



A FOSZFOR SZEREPE A VAS ARCHEOMETALLURGIÁJÁBAN

PhD-értekezés

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

Alkalmazott Anyagtudomány alprogram



Budapest
2014

Nyilatkozat a kutatómunka önálló végzéséről és a hivatkozások átvételéről

Alulírott Thiele Ádám kijelentem, hogy a doktori értekezést magam készítettem és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával jelöltem.

Budapest, 2014.10.13.

.....

Thiele Ádám

Nyilatkozat az értekezés nyilvánosságra hozataláról

Alulírott Thiele Ádám hozzájárulok a doktori értekezésem interneten történő nyilvánosságra hozatalához, az alábbi formában:

- korlátozás nélkül

- elérhetőség csak magyarországi címről

- elérhetőség a fokozat odaítélését követően 2 év múlva, korlátozás nélkül

- elérhetőség a fokozat odaítélését követően 2 év múlva, csak magyarországi címről

Budapest, 2014.10.13.

.....

Thiele Ádám

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni mindazoknak a segítségét, akik dolgozatom elkészítésében segítségemre voltak, mindenekelőtt köszönöm dr. Dévényi László konzulensemnek és az Anyagtudomány és Technológia Tanszék oktatóinak és dolgozóinak, hogy lelkesen támogatták és folyamatosan segítettek a munkámat.

Továbbá szeretném megköszönni azoknak a segítségét, akikkel több olyan kutatási munkában is együttműködtem, amelyeket végül ebben a dolgozatban mutathatok be, így köszönetet mondok Dr. Kericsmár Zsolt geológusnak, Ing. Jiří Hošek Phd. gépészmérnöknek, Dr. Gömöri János régésznek, Dr. Fehér András kohómérnöknek, Dr. Költő László régésznek, Dr. Bán Krisztián gépészmérnöknek, Dr. Török Béla archeometallurgusnak, Gallina Zsolt régésznek, Paweł Kucypera történésznek és Haramza Márk történésznek, illetve azoknak, akik bár társszerzőként nem jelentek meg a kutatómunkákat összefoglaló publikációkban, mégis sokat segítettek különböző mérésekben, anyagvizsgálatokban, így Dr. Bocz Andrásnak az XRF vizsgálatokért, Sajó Istvánnak XRD vizsgálatokért és Baranyi Viktor Zsoltnak a gázösszetétel-mérésekért.

A dolgozatban bemutatott próbakohósítások rendkívül munka- és erőforrás-igényesek voltak, ezért szeretném megköszönni a Somogy Természetvédelmi Egyesületnek, az Őskohász Táborok résztvevőinek, Farkas Gábornak és Tóth Endrének, hogy ezek lebonyolításában segítettek.

A felsoroltakon kívül köszönetet mondok mindazoknak, akik egyéb módon elősegítették az elmúlt évek kutatómunkáját.

Tartalomjegyzék

BEVEZETŐ.....	1
I. FEJEZET - A FOSZFOR SZEREPE SOMOGY AVAR KORI ÉS HONFOGLALÁS KORI VASKOHÁSZATÁBAN	2
1 Áttekintés.....	2
1.1 A vas archeometallurgiájának rövid áttekintése	2
1.2 A vas archeometallurgiája a Kárpát-medencében.....	3
1.3 Az avar kori és a honfoglalás kori vaskohászat Somogyban.....	5
1.4 Vaskohászati műhelyek Somogyban	8
1.5 Kísérleti előzmények.....	9
1.6 Célkitűzések.....	11
2 Az archeometallurgiai jelentőségű somogyi gyepvasérccek geokémiai jellemzői.....	12
2.1 Bevezetés	12
2.2 Kérdésfelvetés.....	16
2.3 Módszerek és eredmények.....	17
2.4 Diskusszió	21
2.5 Összegzés	24
3 A vasbucsa foszfortartalmának módosítási lehetőségei a bucavaskohászatban.....	25
3.1 Bevezetés	25
3.2 Kérdésfelvetés.....	31
3.3 Módszerek és eredmények.....	31
3.4 Diskusszió	37
3.5 Összegzés	40
II. FEJEZET - A FOSZFORVAS SZEREPE A DAMASZKOLT PENGÉKBEN.....	42
1 Áttekintés.....	41
1.1 A középkori bucavasak szennyező és ötvöző elemei	41
1.2 A foszfor hatása	42
1.3 A damaszkolt pengék archeometallurgiája.....	45
1.4 Célkitűzések.....	48
2 A középkori damaszkolt pengékben használt foszforvas foszfortartalmának meghatározása	49
2.1 Bevezetés	49
2.2 Kérdésfelvetés.....	51
2.3 Módszerek és eredmények.....	51
2.4 Diskusszió	53
2.5 Összegzés	58
3 A középkori damaszkolt kardpengék mechanikai tulajdonságai	59
3.1 Bevezetés	59
3.2 Kérdésfelvetés.....	61
3.3 Módszerek és eredmények.....	62
3.4 Diskusszió	67
3.5 Összegzés	77
AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK ÖSZEFoglalása	79
A TÉZISEKHEZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT PUBLIKÁCIÓK	81
SHORT ABSTRACT, SUMMARY OF THE THESES	82
FELHASZNÁLT IRODALOM.....	85
FÜGGELÉK.....	93

BEVEZETŐ

„Addig üsd a vasat, amíg meleg!”

Ez a középkorból ránk hagyományozott, Európa-szerte ismert közmondás eredetileg a szobahőmérsékleten törékeny, a kovácsolás hőmérsékletén viszont jól alakítható, nagy foszfortartalmú bucavas anyagokra vonatkozott [1] és a foszfornek a vas archeometallurgiájában játszott rendkívül fontos szerepére világít rá.

Az archeometallurgia a fémek előállításának és feldolgozásának múltját vizsgálja. Korábbi kutatómunkám alapján világossá vált, hogy a foszfornek kitüntetett szerepe van a vas archeometallurgiájában, mind a vas előállítása, mind pedig a feldolgozása során. A foszfor szerepét e két felosztás szerint tárgyalom a dolgozatban.

A középkori vaskohászok gyakran kohósítottak ún. foszfordús *gyepvasérceket*, emiatt fennállt a veszélye olyan nagy foszfortartalmú melegtörékeny, rideg *bucavas* előállításának, amely a korabeli vasipar számára többnyire használhatatlan volt. Ez vetette fel a kérdést, hogy vajon ezzel a technológiai problémával a középkori vaskohászok is szembesültek-e a Kárpát-medencében, és ha igen, akkor milyen megoldást találhattak rá. A dolgozat I. fejezetében ezt a kérdést Somogy vonatkozásában vizsgálom, amely az avar és honfoglalás korban folyó vaskohászat egyik centruma volt.

A középkorban vas-foszfor ötvözeteket nagy mennyiségben dolgoztak fel. Ezeket a rossz mechanikai tulajdonságokkal rendelkező ún. *foszforvasakat* a korabeli vaskultúra csúcsát jelentő *damaszkolt* kés- és kardpengékhez használták fel, amelyek kitűnő mechanikai tulajdonságaikról ismertek. A dolgozat II. fejezetében arra a kérdésre keresem a választ, hogy a foszforvasnak milyen szerepe lehetett a damaszkolt pengékben.

I. FEJEZET

A FOSZFOR SZEREPE SOMOGY AVAR KORI ÉS HONFOGLALÁS KORI VASKOHÁSZATÁBAN

1 Áttekintés

1.1 A vas archeometallurgiájának rövid áttekintése

A legelső, ember által *meteorvasból* készített egyszerű tárgyak megjelenése hosszú évszázadokkal megelőzi a vas előállításának képességét. Tepe Sialk-ban (Észak-Irán) Kr.e. 4600-4100, a gízai piramisokból pedig Kr.e. 3000-2700 körüli időkből találtak vasgolyókat, vasgyöngyöket [1-3].

A vaskohászat kialakulásának idejét és helyét nem lehet pontosan meghatározni. A szakirodalom szerint a vaskohászat valószínűleg a rézkohászatból alakult ki több területen egymástól függetlenül a Kr.e. 2. évezred második felében [1, 4-5]. Európában a vas előállítása a vaskohászat kezdetétől a 13. századig *bucakemencékben* történt. A kezdetleges *bucavaskohászat* során a kis karbontartalmú, kovácsolható bucavasat kézi fújtatással, alacsony bucakemencékben, egy lépésben, közvetlenül a vasércből, direkt módszerrel állították elő [1, 4-5]. A Hettita Újbirodalom (Kr.e. 14-13. század) volt az első olyan államszervezet, amely katonai célokra jelentős mennyiségben használt vasat [3]. A birodalom felbomlása után a Kr.e. 12. század elejétől a vasipari ismeretek terjedni kezdtek nyugat felé és elsőként az ókori görög világot érték el [3]. A technológia lassú, dél-keletről észak-nyugat, nyugat felé mutató elterjedése a Kr.e. 8-7. századig tartott, amikortól datálhatjuk Közép-Európa vaskorát, majd a rákövetkező évszázadokban a vaskultúra útja észak felé irányult, míg Kr.e. 500 körül Észak-Európában is beköszöntött a vaskor [1, 4].

A Római Birodalom jól kiépített vaskohászati és vasműves rendszere volt a történelem első, régiókat is összefogó, koordináló, igazán birodalmi szintű iparjellegű szerveződése. A Római Birodalom felbomlásával az általában csak rövid ideig egy helyben élő, igen változatos európai népesség vaselőállítása és vasművessége jellemzően

helyi igényeket kielégítő műhelyekre, kis bucakemencékre korlátozódott [3-5].

A 13. században egyre inkább kezdett elterjedni a vízikerék használata a fűjtatók, illetve az ekkor megjelenő vashámorok farkaskalapácsainak működtetésére [6-8]. Ennek eredményeképpen egyre nagyobb méterű vasbucákat kezdtek előállítani, majd a megnövekedett metallurgiai hőmérséklet hatására (kezdetben a bucavas mellett) létrejött a nagy karbontartalmú nyersvas a bucakemencékben [3], amely kovácsolással már közvetlenül nem volt feldolgozható. A nyersvasgyártás jellemző berendezése a nagyolvasztó legkorábban Észak-Itáliában (13. század első fele) [9] és Svédországban (13. század) [10] tűnt fel. A kapott nyersvasat, a karbontartamat csökkentendő, kezdetben szilárd halmazállapotban izzítva frissítették, majd az így kapott, kis karbontartalmú acélt a vashámorokban kovácsolták. Így alakult ki a kétlépéses, indirekt eljárás, amelyet legkorábban 13. századi észak-italiai forrásokban említenek [9]. A faszéntüzeléses nagyolvasztók korszakát az ipari forradalomban elterjedő kőszénkoksz-tüzelés és a kavarasos vasfinomító eljárás követte [11-12]. A mai koksztüzeléses nagyolvasztó és a konverteres acélgyártás a 19. században jelenik meg [3].

