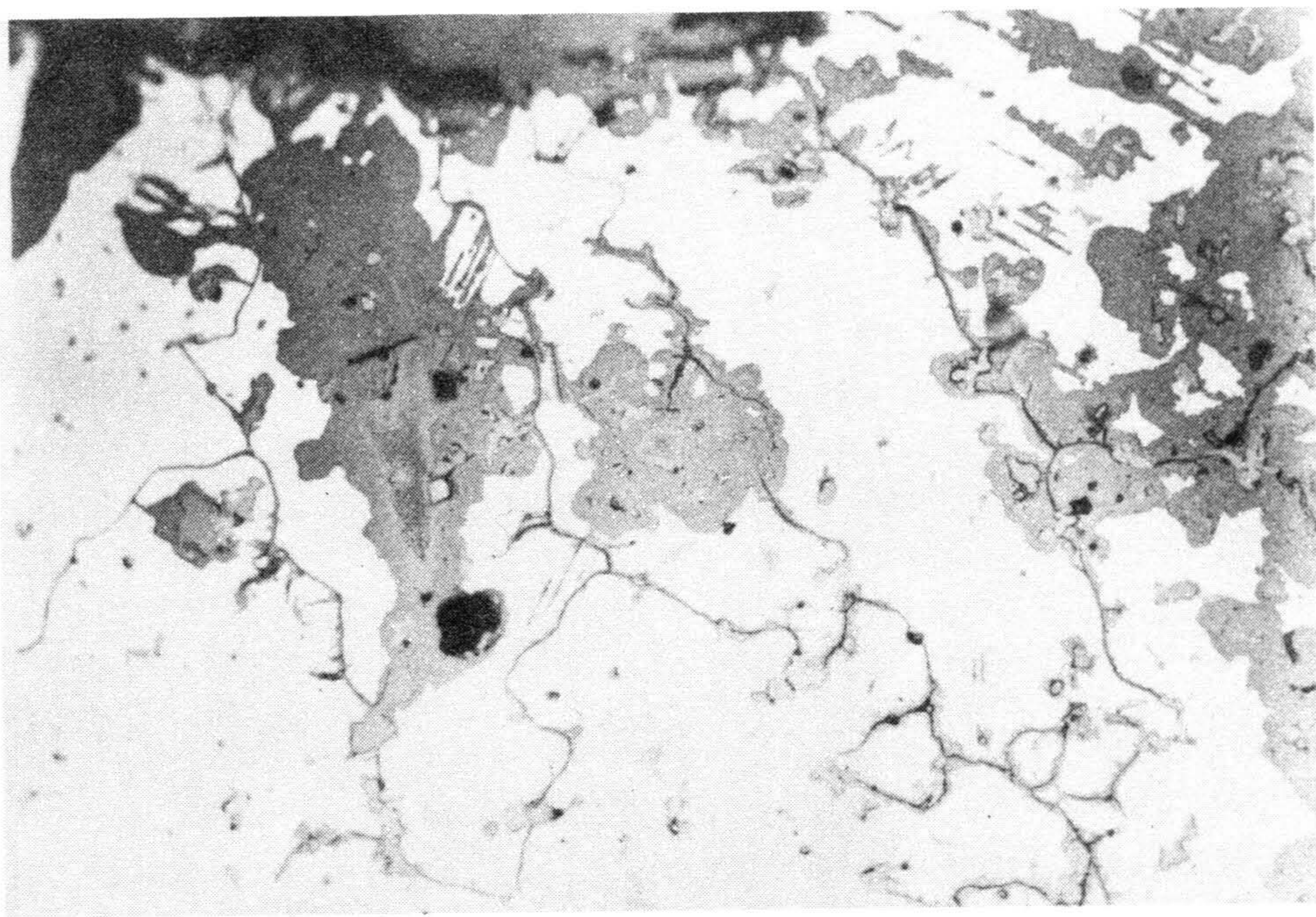
Obr. 2



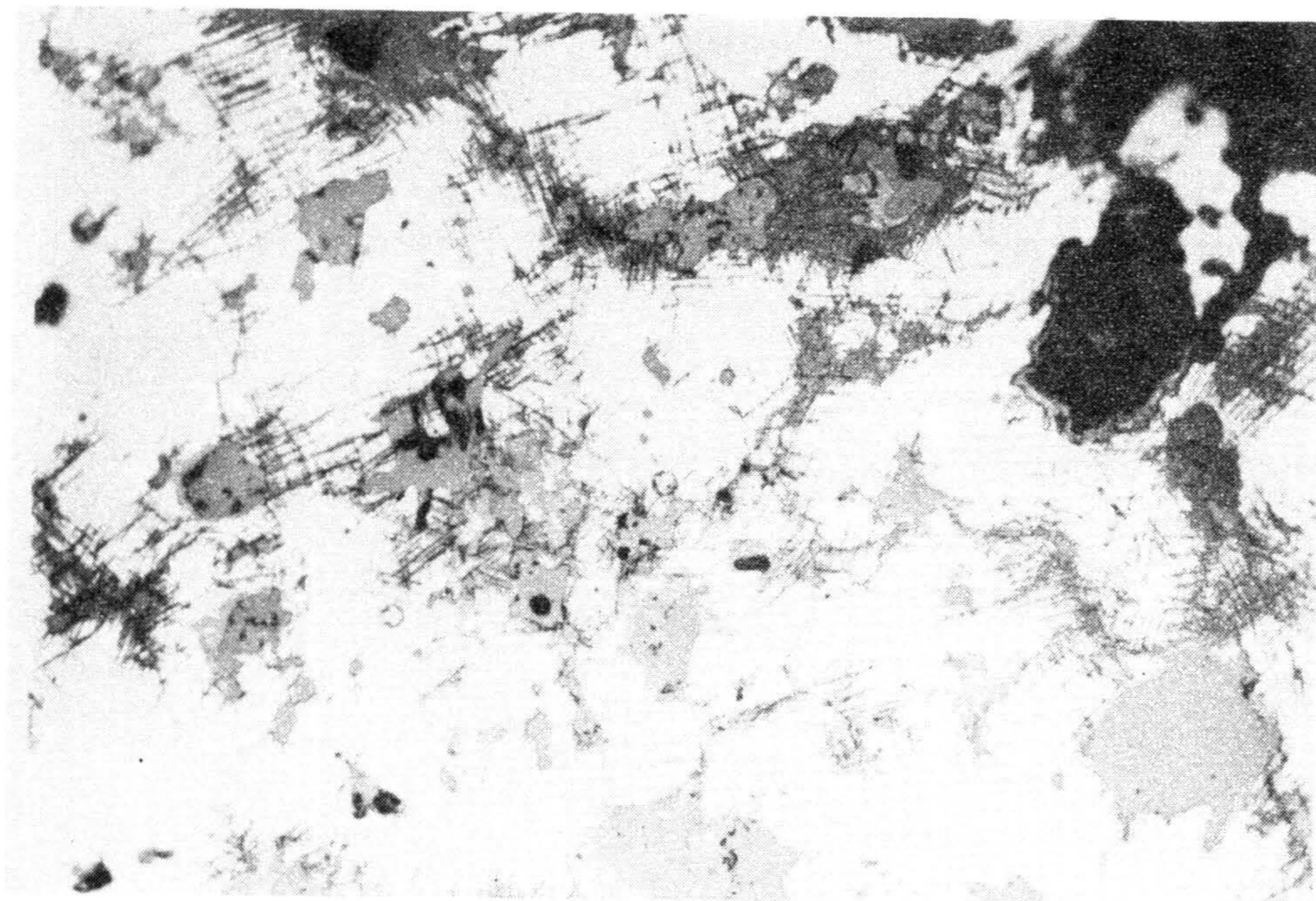
Obr. 3