1.2 A vas archeometallurgiája a Kárpát-medencében

A kelet-európai, nyugat-szibériai sztyeppéken a régészeti bizonyítékok alapján a vas előállítása már korán elkezdődött. A Don melletti Voronyezs környékén Kr.e. 15. századra keltezhető vassalakok és kisméretű bucakemence maradványok kerültek elő [13]. A kis-ázsiai, közel-keleti térségből az északra irányuló népmozgási, kereskedelmi tevékenységek hatásaként a Kr.e. 8. században a sztyeppei térségben is elterjedtnek tekinthető a vas előállításának technológiája és a vaseszközök használata [3]. A Kárpát-medencébe a szarmaták elől nyugat-keleti irányba terjeszkedő szkíták hozhatták be az ősi vaskohászat technológiáját [14]. A mai Magyarország területén megtalált legkorábbi vassalak egy mezőcsáti preszkíta sír szórványleletei közé tartozik [15].

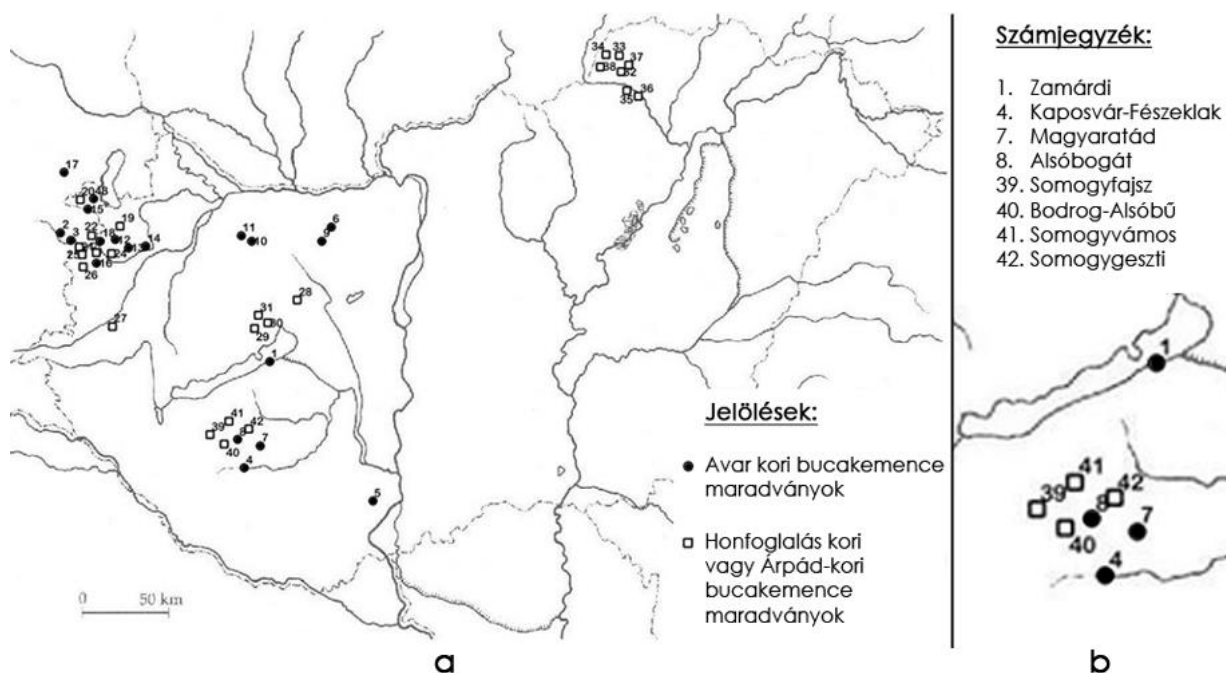
A Hallstatt-korszakban (Kr.e. 750-450) már több elszórt bucakemence működhetett az Alpok és a Kárpát-medence közötti régiókban és az egyszerű, nyitott bucakemencében (ún. olvasztógödrökben vagy olvasztópáholyokban [16]) történő vaskohászatot több, késő Hallstatt-kori nép (pl. illírek, dákok, proto-kelták) sajátíthatta el [3, 5].

A La Tène korszak (Kr.e. 5. századtól időszámításunk kezdetéig) vaskultúrája, különösen a késői időszakban, a keltákhoz kötődik. A kontinens szinte minden részén előforduló kelták voltak Európa első olyan civilizációja, amely mindennapi fémhasználatát (kézműves és földműves eszközök, stb.), hadviselését egyértelműen és kiterjedten a vas használatára alapozta [3]. Bár a kelta vaskohászatnak mindössze egy hiteles kohólelete ismert a mai Magyarország területéről [14], a keleti Alpoknál, Burgerlandban és a régi Vas és Sopron megyék határvidékén főként salakokkal jelzett intenzív kelta vaskohászati tevékenység nyoma mutatható ki [14, 17-19]. A kelta vasiparhoz köthetően Magyarországon 8 salaklelőhelyre, 1 kohóra és 6 kovácsműhelyre utaló maradvány ismert [14].

A Kárpát-medence római kori (időszámításunk kezdetétől az 5. századig) vaskultúrájára jellemző, hogy a Római Birodalom pannóniai területén intenzív vaskohászat nem folyt, mert a terület vassal való ellátását a nagy vaskohászati régiók, Noricum és Dalmatia közelsége lehetővé tette [3, 14]. Magyarország területén eddig mindössze egy, a 3. századra keltezett római kohó maradványait találták meg (Sopron, Deák tér), kovácsműhely viszont szinte minden nagyobb római villában volt [14]. A Római Birodalom határain kívül a „barbarikumban” a Kárpát-medencéhez legközelebb álló vaskohászati régiók a mai Szlovákiában lévő várnai (Zsolnai járás) környék és a lengyel Świątokrzyskie (Szent Kereszt) hegység volt, de Kárpátalja területén is folyt vaskohászat, ahonnan az alföldi szarmata kovácsműhelyeket láthatták el vasanyaggal [3, 14].

A Kárpát-medencében a népvándorlás korának (4-9. század) korai időszakából csak néhány, főként helyi igényeket kielégítő kovácsműhely nyomai bukkantak elő (pl. mezőbárandi kovácsszerszámok [20]) [3]. A népvándorlás korának második felében új népek jelennek meg Európában, szláv törzsek, az avarok és a magyarok. Ezek a népek a több helyről származó ismereteik által, jellegzetes bucakemencéikkel kialakították saját vaskohászati technológiájukat a 8-10. századi Kárpát-medencében [3]. Ekkortól itt intenzív vaskohászat kezdődik és a 13. századig tartóan működő vaskohászati centrumok alakulnak ki. A három legjelentősebb korabeli vaskohászati centrum Somogyban, az Észak-Nyugat-Dunántúlon (Kőszeg, Sopron és Velem környéke), illetve Észak-Magyarországon (Borsodi-dombság és a Sajó középső vidéke) helyezkedett el [14].

Magyarország területén a középkori vasiparhoz kapcsolódó iparrégészeti feltárások legtöbbje Gömöri János nevéhez köthető. Az általa összeállított bucakemence maradványokra vonatkozó iparrégészeti lelőhelykatasztert az I.1.1a. ábra mutatja, amelyen jól megfigyelhető a három említett vaskohászati központ.



I.1.1 ábra: Régészeti feltárásokon előkerült bucakemence maradványok ([14] alapján módosítva).

a) Magyarország területén. b) Somogy megyében az egyes lelőhelyek megnevezésével.

1.3 Az avar kori és a honfoglalás kori vaskohászat Somogyban

A honfoglalást megelőző évszázadokban, az avar kor második felében, a második avar kaganátus gazdasági átszervezésének időszakában intenzív vaskohászat kezdődött Somogyban. Az avar vaskohászat nyomait nagy számban találták meg a keleti Alpokalján és a Kisalföld déli részén is [14]. Az első pannóniai *vaskohászati műhelyek* az onogur-bolgárok 7. század második felére keltezett pannóniai beköltözésekor jelennek meg, feltételezhetően azzal az onogur kolonizációs folyamattal összefüggésben (az onogurok 670 utáni betelepődését legismertebb változatában László Gyula fejtette ki a „kettős honfoglalás” elmélete vonatkozásában [21]), amelynek következtében az Avar Birodalom önellátásra rendezkedett be [14]. Az avarok az alvezéri központok közelében a Győr-Moson-Sopron megyei Tarjánpuszta, illetve Ravazd, Somogyban pedig Kaposvár

és Zamárdi környékén telepíthettek nagyobb számban össze kohászokat, kovácsokat [3]. Az avar kori vaskohászati műhelyek közvetlen környezetében megtalálhatók voltak a gyepvasérc előkészítéshez, a faszénégetéshez és a vasbuca kovácsolásához kapcsolódó objektumok is.

Az avarok két, egymáshoz hasonló, szabadon álló bucakemence típust használtak, amelyeket Gömöri János avar és nemeskéri típusúnak nevez [14]. Az iparrégészeti feltárások alapján ezek a szabadon álló bucakemencék 70-80 cm magas, 30-40 cm medenceátmérővel rendelkező, csonkakúp alakú aknás kemencék voltak, amelyek mellnyílását mellfallal zárták el (ld. I.1.2/a ábra) [22]. A kohó működtetéséhez szükséges levegőt a mellfalba helyezett fúvókán keresztül feltételezhetően harmonikaszerű kézi fújtatókkal fújták be, a kohósítás során keletkező salakot pedig a mellfalon ütött lyukon keresztül csapolták ki a bucakemence előtt található sekély, salakcsapoló gödörbe [14]. Az avar típusú bucakemence abban különbözik a nemeskéri típustól, hogy részben a földbe volt mélyítve (általában csak a medence). Somogyban csak az avar típusú bucakemence maradványait találták meg. Az avar kori műhelyek és közvetlen környezetük a régészeti kutatások alapján a vaskultúra teljes vertikumát lefedték, tehát egy csoport lokális szinten megszervezve végezhetette az ércgyűjtést, ércelőkészítést, faszénégetést, kohósítást, a bucakemencéből kihúzott vasbuca tömörítését és valószínűleg a vastárgyak kikovácsolását is [3].

900 után a magyar honfoglalók még a Kárpát-medencében találhatták az avar-onogur vaskohászat hagyományait őrző mestereket, azonban a szabadon álló bucakemence típus nem sokkal élte túl a honfoglalást [14]. A 10. század második felétől, majd a magyar államszervezéssel a vaskohászatban is új bucakemence típus jelent meg, amelyet egy erre a célra kialakított *műhelygödör* oldalfalába építettek be. Ezt a bucakemencét első régészeti lelőhelye után Gömöri János somogyfajszai vagy röviden fajszai típusúnak nevezi [14]. A fajszai típusúnak meghatározott bucakemence maradványokra eddig egy kivételtől eltekintve (Sopron-Potzmann dűlő, [14]) csak Somogyban bukkantak. A feltárt fajszai típusú bucakemencék geometriai mérete, formája és felépítése is hasonló volt a szabadon álló bucakemencékéhez, azzal a különbséggel, hogy ezeket teljes magasságukban a földbe süllyesztették (ld. I.1.2/b ábra). A beépített bucakemence legnagyobb előnye a szabadon állókkal szemben, hogy egymás után több

kohósítás is elvégezhető volt bennük, így a vaskohászat termelékenysége növekedhetett. Az iparrégészeti feltárások szerint egy műhelygödörben több beépített bucakemence is megtalálható volt, amelyek egymással párhuzamosan működhettek. A műhelygödrök kialakulásának okaként a 10. századtól csapadékosabbra, hűvösebbre forduló kárpát-medencei időjárást is említik [23] [24]. A vaskoháshoz szorosan kapcsolódó tevékenységek (ércpörkölés, faszénégetés) nyomai továbbra is fellelhetők a műhelygödrök közelében, viszont az innen tömörített állapotban kikerült vasbucák feldolgozása a 9-10. századtól kezdve már kovácsfalvakban történt [25].



I.1.2 ábra: Avar és honfoglalás kori bucakemencék [26]. a) Szabadon álló, nemeskéri típusú bucakemence a mellnyílást elzáró mellfallal (8-9. század), Soproni Múzeum. b) Beépített, fajszi típusú (10. század közepe) bucakemencék in situ Somogyfajszon.

A honfoglalás kori fajszi bucakemence típussal képviselt vaskohászat még nem az országos szintű vastermelő szervezet kialakításához tartozik, szemben a 11-13. századi ún. imolai típussal, amely már az Árpád-kori Magyar Királyság tipikus, műhelygödör falába épített mellfal nélkül működő bucakemencéje volt [3, 14, 16]. Ekkorra már az országban Vasvár nevű központtal két vaskohászati régió bontakozott ki Észak-, és Északnyugat-Magyarországon, a somogyi vaskohászati régiónak pedig feltételezhetően már nem volt hangsúlyos szerepe [3]. A szintén beépített, de a régészeti leletek tanúsága szerint külön kialakított mellfal nélkül működő imolai típusú bucakemencét mindkét korabeli vaskohászati régióban használták [14]. Az imolai típusú bucakemencén kívül a nyugati határvidék mentén a 11-12. században néhány helyen felbukkant egy durván

kivitelezett ikerkemence típus, az ún. vasvári típus, amelynek mellnyílása sem volt [14].

1.4 Vaskohászati műhelyek Somogyban

A középkori vaskohászat szervezett Somogy megyei kutatása Gömöri János vezetésével az 1980-as években kezdődött az első avar kori kohótelep Zamárdiban történő feltárásával [27]. A régészeti feltárást Gallina Zsolt 2006-ban [28] és 2013-ban folytatta Zamárdiban, ahol Közép-Európa egyik legnagyobb kora középkori vaskohászati lelőhelye került napvilágra. A 2013-as feltáráson talált bucakemence maradványok a korábbi, nagyrészt szabadon álló avar típusú bucakemencékkel szemben inkább nagyrészt földbevéjt, fajszi típusú bucakemencékre engedtek következtetni. Szintén avar kohótelep került napvilágra 1999-ben Magyaratádon (Gömöri János, [14]) és 2001-ben Kaposvár-Fészerlakon (Gallina Zsolt, [29]), ahol több mint 20 avar bucakemence maradványára bukkantak. Három avar típusú bucakemencét tártak fel 1998-ban Alsóbogáton [14] és kisebb avar kori kohótelepek feltárása folyt még Költő László vezetésével Gyékényes-Lankóci erdő, valamint Lábod-Petesmalom lelőhelyen [30].

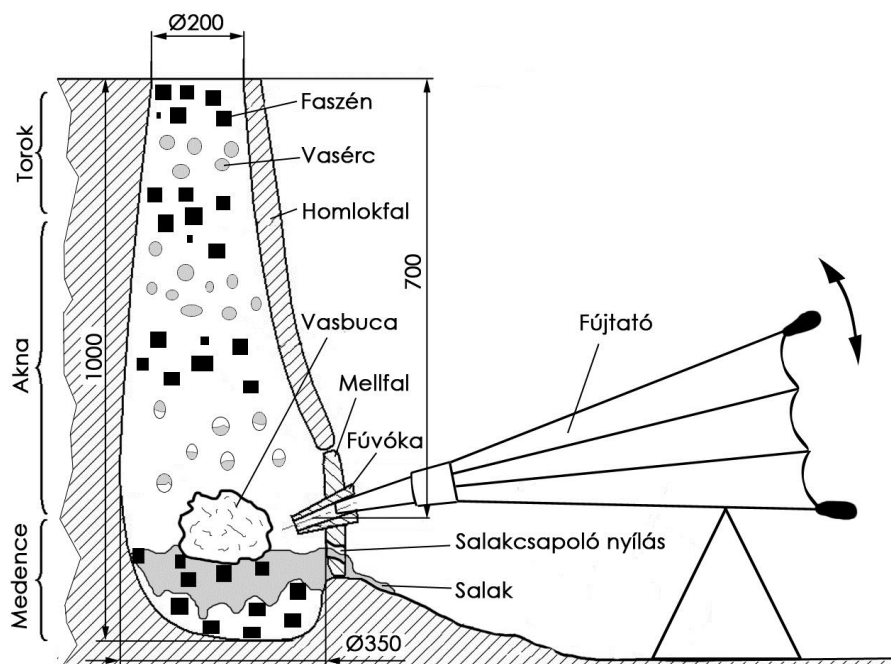
Az első fajszi típusú kohókat 1988-ban Somogyfajszon tártak fel (Gömöri János, [31]). A 10. század közepére keltezett vaskohászati műhely két műhelygödörből állt, az elsőben 13, a később feltárt második műhelygödörben pedig 21 bucakemencét találtak. A műhely vastermelési volumenének nagyságára utal az itt előkerült 500 fúvóka, amely legalább ennyi kohósítást, és ezek eredményeként kb. 1250 kg bucavas előállítását feltételezi [25]. Somogyfajszon a feltárt második műhelygödör fölé 1996-ban, a DUNAFERR Vasmű támogatásával védelmet és látogathatóságot is biztosító védőépület került, így jött létre az Őskohó Múzeum [26], ahol Magyarországon egyedülálló módon, in situ tekinthető meg egy középkori vaskohászati műhely. A somogyfajszinál is nagyobb honfoglalás kori (10. század eleji keltezésű), három vagy négy műhelygödörből és 43 fajszi típusú kohóból álló 10. századi vaskohászati műhelyt tártak fel 1998-99-ben Bodrog-Alsóbún (Gömöri János, [32]). Kuriózumként említendő az itt talált rovásírásos fúvókatöredék, amely a legkorábbi magyar rovásírásos tárgyi emlék. A felirat olvasata Vékony Gábor szerint a kohósítás alatt történő fűjtatásra utaló „funak” [33]. A fajszi

típusú bucakemencék harmadik ismert lelőhelye Somogyvámos, amelyben közelében 23 bucakemencét tártak fel 1988-ban egy 10. századi műhelygödörben [14].

Somogy megyében a feltárások és a terepi kutatások eredményeként ma már több mint 50, a tárgyalt korszakra keltezhető korai, főként salakokkal jelzett vaskohászati lelőhely ismert [14]. A Somogy megyei bucakemence maradványok lelőhelyeit a I.1.1b. ábra mutatja.

1.5 Kísérleti előzmények

A bucavaskohászat technológiai részleteinek tisztázása az egyik legintenzívebb kutatási terület az archeometallurgiában. Ezzel foglalkozik a kísérleti régészet eszköztárával dolgozó rekonstrukciós archeometallurgia. Európa-szerte számos *rekonstrukciós kísérlet* történt már, illetve tudományos, ismeretterjesztő, hagyományőrző céllal, bemutatókkal egybekötött szimpóziumokat, rendszeres szakmai találkozók is szerveznek a kontinensen. Magyarországon szintén történtek korábban próbálkozások a középkori bucavaskohászati technológia rekonstruálására, azonban az imolai [16] és a nemeskéri [14] típusú bucakemencék másolataival végzett kísérletek nem vezettek eredményre.



I.1.3 ábra: A próbakohósításokhoz használt fajszi típusú bucakemence geometriai méretei, felépítése és a kísérletek elrendezési vázlata

Korábban TDK [34-35] és diplomamunka [36] kapcsán számos sikeres próbakohósítást végeztem el foszfordús nyírségi gyeptasécskékkel. Ezek alapján a bucavaskohászat honfoglalás kori technológiáját több publikációban [37-39] és egy ismeretterjesztő videofilmbe is [40] részletesen bemutattam. A kísérletekhez a fajszi típusú bucakemencék (a legelső magyar kohászok által használt bucakemence típus) másolatait építettem meg (ld. I.1.3 ábra), mert ebben több kohósítás is elvégezhető egymás után, anélkül, hogy a bucakemence károsodna, így összehasonlítható próbakohósítások során lehetőség nyílik egy-egy technológiai paraméter hatásának vizsgálatára is.

A vaskoháshoz szükséges faszenet faszénégető boksákban a régészeti faszénleletekhez hasonlóan kocsányos vagy kocsánytalan tölgyből [14, 41] égettem, a gyeptasécskét pedig Létavértes környékén a Kék-Kálló-patak medrében talált gyeptasécsketelepekből gyűjtöttem össze. Ezeket a kohósítás előtt olyan ércpörkölt gödörbe pörkölttem, amelyhez hasonlók nyomait szintén megtalálták [14, 16]. A kísérleti bucakemencét egy műhelygödör oldalfalában alakítottam ki. Egy beásott üreget földnedves, homokkal soványított agyaggal tapasztottam ki, majd ezt előről homlokfallal zártam le. A bucakemence kiszárítása után a mellnyílást mellfallal zártam le, amelybe fúvókát tapasztottam. A régészeti leleteknek megfelelően [14] elkészített harmonikaszzerű fújtató szolgált a levegő befúvására.

A kohósítás előtt a kiszárított bucakemencét elő kell melegíteni először fa, majd faszén fújtatás mellett történő elégetésével. A megfelelő metallurgiai hőmérséklet elérésekor az izzó faszénnel teli bucakemencébe felülről beadható az első pörkölt gyeptasécska adag, majd a faszén és pörkölt gyeptasécska adagok felváltva követik egymást. A kohósítás folyamán egyre növekvő vasbucsa izzó faszéndarabokon ül fel, amelyek nem tudnak elégni a fúvóka alatt kialakuló redukáló atmoszférán, így az érc meddőtartalmából és a redukálatlan vasoxidokból keletkező olvadt salak a szilárd faszén darabok között leszivároghatva a medence alján gyűlik össze, majd idővel kitöltve a bucakemence medencéjét eléri a fúvóka szintjét, ezért ki kell csapolni a fúvóka alatt ütött salakcsapoló nyíláson keresztül. A vasbucát a kohósítás végén a mellfalazat kitörésével szabaddá váló mellnyíláson át ki lehet húzni a kohóból. Az utolsó lépés a még izzó, szivacsos, nagy mennyiségű olvadt salakot tartalmazó vasbucsa fakalapáccsal való

tömörítése. 70-80 wt%-os Fe_2O_3 tartalmú gyepvasércek kohósításakor általában 50 l/perc befújt levegőmennyiség, 1/1 faszén/pörkölt gyepvasérc arány mellett, 10-20kg pörkölt gyepvasérc beadagolásával, 4-8 óra alatt 1-3kg-os vashéjakat állítottam elő.