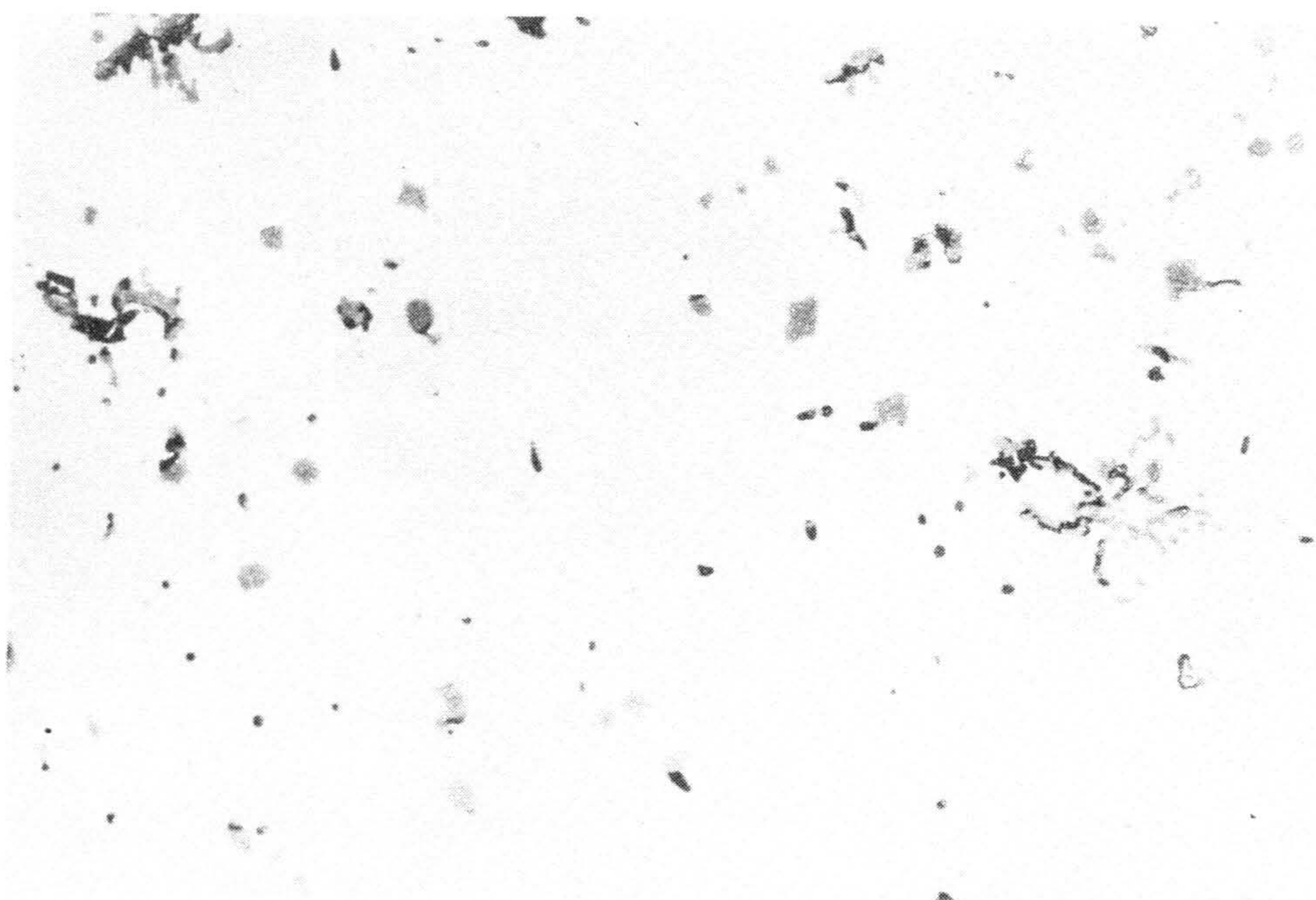
Obr. 4



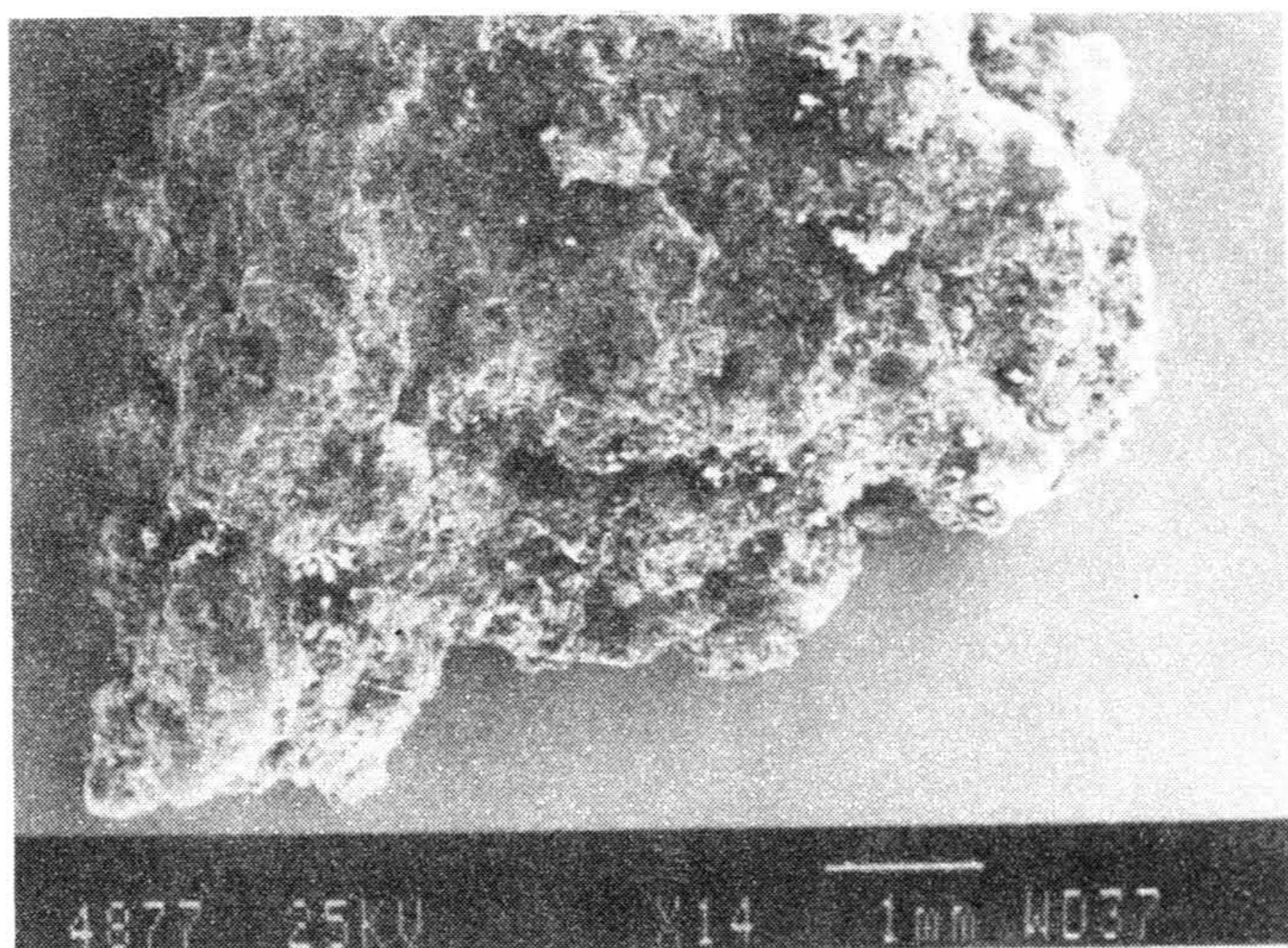