A rekonstrukciós kísérletek során a foszfordús (2-7 wt%-os P_2O_5 -tartalmú) gyepvasérceket kohósítva a kapott vashék kovácsolásakor gyakran melegtörékenységet tapasztaltam (a vashék jellemzően közvetlenül a hűtőmedencéből kihúzva, már a tömörítés közben darabokra törtek), a kovácsolható vashék pedig szobahőmérsékleten rendkívül ridegen viselkedtek. Ennek oka a kapott hűtő nagy foszfortartalma volt, amely a foszfordús gyepvasércekből származott. Hasonló eredményekről számol be az egyetlen fellelt ide vonatkozó irodalom is, amely szerint a Brit-szigeteken, Shropshire-ben előforduló kb. 3 wt%-os P_2O_5 -tartalmú gyepvasércek próbakohósításával 0-16 wt% foszfortartalmú vashéjakat kaptak [42]. A foszfordús gyepvasércek nem ritkák Európában, főként a skandináv országokban és a Brit-szigeteken találhatók nagy foszfortartalmú tökécek, de ezek kohósítását rendszerint kerültkék a középkorban [4-5, 43]. A nyírségi foszfordús gyepvasérceket feltételezhetően szintén nem kohósították, eddig ugyanis vaskohászatra utaló nyomok nem kerültek elő erről a területről. Egy, az ásványtani szakirodalomban fellelhető, somogyi gyepvasérc minta kémiai összetételére vonatkozó adat [44] szerint azonban nemcsak a Nyírségben, hanem Somogyban is található nagy foszfortartalmú gyepvasérc.

1.6 Célkitűzések

Az I. fejezetnek a célkitűzése választ adni a kérdésre, hogy a foszfor okozta súlyos technológiai problémával a Somogyban folyó intenzív avar kori és honfoglalás kori vaskohászatban is szembesültek-e és ha igen, akkor milyen megoldást találhattak rá?

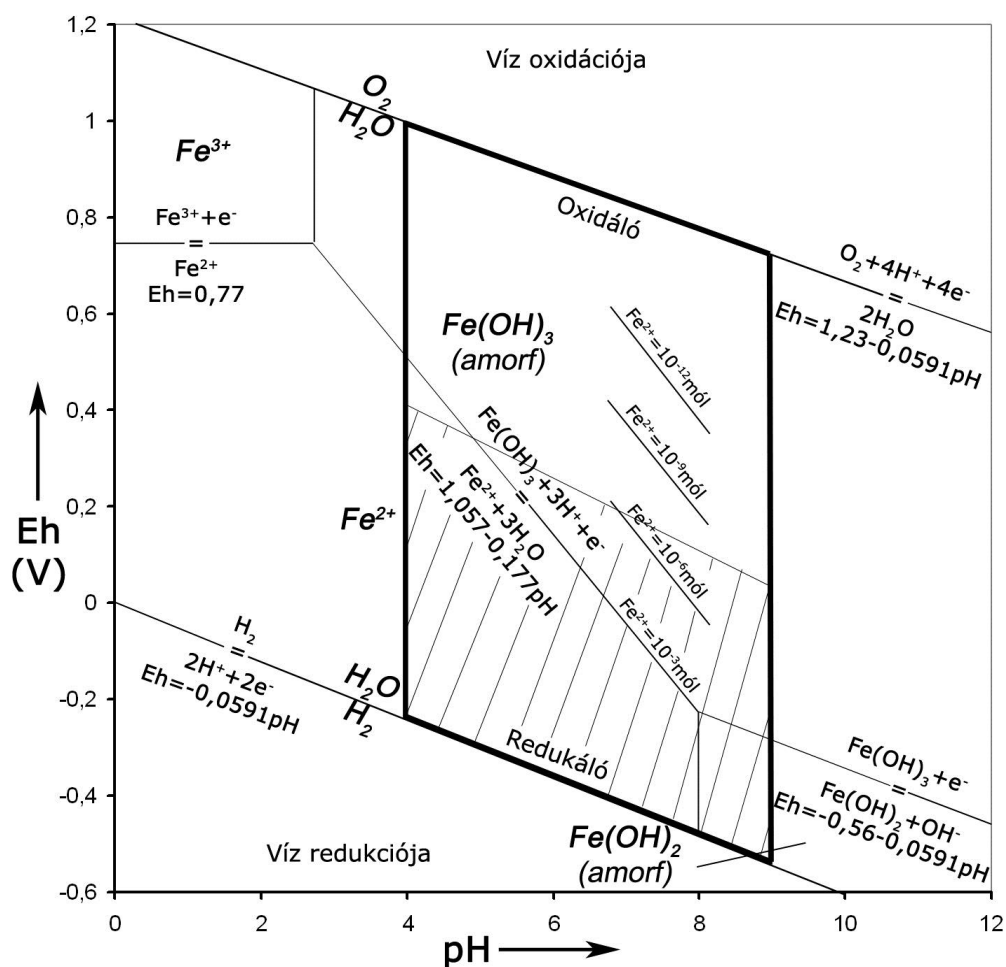
A kérdés megválaszolásához az eddigi somogyi vaskohászati műhelyek iparrégészeti feltárásai során be nem azonosított ércbázisainak feltérképezésével az archeometallurgiai szempontból fontos somogyi gyepvasércek geokémiai tulajdonságait határozom meg (I.2. alfejezet), illetve somogyi vaskohászati műhelyekből régészeti salakminták és a foszfortartalom csökkentésére irányuló próbakohósításokból származó kísérleti salakminták összehasonlító anyagvizsgálatát végzem el (I.3. alfejezet).

2 Az archeometallurgiai jelentőségű somogyi gyepvasércek geokémiai jellemzői

2.1 Bevezetés

2.1.1 A gyepvasércek általános genetikája

A természetben a vízkörforgáshoz hasonlóan a vas kémiai és biogén körfolyamatai is ismertek. A gyepvasérceket alkotó Fe(III) ásványok nagy oldott Fe(II) tartalmú vizekből biokémiai vagy tisztán kémiai úton válnak ki, a vízben oldott Fe(II)-tartalom pedig a folyamat fordítottjaként a földkéreg vastartalmú kőzeteinek kémiai és biogén mállásából származik. Az oldott vas kiválása a Fe-H₂O rendszer Eh-pH diagramja alapján értelmezhető (I.2.1. ábra).



I.2.1. ábra. A vas-víz rendszer redoxipotenciál-pH (Eh-pH) diagramja ([45] alapján, módosítva).

A természetes környezetre leggyakrabban jellemző Eh-pH tartományokat (pH = 4..9, illetve a hidrogén és az oxigén elektród potenciálja) a diagramban vastag vonal határolja (paralelogramma). Ennek a területnek az alsó felében helyezkedik el a gyepvasérc kialakulása szempontjából fontos, mocsarakra jellemző Eh-pH tartomány (vonalkázott terület) [45]. Ebben a tartományban a Fe(II) kiválása rosszul kristályosodó, vízben nem oldódó kolloidális vas(III)-hidroxid (Fe(OH)₃) alakjában történik a redoxipotenciál vagy a pH változásának kicsapó hatására az (I.2.1) reakcióegyenlet szerint:



A természetben zajló vas körforgalomban és a gyepvasércek keletkezésében jelentős szerep jut a biogén folyamatoknak, amelyek az ún. *vasbaktériumok* segítségével mennek végbe. A vasbaktériumok olyan prokarióták, amelyek az élettevékenységükhöz szükséges energiát a Fe(II) oxidációjából vagy a Fe(III) redukciójából nyerik. A Fe(II) biogén oxidációjának üteme lényegesen nagyobb, mint az egyszerű kémiai oxidációé, illetve vasbaktériumok segítségével olyan körülmények között is végbemegy, ahol ezt az Eh-pH viszonyok nem tennék lehetővé [46]. A vasbaktériumok biogén folyamatainak jelentőségére és a vas-szulfid, valamint vas-hidroxid ásványok kiválasztásának biológiai és kémiai körülményeire Magyarországon először Pósfai Mihály és mtsai mutattak rá. Elemzésükben a vas-hidroxidot és vas-szulfidot kiválasztó baktériumok, nyílt vizek (tavak) víz-üledék határfelületén jelentkeztek [187-189].

A Fe(II) biogén oxidációját leginkább az enyhén savas környezetben élő *Thiobacillus ferrooxidans* vasbaktérium törzs esetében tanulmányozták és megállapították, hogy az oxidáció a sejten kívül történik [47]. Az így keletkező, vízben nem oldódó ferrihidrit nagy fajlagos felületű (akár 100-200 m²/gramm, [48]), rosszul kristályosodó vas-hidroxid, amelyben a szemcsék mérete a nanométeres nagyságrendbe esik. A „ferrihidrit” nagy fajlagos felülete miatt a mocsári környezetben könnyen adszorbeálhat foszfát- (PO₄³⁻) és arzenát- (AsO₄³⁻) ionokat [46]. A hazai gyepvasércekben szintén gyakori a foszfor-, foszfátoldatok és ferrovegyületek oxigénszegény környezetben történő reakcióiból keletkező vivianitként (kékföld, Fe₃(PO₄)₂·8H₂O) való megjelenése [44, 47]. A foszfor mellett a gyepvasércekre jellemző a nagy mangántartalom is. A mangán főként MnO₂, illetve Mn₂O₃ alakban válik ki [44]. A mangánnak a vasásványokba való elemkicserélődéssel történő beépülését a Fe²⁺ és a Mn²⁺ ionok méretének hasonlósága

teszi lehetővé [47].

A ferrihidrit vízvesztéssel alakul goethitté (α -FeOOH) vagy lepidokrokittá (γ -FeOOH), amelyek további vízvesztéssel pedig hematittá (Fe_2O_3) alakulnak a következő reakciók szerint:



A Fe(II) biogén oxidációja során keletkező nem oldódó Fe(III) ásványok a vasbaktériumok sejtfalát elborító vagy arról leváló kéregként jelennek meg [46].

2.1.2 A somogyi gypvasérc telepek genetikája

A magyarországi gypvasérccek kialakulásáról, földtani és geobiológiai jellemzőiről jelenleg hiányos a tudásunk. Somogyból egyetlen gypvasérc telepet említ az ásványtani szakirodalom, Somogyszobon [44]. Kercksmár Zsolttal, a Magyar Állami Földtani Intézet geológusával egy korábbi közös publikációnkban részletesen felvázoltuk a somogyi gypvasérc telepek kialakulását illetve a területen fellelhető gypvasérc telepeket három genetikai csoportba soroltuk [49]. A következőkben mindezt csak röviden ismertetem.

A gypvasérc telepek kialakulásához szükséges ártéri-mocsári környezetek a késő-pleisztocén követően az óholocén során kizárólag Belső-Somogy északkeleti részén alakultak ki. A dél felől érkező vízfolyások éppen a vizsgált területen léptek be a Nagyberek kora-holocén idején elmocsarasodott területének déli peremére, ezáltal a Balaton medencéje és a Somogyi-dombság között kiszélesedő völgy torkolatánál jöhetett létre az az elláposodó ártéri síkság, amelynek területén kedvező feltételek alakultak ki a vízben oldott Fe(II) biogén oxidációjához.

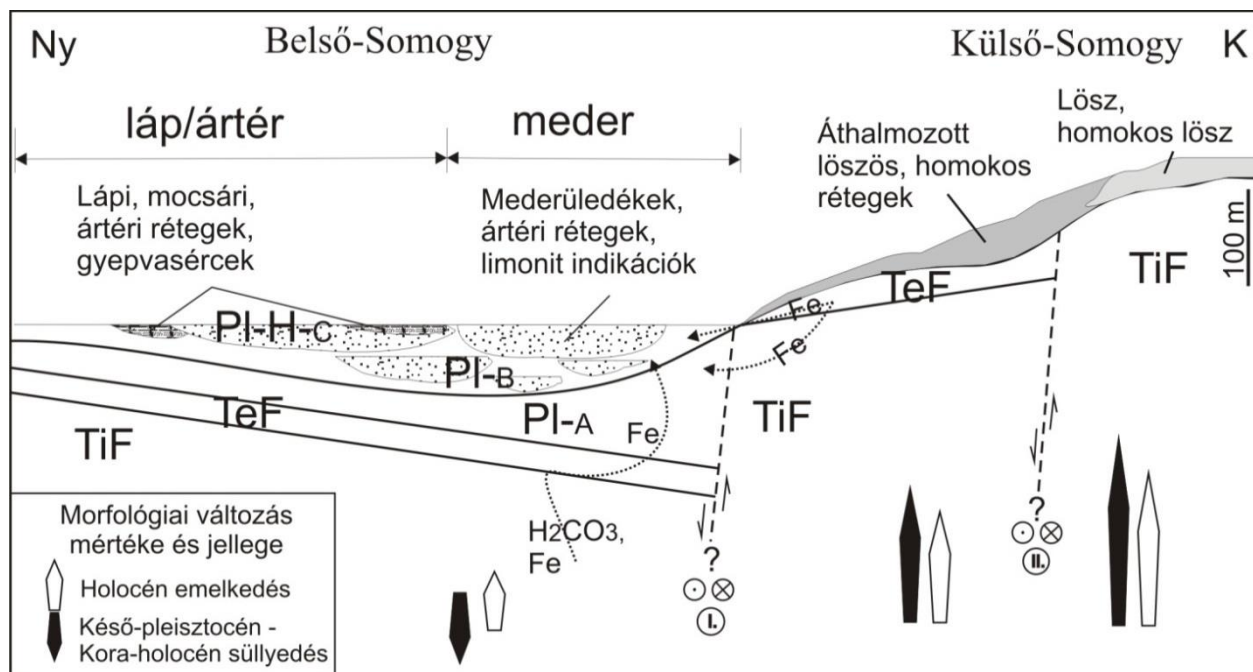
A Pogány-völgyi víztől (Somogyvár-Somogyvámos-Kaposújlak vonal, ld. I.2.3 ábra) nyugatra található gypvasérc telepek kialakulásának egyik alapfeltétele a felszíni és felszín alatti vizekben található, oldatban lévő Fe(II) nagy koncentrációja volt. A területen több tényező is szerepet játszik ennek a feltételnek a teljesülésében. A Somogyi dombság területén a negyedidőszaki rétegsor alján található Tengelici Vöröstasyag nagy vas és mangán tartalmú képződmény [50]. A Tengelici Vöröstasyag a vizsgált terület keleti határán, magasan a késő-pleisztocén rétegsor fölött, kiemelt helyzetben található (ld. függelék 1. ábra). Külső-Somogy területének intenzív emelkedése miatt [51-53] a felszínre

vagy a felszín közelébe került vörösayagból, felszíni vízfolyások és a törések menti felszín alatti vízáramlások által, a vizsgált terület felszíni és felszínalatti vizeibe kerülhetett a kioldódott vastartalom (ld. I.2.2. ábra). Ugyanakkor a mélyebben elhelyezkedő belső-somogyi terület vastagabb késő-pleisztocén rétegsora alatt szintén megtalálható a Tengelici Vörösayag, ahonnan a mélyebb részekről feláramló, szén-dioxid tartalmú, felszálló vizek erőteljesen oldhatták és szállíthatták a felszíni és felszín közeli vizekbe a Fe(II)-t (ld. I.2.2. ábra). A környék ivóvízkútjainak vízvizsgálatai is igazolják a jelenkorban is nagy oldott vas és szén-dioxid koncentrációt [54]. A megemelkedett vas-koncentráció kedvező ökológiai feltételeket teremthetett az anaerob üledéki környezetben élő vasbaktérium kolóniák számára, amelyek életműködésének következtében így a lápos, mocsaras területeken néhányszor 10 cm vastagságú, több méter kiterjedésű, tömör, *biogén gyepvasérc lencsék* képződtek.

A kezdetben süllyedő, majd a holocén során fokozatosan dél felől megemelkedő terület fokozatosan feltöltődött, ami a lápok eltűnésével járt. A befüvesedő lápok tetején rétláptalaj képződése indult meg. A talajosodást karbonátkiválás kísérte, amely változó keménységű és mennyiségű meszes gumók, vagy hullámos felületű rétegek formájában jelentkezik a vizsgált területen. A karbonátkiváláshoz szükséges oldott kalcium, a késő-pleisztocén löszképződéssel egy időben, az ártéri-lápi területekre hullott porból, illetve az emelkedő keleti területről lepusztuló lösz áthalmozódásával kerülhetett a talajvízbe. A talajosodást a mészkiválás mellett a felszín alatti vizek továbbra is nagy oldott Fe(II) tartalmának következtében, kémiai úton történő intenzív vas-hidroxid kiválás is kísérte. A *limonit indikációk* egyik fajtája a finom és középszemcsés homok rétegeket koncentrikusan átítató, vagy sávosan átítató limonit indikáció. Előbbi esetén konkréciós megjelenésű limonit indikációk jönnek létre (ld. függelék II.3 ábra), míg az utóbbinál vastag, kemény, a felszínnel párhuzamos limonit sávok, padok keletkeznek, amelyek gyakran vízzáró réteggé viselkednek (ld. függelék II.2 ábra). A kiválás másik fajtája a mészkiválós szintek felszínén és ezek üregeiben keletkezett, nagy vas koncentrációjú, néhány cm vastag limonitkéreg. A limonit indikációk a talajvíz állandóan nagy vastartalma miatt a területen szinte mindenütt előfordulnak.

A terület további emelkedésének következtében [51-53] a biogén gyepvasérc lencsét a jelenkori patakok átvágják és anyagát a legfiatalabb teraszuk, illetve jelenkori

árterek és medrük üledékébe halmozzák át, így alakulnak ki az *áthalmazott gyepvasérc rétegek*. A különböző típusú belső-somogyi gyepvasérc telepek genetikáját az I.2.2 ábra vázolja fel.



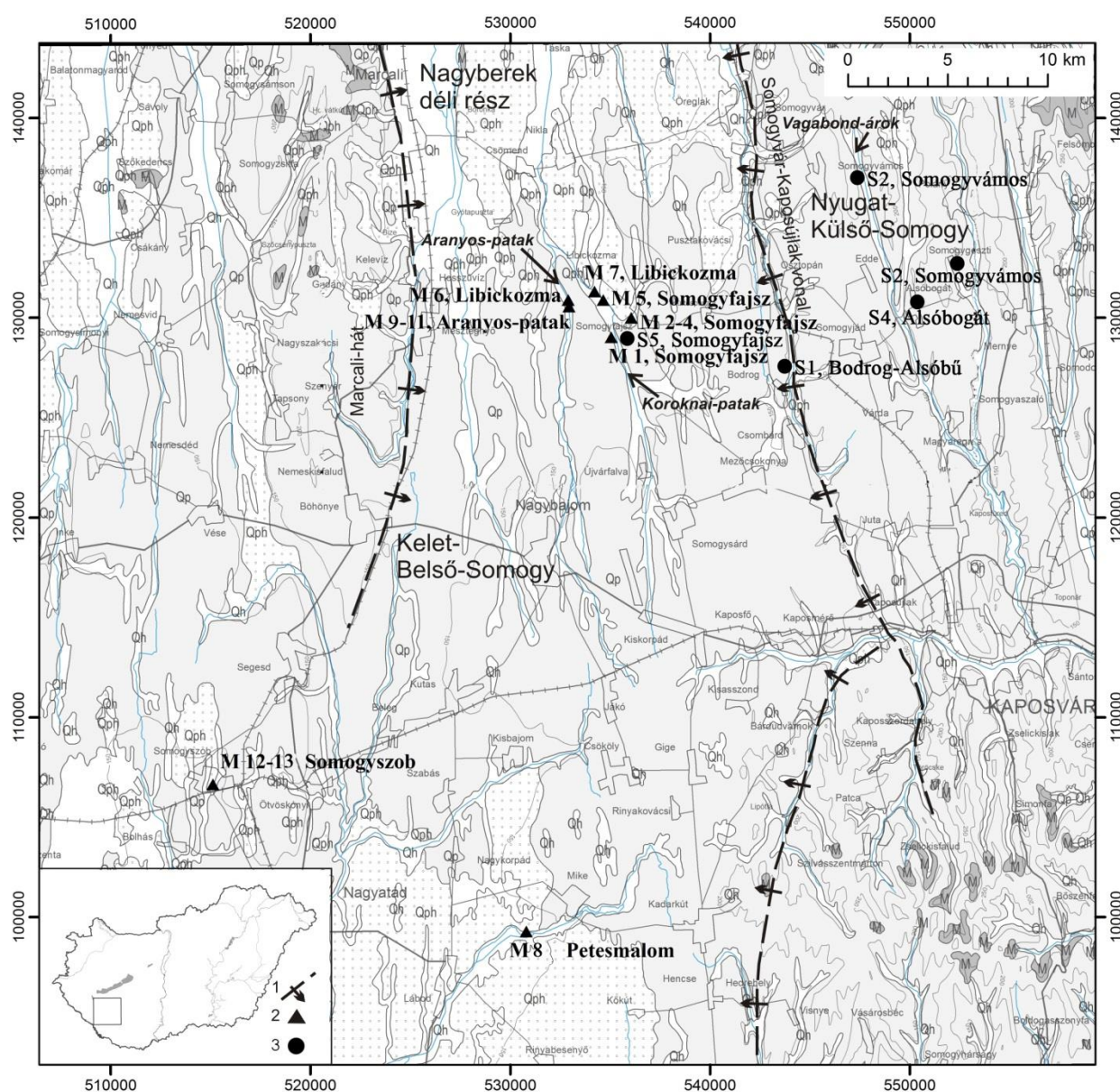
I.2.2 ábra. A gyepvasérc kialakulásának szempontjából fontos kvarter tektonikai szerkezetek által létrehozott, késő-pleisztocén – kora-holocén folyóvízi üledékképződési környezet rekonstrukciója és a gyepvasérc-képződés feltételeit biztosító, elmocsarasodott ártér felszíni és felszín alatti vizeiben oldott Fe(II) eredete (pöttyözött vonalak) Külső-, és Belső-Somogy határán. Az ábrán található rövidítések: TiF – Tihanyi Formáció (Késő-miocén, pannóniai), TeF – Tengelici Formáció (Késő-miocén, pliocén), Pl-A – idősebb felső-pleisztocén folyóvízi homokos rétegek, Pl-B – fiatalabb felső-pleisztocén alluvium, Pl-H-C – gyepvasérc telepeket tartalmazó felső-pleisztocén – holocén agyagos homokos rétegek

2.2 Kérdésfelvetés

Jelen alfejezetben bemutatott kutatás célkitűzése a bemutatott különböző genetikájú gyepvasérc telepek archeometallurgiai jelentőségük szempontjából való rangsorolása, továbbá a bennük található gyepvasérc archeometallurgiai szempontból fontos geokémiai jellemzőinek meghatározása.