Obr. 5



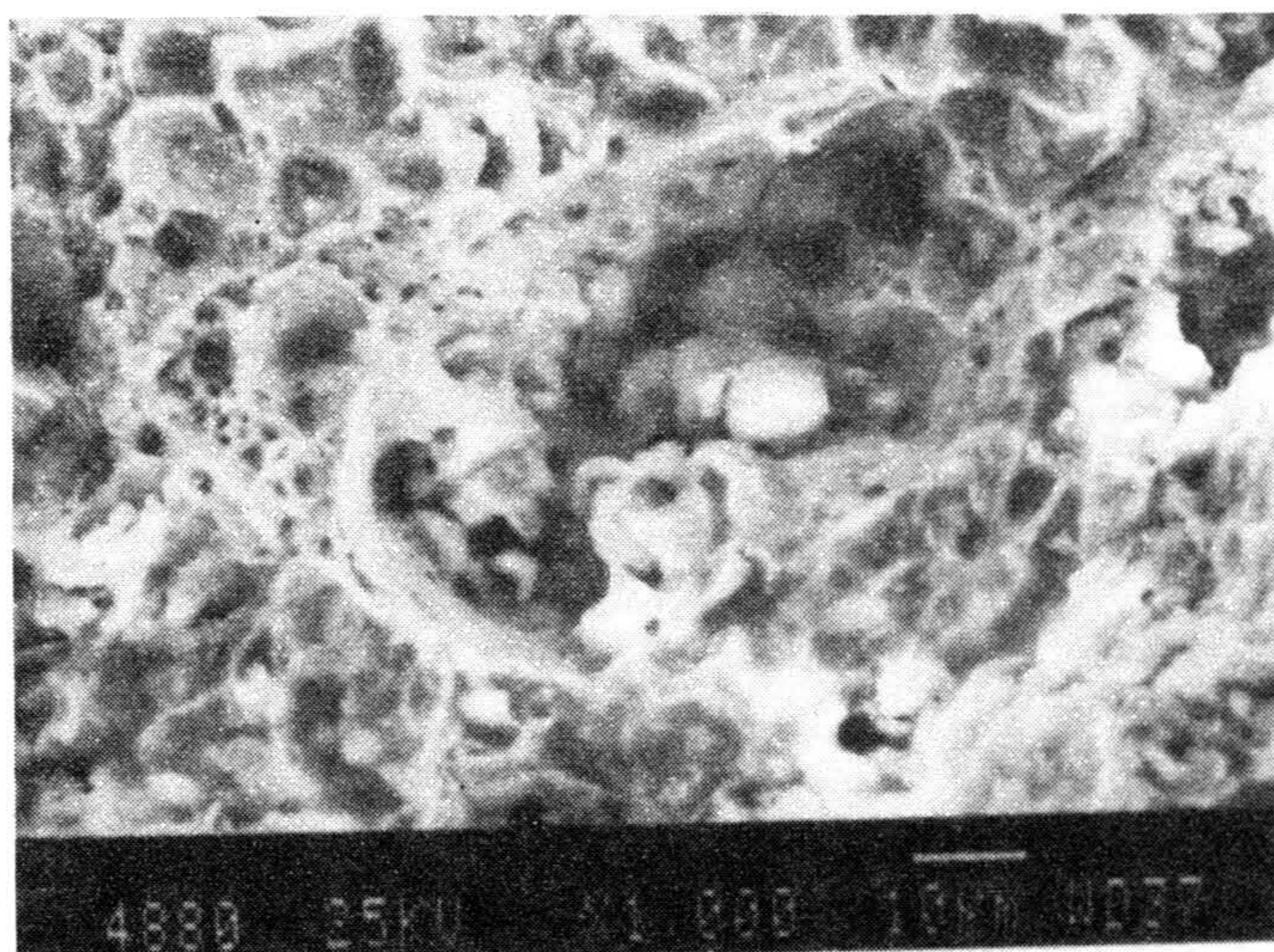