2.3 Módszerek és eredmények

Abból a feltételezésből kiindulva, hogy az avar és honfoglalás kori vaskohászati műhelyeket a gyepvasérc telepek közelében alakították ki, feltérképeztem a régészetileg feltárt vaskohászati műhelyek topográfiai helyzetét, és a gyepvasérc telepeket azok közelében, elsősorban a jelenkori patakok, vízfolyások medreiben, természetes feltárásokban próbáltam megtalálni.



I.2.3 ábra. A vizsgált terület vázlatos földtani térképe ([56] alapján, módosítva), a mintavételi helyek megjelölésével. Az ábrán található jelölések: 1 - Geomorfológiai kiemelkedés határa, az alacsonyabb felszín felé mutató nyilakkal (Külső-, és Belső-Somogy határa, valamint a Marcali hát K-i oldala), 2 - Gyepvasérc mintavételi helyek, a minta számának megjelölésével, 3 - Salaklelőhelyek.

A terepbejárások során fellelt biogén gyepvasérc lencséből, áthalmozott gyepvasérc rétegekből és limonit indikációkból begyűjtött kb. 1kg tömegű gyepvasérc mintákat homogenizáltam. A mintákon a kémiai összetétel meghatározása céljából az ISD Dunaferri Spektrometriai Főosztályán röntgen fluoreszcens vegyelemzés (XRF) történt Dr. Bocz András segítségével. Néhány mintán az ásványos fázisok meghatározására is sor került röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálattal a Központi Kémiai Kutatóintézetben Sajó István segítségével. A minták származási helyét, EOVS (Egységes Országos Vetület) koordinátáit, XRF és XRD vizsgálati eredményeit az I. és II. táblázat foglalja össze, illetve a topográfiai helyzetüket az I.2.3 ábra mutatja.

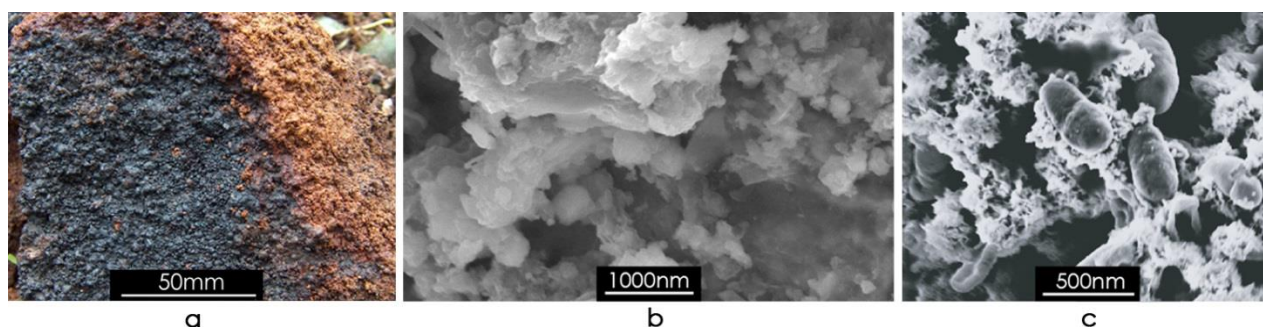
I.2.1 táblázat. XRF vizsgálati eredmények a fontosabb oxidokra

#	Gyepvasérc telep	Minta származási helye	EOVS	Kémiai összetétel a fontosabb oxidokra (wt%)					
				Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃
1	Limonit indikáció	Somogyfajsz (legelő)	535.065 129.021	3.08	63.10	1.58	0.80	0.59	27.90
2		Somogyfajsz (Fajszipatak)	536.065 130.005	0.88	4.90	1.24	13.40	0.94	68.90
3			536.065 130.005	0.35	3.50	1.60	14.40	2.15	71.60
4			536.074 130.036	1.28	11.40	1.33	22.90	0.64	52.30
5	Áthalmozott gyepvasérc réteg	Somogyfajsz (erdőirtás)	534.660 130.896	1.54	24.40	3.06	11.00	2.01	54.10
6		Libickozma (Koroknapatak)	534.218 131.321	2.39	26.90	3.70	12.90	3.33	46.30
7		Libickozma (Aranyospatak meder)	532.902 130.885	0.92	22.80	3.76	14.40	2.70	50.80
8		Petesmalom (tómeder)	530.807 099.280	0.46	3.82	6.60	3.44	1.61	81.00
9	Biogén gyepvasérc lencse	Libickozma (Aranyospatak)	532.949 130.562	0.48	9.30	3.32	9.10	1.30	73.50
10				0.50	8.30	4.60	3.90	8.80	72.20
11				0.75	10.40	4.83	3.17	10.70	70.10
12		Somogyszob (Kócsmónapatak)	515.132 106.650	3.62	19.20	3.62	2.41	0.96	67.30
13				1.18	5.20	0.70	63.90	2.95	14.40

I.2.2 táblázat. XRD vizsgálati eredmények és a számított kémiai összetétel. A táblázatban szereplő rövidítések: Quar – kvarc, Calc – kalcit (mészkő), Goet – goethit, Musc – Muszkovit, Illi – illit (agyagásvány), Chm – chamosit (vas-alumínium-szilikát)

#	Fázis összetétel (wt%)					
	Quar	Calc	Goet	Musc	Illi	Chm
12	20	10	45	10	-	15
13	10	70	10	-	5	5
8	3	-	90	-	-	-
	Számított kémiai összetétel (wt%)					
	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CO ₂
12	13.38	39.22	0.12	11.08	3.18	30.78
13	27.85	5.6	0.37	46.71	7.6	4.4
8	3	-	-	80.88	-	-

Somogyban a Libickozmától kb. 1 km-re, nyugatra található Aranyos-patak medrében (ld. I.2.3 ábra) figyelhető meg a legtöbb biogén gypvasérc lencse természetes feltáródása (ld. függelék 2. ábra). Ezek szélessége 15-20 m és egymástól néhány 100 m-es távolságban helyezkednek el. A legtöbb feltáródó biogén gypvasérc lencsében és a gypszint alatt karbonát kiválás figyelhető meg (ld. függelék II.4 ábra). A biogén gypvasérc lencsék makroszerkezete néhány mm átmérőjű, limonittal összecementált vas-mangán gumókból áll (I.2.4/a ábra, és függelék I.3 ábra). A gumók belső felépítése nagyon hasonló a szakirodalomban közölt vasbaktériumok által létrehozott gypvasérc szemcsék mikroszerkezetéhez (ld. I.2.4/b és c ábra) [46]. A biogén gypvasérc lencsék gumóira legfeljebb 100 nm átmérőjű, főként goethitből álló, bakteriális tevékenységre utaló szemcsés mikroszerkezet jellemző. A geokémiai elemzésre vett minták az egyik biogén gypvasérc lencséből származnak (felülről lefelé 9-11 minta, ld. I.2.1. táblázat).



I.2.4 ábra. A Somogyi gypvasérccek bakteriális genetikára utaló makro- és mikroszerkezete. a) Biogén gypvasérc rétegből kifejtett vasérc rög 1-10 mm átmérőjű gumókból álló makroszerkezete (11. minta). b) A gypvasérc szemcsés mikroszerkezete SEM alatt (11. minta). c) Vasbaktériumok sejt falán kialakuló vashidroxid szemcsék SEM alatt [46].

Somogyszobon (ld. I.2.3 ábra), a Kócsmóna-patakban az Aranyos-patakhoz hasonló, 30-40 cm vastag és kb. 30 méter széles, rendkívül kemény, rozsdabarna színű, karbonát és kova kiválással cementált limonitos gumókból álló biogén gypvasérc lencse feltáródása figyelhető meg (12. minta) (ld. függelék I.1 ábra). A gypvasérc lencse felső részét kemény, összefüggő meszes réteg borítja (13. minta). Az eltérő kifejlődési területen keletkezett gypvasérc megjelenésében és felépítésében is azonos az Aranyos-patak szelvényénél leírtakkal.

Áthalmazott gyepvasérc rétegek

A biogén gyepvasérc lencsékbe bevágódó Aranyos-patak által kimosott vas-mangán gumók nagy mennyiségben halmozódnak fel a jelenkori patak medrében (7. minta).

Somogyfajsztól északra (ld. I.2.3 ábra), a Korokna-patak medrének 1,5 m magas, meredek partfalában lencse alakú, sötét rozsdabarna, fekete, feketésbarna, apró Fe- Mn gumókból álló, erősen morzsalékos áthalmazott gyepvasérc réteg található (5. minta). A heterogén szemcseösszetételű, inhomogén belső szerkezetű üledék korábbi biogén gyepvasérc lencsék áthalmazódására utal.

Libickozmán (ld. I.2.3 ábra), a temető mellett, a Korokna-patak medrében 0,5-0,7 m vastag kaotikus rétegszerkezetű, limonitos kiválástól rozsdabarna, fekete, vörös, agyagos homokrétegben néhány mm-es fekete, áthalmazott vasgumók találhatók (6 minta).

Kaposvártól északnyugatra, a petesalmi vidraparkban (ld. I.2.3 ábra) található tórendszer egyik évenként leeresztett tavának fenekéről fekete, 5-10 mm-es vas és mangán gumókból álló, 15-20 m hosszú, 30-40 cm magas, íves övzátonyok emelkednek ki (8. minta) (ld. függelék I.2, I.4 ábra). A vas és mangán gumók a fent leírtak alapján feltételezhetően a tavat tápláló patak által átvágott biogén gyepvasérc lencséből származnak.

Limonit indikációk

A Somogyvár-Osztópán-Kaposújlak vonaltól keletre, Somogyvamos mellett található Vagabond-árok (ld. I.2.3 ábra) a tőle nyugatra lévő, Belső-Somogyi területnél 70 m-el magasabban, már Külső-Somogy területén helyezkedik el. Lápos, mocsaras környezet itt nem alakulhatott ki, ezért a pleisztocén patakhordalékban csak vékony, limonitos átitatódások, indikációk jöttek létre (innen nincs minta).

Somogyfajsztól délre a felszín közelében (ld. I.2.3 ábra) a limonit kiválások kemény homokkővé cementálták a laza homokot. A 10-20 cm vastag füves talaj alatt vörösbarna, feketésbarna, limonitos kötőanyagú homokkő konkréciók és összefüggő, kb. 10cm vastag homokkő padok találhatók (1. minta).

Somogyfajsztól nyugatra, a Fajsi-patak bevágásában (ld. I.2.3 ábra) 5-8 cm vastag, gumós, egyenetlen felszínű, masszív mészkiválás jelenik meg, amelynek felső részén 1-2 cm vastag, rozsdabarna, barna, kemény limonitos kéreg található (2-4 minta).

2.4 Diszkusszió

2.4.1 A somogyi gyepvasérc telepek archeometallurgiai jelentősége

A gyepvasérc geokémiai vizsgálati eredményei és a terepi megfigyelések alapján elsőként a különböző genetikai csoportokba tartozó gyepvasérc telepek kohósításra való alkalmasságát kell értékelni. Archeometallurgiai szempontból fontos kérdés, hogy melyik genetikai csoport szolgáltat olyan ércet, amelynek nagy a vastartalma és elegendően nagy mennyiségben fejthető ki? Az eredményesen kohósítható gyepvasérc minimális szükséges vastartalma egy korábbi publikációmban [57] közölt részletes számítások alapján elemi vastartalomra számítva kb. 35 wt%, amely 50 wt% -os Fe_2O_3 -tartalomnak felel meg.

A legnagyobb mennyiségben a vas-mangán gumókból álló biogén gyepvasérc lencsék tartalmaznak jó minőségű, nagy vastartamú gyepvasércet, ezek archeometallurgiai jelentősége a legnagyobb. Az I.2.1 táblázat eredményeiből látható, hogy a biogén gyepvasérc lencséből vett minták (9-13. minta) Fe_2O_3 -tartalma 60-75 wt% között változik (Aranyos-patak, Kócsmóna-patak szelvényei). A Magyarország területén feltárt vaskohászati műhelyek a szakirodalomban rendszerint említett patakok vagy időszakos vízfolyásokhoz közeli helyzetére [14, 16] magyarázatot adhat, hogy a biogén gyepvasérc lencsék természetes feltáródásai a jelenkori patakok 1-1,5 m mély medreiben fordulnak elő, így az avar és honfoglalás kori vaskohászok a patakokban járva könnyedén megtalálhatták őket, majd a vaskohászati műhelyt ezek közelében alakították ki. A megfigyelt biogén gyepvasérc lencsék átlagos kiterjedése néhányszor 10 m-es, vastagsága néhányszor 10 cm-es, így egy-egy biogén gyepvasérc lencse néhányszor 10 tonna vasércet tartalmazott, amelyből a 65-75 wt%-os vastartalmú érc esetén elérhető kb. 30 %-os vaskihozata [57] figyelembe véve akár több tonna vas is előállítható volt.

Egyes áthalmozott gyepvasérc rétegekben szintén nagy mennyiségben, és a vas-mangán gumók dúsulása következtében nagy vastartalmú gyepvasérc fordulnak elő. A jelenkori tófenéken felhalmozódott és dúsított petesalmi előfordulás (8. minta) nagy, 80 wt%-os vastartalma és nagy mennyisége miatt a bemutatott gyepvasérc telepek közül az itt talált gyepvasérc tekinthető kohósításra a legalkalmasabbnak (a tó mederkotrásakor avar kori kohómaradványok is előkerültek [30]). Az ilyen gyepvasérc

telepek azonban meglehetősen ritkák. A többi megfigyelt áthalmozott gyepvasérc rétegnek archeometallurgiai jelentősége nincs, mert kiterjedésük kicsi, bennük az érc minősége rosszabb, vas-oxid tartalma csak 40-55 wt% körül van, mert az áthalmozott és lerakott üledék sok meddő anyagot tartalmaz. Ilyen az ártéren lerakott durvább üledék a Korokna-patak teraszán (5. minta), a patak által átvágott rétegsorában megjelenő, agyagos üledékbe áthalmozott gyepvasérc réteg (6. minta) és az Aranyos-patak által kimosott, de nem dúsított, üledékkel kevert vas-mangán gumókból álló hordalék a patakmederben.

Jelentősebb, esetenként akár 70 wt% vas-oxid tartalmúak, de nagyon csekély mennyiségük miatt a mészkiválásos szintre kémiai úton kicsapódó vékony vasas kéreg formájában jelentkező limonit indikációknak szintén nincs archeometallurgiai jelentősége (Fajsz-patak szelvénye, 2-4. minta). Nincs archeometallurgiai jelentősége a homokos üledékben, a mindenkori talajvíz szintjéhez kötődve sávosan, koncentrikusan vagy nagyobb koncentrációban konkrécióként, vagy akár nagyméretű, összefüggő padokként megjelenő, kémiai úton kivált limonitos indikációk sem, mert ezek vas-oxid tartalma nagyon kicsi, mindössze 30 wt% körüli (Somogyfajsz – legelő, 1. minta, korábban ezt a gyepvasérc telepet feltételezték a somogyfajszai műhely ércbázisának [14]).

2.4.2 A somogyi gyepvasércek geokémiai jellemzői

A belső-somogyi, archeometallurgiai szempontból jelentős biogén gyepvasérc lencsékben és egyes áthalmozott, dúsult gyepvasérc rétegekben található gyepvasércekre általában jellemző a nagy, 3-7wt% közötti P_2O_5 -tartalom. Az archeometallurgiai jelentőséggel nem rendelkező limonit indikációkban jóval kisebb, 1-2 wt% körüli a P_2O_5 -tartalom. A legnagyobb mennyiségben a petesalmi gyepvasérc minta tartalmazott P_2O_5 -ot de a minta XRD vizsgálatával vivianitot nem sikerült kimutatni, ugyanakkor a minta 7 wt%-ban röntgenamorf volt. A gyepvasérc minták XRF vegyelemzéssel kimutatott nagy foszfor tartalma a lápos, mocsaras terület vegetációjából származó szerves anyag bomlásából került az üledékbe, a vízben oldott foszfát ionokat a nagy fajlagos felületű gyepvasércek pedig könnyedén abszorbeálták. Mindezek alapján megállapítható, hogy ha a korabeli somogyi vaskohászatban ezeket a foszfordús gyepvasérceket kohósították, akkor fennállt a veszélye a nagy foszfortartalmú, rossz

mechanikai tulajdonságú vasanyagok előállításának. A somogyfajszai vaskohászati műhelyből származó vasércminta kémiai összetétele nagyon hasonló a Somogyfajsz és Libickozma környékén általam begyűjtött ércmintákéhoz [14]. Zamárdi és Kaposvár avar kori lelőhelyein talált vasérc darabok kémiai összetételüket tekintve viszont nagyban különböznek a Belső-Somogyi gyepvasércektől [3]. Elhanyagolhatóan kicsi, 0,01-0,12 wt%-os P_2O_5 -tartalmuk és nagyon nagy vastartalmuk (a vizsgált kilenc mintából öt esetén 80-90 wt% közötti Fe_2O_3 [3]) teljesen eltérő genetikai kifejlődésre utal, amely a terület földtanát tekintve nehezen magyarázható. Az ország más területein lévő vaskohászati műhelyekből előkerült gyepvasércekben foszfort szintén nem, vagy alig mutattak ki [16, 58-60], ennek oka azok eltérő genetikája (ld. pl. sziderites érctelep oxidációs zónájának „vaskalap” érce Rudabányán).

A somogyi gyepvasércekre általában jellemző a jelentős, 3-14 wt%-os CaO tartalom is. Az ország más részein feltárt vaskohászati műhelyekből előkerült gyepvasércek jellemzően savanyú karakterisztikájúak voltak, nagyon kevés meszet tartalmaztak [16, 58-60]. A leírt terepi megfigyeléseknek megfelelően a somogyi gyepvasérc telepek közelében azonban tisztán meszes kiválások is megfigyelhetők voltak, és a vizsgált minták meddője több esetben bázikus volt (1-3, 9 és a meszes kiválásból származó 13 minta). A somogyi gyepvasércek nagy mésztartalmát a feltöltődött, illetve kiemelkedő terület talajosodásának következtében szinte az összes szelvényt kísérő karbonát kiválás okozza. A terület nagykalcium koncentrációja a késő-pleisztocén hullóporból, illetve a kiemeltebb területekről lepusztuló és áthalmozódó löszös üledékekből származik. Mivel a mészkiválásos szintek létrejötte leginkább a pH változásra érzékeny, eredetileg savas kémhatású, de a nagy Ca tartalomnak és a mocsár megszűnésének köszönhetően egyre bázikusabb láptalajokra jellemző folyamat [61], ezért a karbonát kiválások a jó minőségű biogén gyepvasérc lencsék és a talajosodáshoz kötődő limonit indikációk állandó kísérői ezen a területen. Az acél foszfortalanításra a mai acélmétallurgiából ismert módszer a nagy CaO-tartalmú, bázikus salak létrehozása, amelyben a savanyú jellegű, szabad P_2O_5 -ot a CaO apatit ($3CaO \cdot P_2O_5$) formájában megköti, így az acélfázis foszfortalanítható (részletesen ld. az I.3. alfejezetben). A földtani megfigyelések és geokémiai vizsgálatok eredményei alapján a területen és a gyepvasércekben természetes módon jelenlévő kalcium-karbonátnak köszönhetően a vasbucák foszfortartalma csökkentésének a

lehetősége földtani és geokémiai szempontból adott volt.

A somogyi gyepvasércek geokémiai tulajdonságaival kapcsolatos harmadik fontos megfigyelés azok nagy mangántartalma, amely a gyepvasércek gyakori kékes-feketés színét okozza (ld. I.2.4/a ábra).

2.5 Összegzés

Elsősorban az óholocén ártéri, mocsári-lápi környezetben kialakult, jelen kori patakmedrekben feltáruló biogén gyepvasérc lencsékben és egyes dúsított, áthalmazott gyepvasérc rétegekben található gyepvasérc szolgált a Somogyban folyó intenzív avar és honfoglalás kori vaskohászat ércbázisául. Ennek oka, hogy ezekben a gyepvasérc telepekben nagy mennyiségben jelenik meg a jó minőségű, 60-80 wt%- Fe_2O_3 tartalmú gyepvasérc. A kis kiterjedésű limonit indikációknak archeometallurgiai szerepe nem volt.

Az archeometallurgiai szempontból fontos somogyi gyepvasérc telepekben található gyepvasérc foszfor-pentoxid tartalma nagy, 3-7 wt%-os, mert a mocsári-lápi környezetben kialakult nagy fajlagos területű gyepvasércek a terület vegetációjának bomlásából származó, vízben oldott foszfát ionokat abszorbeálták.

Az archeometallurgiai szempontból fontos somogyi gyepvasérc telepekben található gyepvasércekre általában jellemző a jelentős, 3-14 wt%-os CaO tartalom, amelynek oka a feltöltődött, illetve kiemelkedő terület talajosodásának következtében szinte az összes szelvényt kísérő karbonát kiválás. Emellett a területen változó keménységű és mennyiségű meszes gumók, vagy hullámos felületű rétegek formájában jelentkező karbonátkiválások is megfigyelhetők.

3 A vasbuca foszfortartalmának módosítási lehetőségei a bucavaskohászatban

3.1 Bevezetés

3.1.1 A foszfor a mai nyersvas- és acélmetallurgiában

A nagyolvasztó esetében a P_2O_5 a vasércек vivianitjában ($Fe_3P_2O_8$, vagy $3FeO \cdot P_2O_5$) és apatitjában ($3CaO \cdot P_2O_5$, vagy $4CaO \cdot P_2O_5$) jelenik meg [62]. A P_2O_5 ezekből a salakba kerül, majd a redukálódó foszfor bediffundál a nyersvasba.