Obr. 6



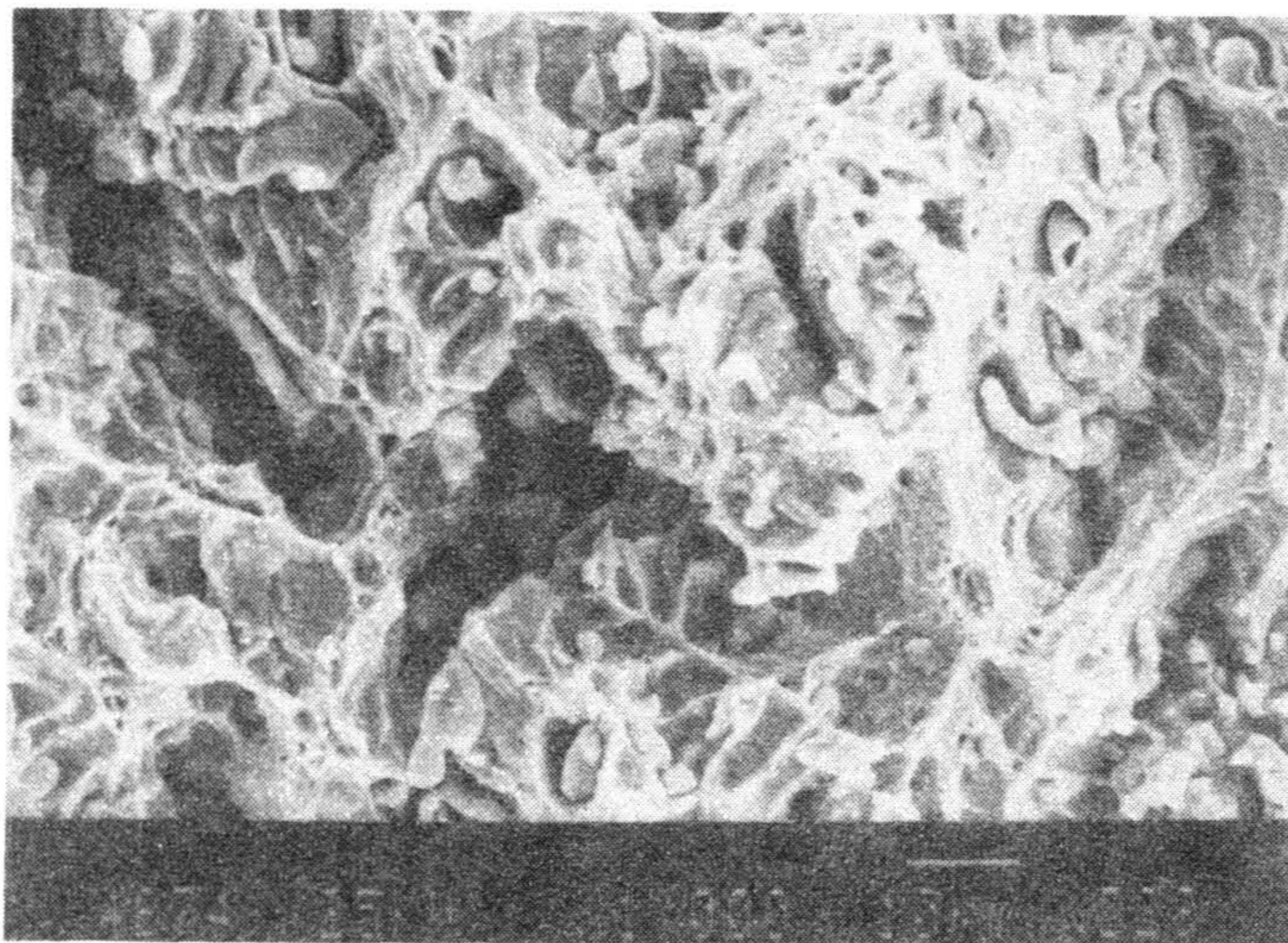
Obr. 7



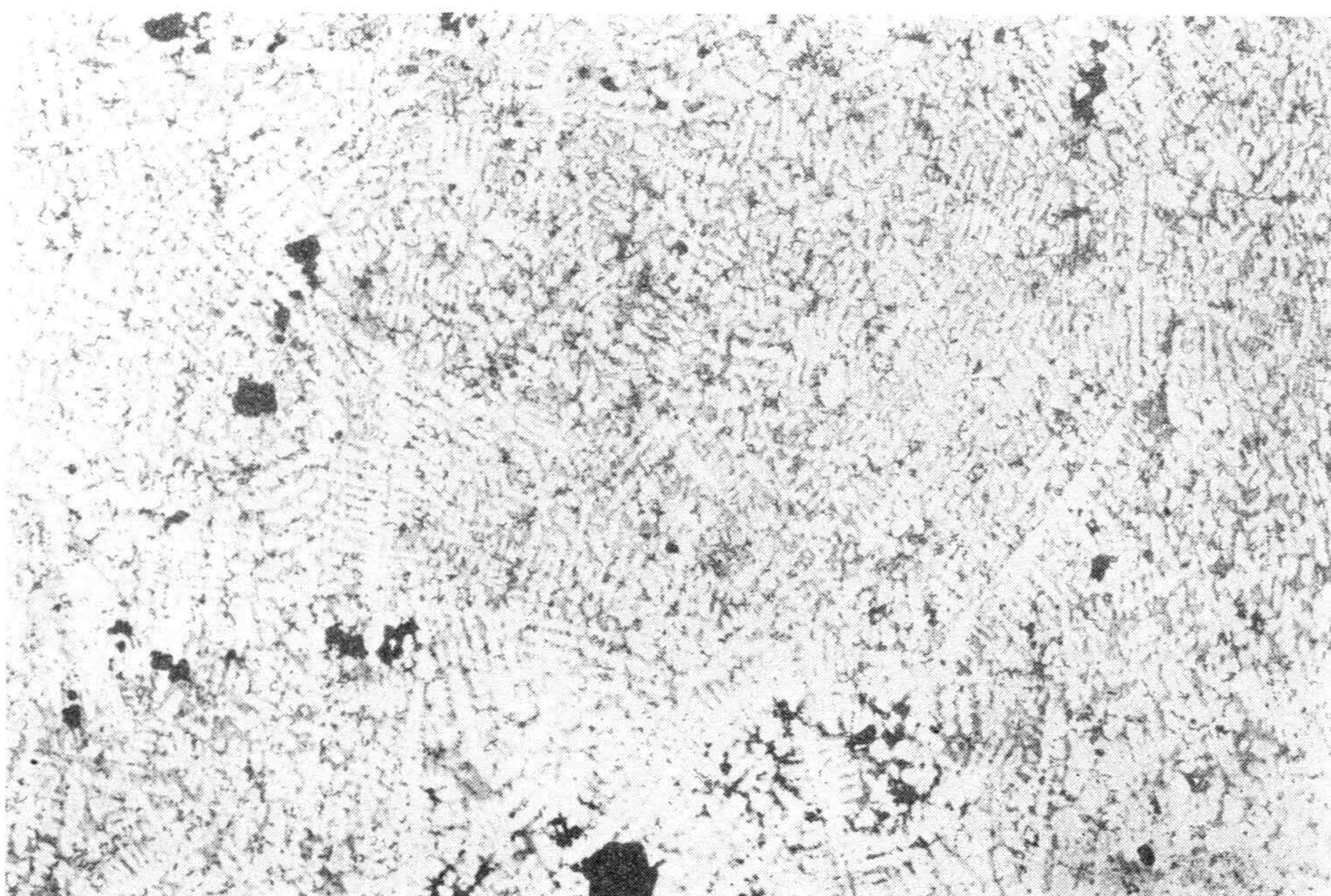
Obr. 8



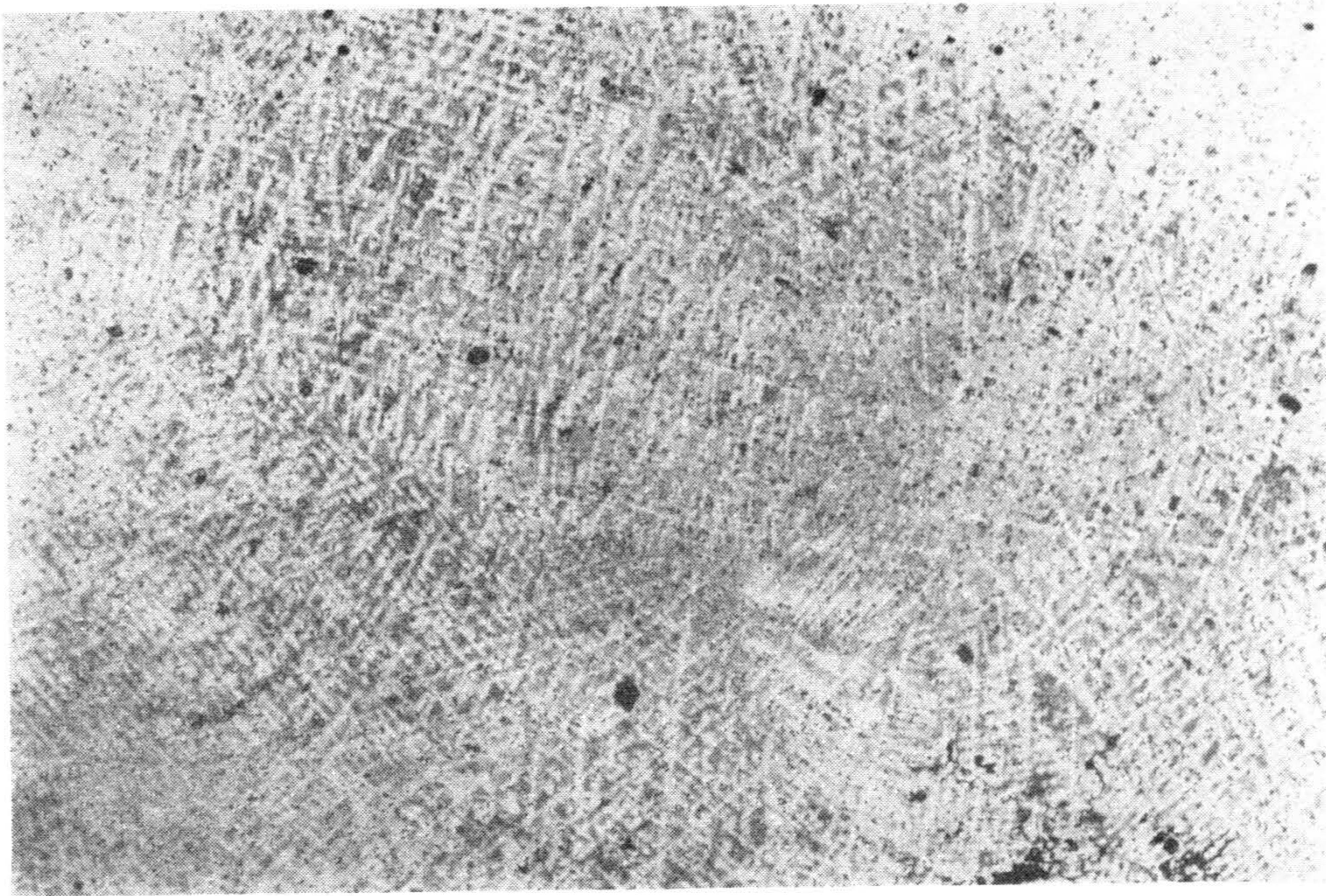
Obr. 9



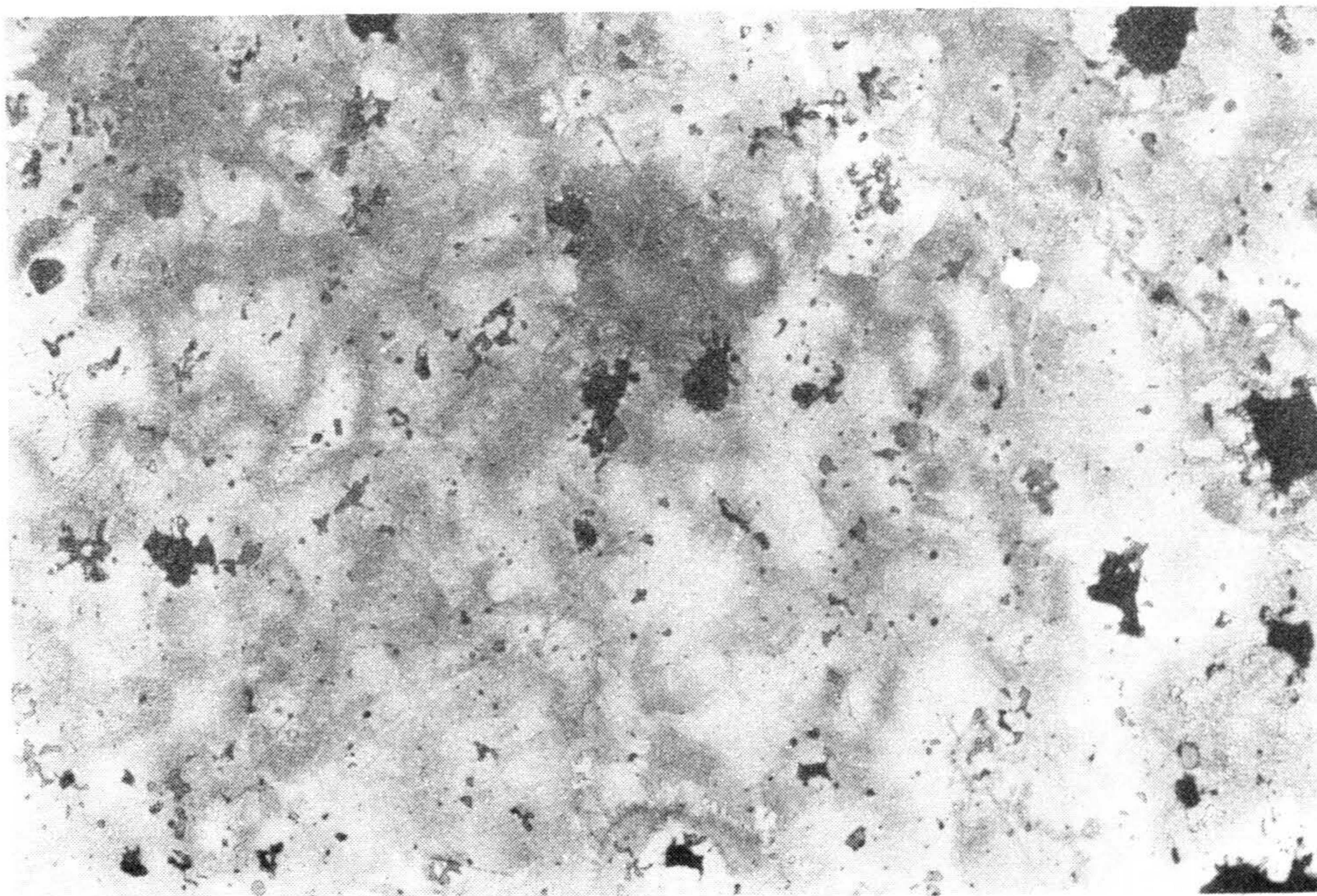
Obr. 10



Obr. 11



Obr. 12



Obr. 13