A salakban lévő szabad P_2O_5 redukcióját végezheti a vassfázis karbontartalma [62]:



A redukció kezdőhőmérséklete a fenti egyenlet alapján egységnyi karbonaktivitást és tiszta anyagokat feltételezve $764^\circ C$ [62]. Az erősen hőfogyasztó reakció annál inkább a P_2O_5 redukciója irányába játszódik le, minél nagyobb a szabad P_2O_5 aktivitása a salakban, illetve minél nagyobb a C és minél kisebb a P aktivitása a vassfázisban.

A szabad P_2O_5 redukciója a kohó atmoszférájának CO-tartalmával is lehetséges:



Ez a reakció azonban csak nagy, $1400^\circ C$ feletti hőmérsékleten és kis hajtóerővel megy végbe [62].

A nagyolvasztóban a P_2O_5 redukciójának feltételei teljes mértékben adottak, így a betétanyagok foszfortartalma a nyersvasba kerül és a salak csak hidegjárat esetén tartalmaz foszfort [62].

A nyersvas foszfortartalmának eltávolítása csak az acélgyártás során lehetséges. Mivel a foszfor az acél tulajdonságait hátrányosan befolyásolja, minden acélgyártási technológia elsődleges feladata a foszfortalanítás. A foszfor acélfürdőből történő oxidálódására első sorban a salakfázis FeO-tartalmával van lehetőség [63]:

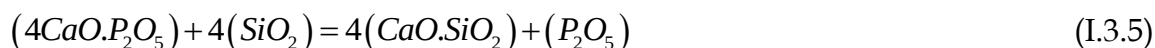


Az oxidációt végezhetik a konverterbe fújt oxidáló gázok és a fémfázisban oldott oxigén is [63]. A keletkező P_2O_5 a salakba kerül. A savas kémhatású P_2O_5 a salak bázikus

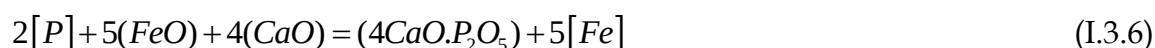
oxidjaival reagál. A salak P_2O_5 -tartalmának megkötése elsősorban CaO-dal történik [63]:



Ha a salak savas kémhatású, akkor benne a P_2O_5 szabad állapotban marad, mert a P_2O_5 -nél savanyúbb SiO_2 jelenlétében $CaO.SiO_2$ keletkezik és a P_2O_5 szabaddá válik az apatit kötésből [62]:



Az (I.3.3) és az (I.3.4) egyenletekből képzett bruttó reakció:



Ebből a folyékony fémfázis P-tartalma a következő összefüggéssel határozható meg:

$$[P] = K \frac{\sqrt{(P_2O_5)}}{(CaO)^2 \cdot \sqrt{(FeO)^5}} \quad (I.3.7)$$

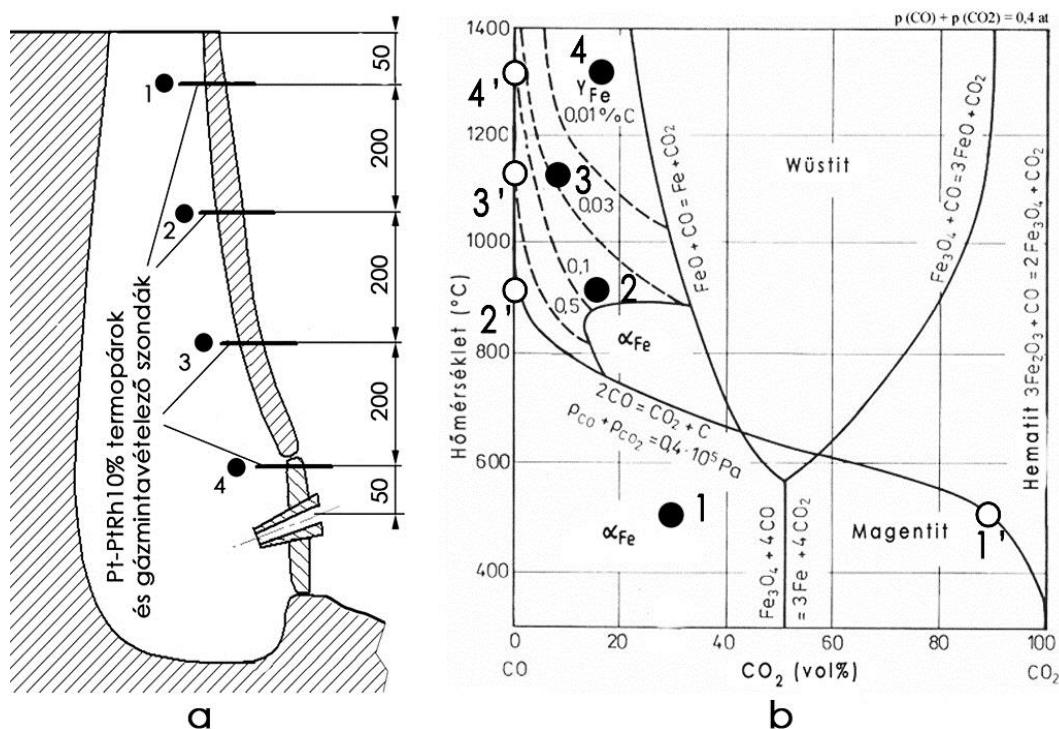
Ahol: K – az (I.3.6) egyenlet adott hőmérsékleten vett egyensúlyi állandója
 (P_2O_5) - a salak P_2O_5 -tartalma
 (FeO) - a salak FeO -tartalma
 (CaO) - a salak CaO -tartalma

Az acélmétallurgiában az acél foszfortartalma tehát a salak szabad P_2O_5 -tartalmával és az egyensúlyi állandón keresztül a hőmérséklettel egyenesen, a salak szabad FeO - és a szabad CaO -tartalmával pedig fordítottan arányos.

3.1.2 A bucavaskohászat metallurgiája

A bucakemencében lezajló alapvető metallurgiai folyamatokat szinte minden archaeometallurgiával foglalkozó szakkönyv tárgyalja (ld. pl. [1, 4-5], stb.). A fajszi típusú bucakemence metallurgiai folyamatainak megértését a korábbi próbakohósítások közben elvégzett műszeres mérések (gázösszetétel-mérések, hőmérsékletmérések és az elegyoszlop süllyedési sebességének mérése (ld. [64-65])) alapján kidolgozott laboratóriumi modellek segítették elő [66]. A korábbi kísérletek alapján a bucakemence négy nevezetes pontjában mért jellemző hőmérséklet-gázösszetétel értékeket a gypevasérc redukciós folyamatainak értelmezéséhez szükséges Fe-O-C rendszer egyensúlyi viszonyait ábrázoló Boudouard–Bauer–Gläser-diagramban feltüntetve az I.3.1 ábra mutatja. A modellben és a valóságban zajló redukciós folyamatok között eltérést

jelent, hogy a zárt tégelyben a gyepvasérc redukciója gyorsabb, mert a tégelyben kialakuló gázösszetétel minden hőmérsékleten megfelel a Boudouard-reakcióval kialakuló egyensúlyi gázösszetételnek (vö. 1-4 és 1'-4' pontok az I.3.1/b ábrán).



I.3.1 ábra: A gyepvasérc redukciójának folyamata a bucakemencében. a) Hőmérséklet- és gázösszetétel-mérési pontok a rekonstruált bucakemencében. b) Boudouard-Bauer-Gläser-diagram. 1-4 pontok: A próbakohósítások során az egyes mérési pontokban mért gázösszetétel-hőmérséklet értékek alapján. 1'-4' pontok: A laboratóriumi modellben elméletileg kialakuló gázösszetétel-hőmérséklet viszonyok.

A bucakemencében zajló metallurgiai folyamatok egy gyepvasérc darab útját a bucakemence torkától a medencéig követve az ábra alapján röviden a következők szerint foglalgatók össze:

A fúvókán keresztül befújt levegő a faszén karbontartalmát elégeti:



A keletkező szén-dioxid a medence nagy hőmérsékletén a Boudouard-reakció szerint a karbonnal reagál, így szén-monoxid jön létre:



A kifejtett gyepvasérc a vasat hidroxidos goethit ásvány formájában tartalmazza. A pörkölés során a vashidroxid a kristályvíz eltávozásával hematittá alakul:



A bucakemence torkában a pörkölt gyepvasérc hematitja indirekt redukcióval magnetitté redukálódik:



A magnetites érc lejjebb süllyedve, a bucakemence aknájában a szén-monoxid wüstitté redukálja:



A reakcióban keletkezett széndioxid az akna nagy hőmérsékletén a Boudouard-reakció során a faszén karbonjával reagál, és visszaalakul szén-monoxiddá, amely képes a további redukálásra. Az indirekt redukció egy része így válik a szénmonoxid közvetítésével direkt redukcióvá. A wüstites érc tovább süllyed a bucakemence aknájában és egy része a reakciókinetikai viszonyok függvényében színvassá redukálódik:



A maradék wüstit egy részét a gyepvasérc jellemzően SiO_2 -ből álló meddője köti meg:

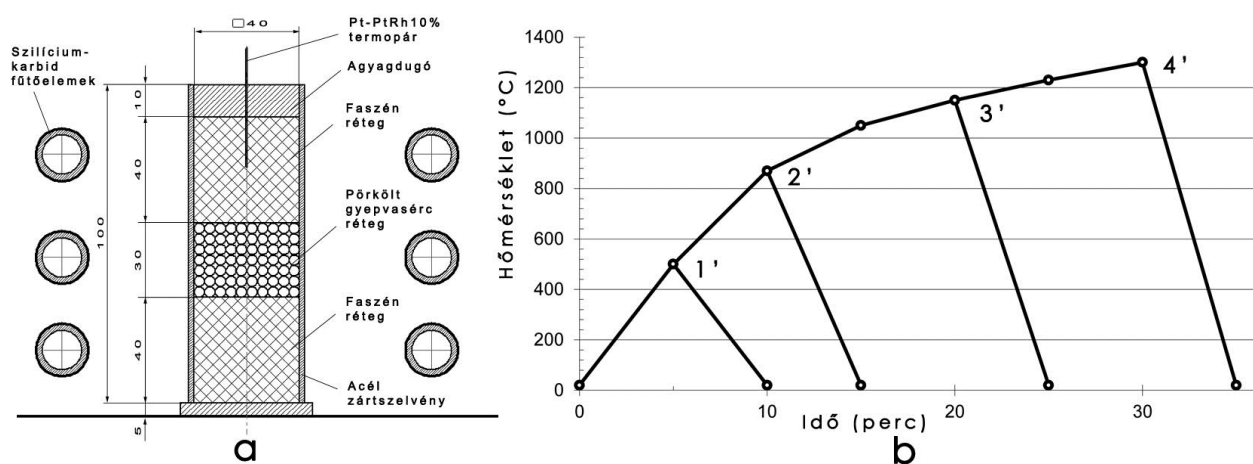


Az így keletkező salak fő ásványos alkotója az olivin ásványcsoportba tartozó fayalit ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$). A wüstit fennmaradó része szabad állapotban marad a salakban. Az érc vastartalmának jelentős része tehát a salakba kerül ahelyett, hogy metallizálódva a vasbuca tömegét növelné, ezért a vasbucakohászati technológia vaskihozatala kicsi [57].

A keletkezett színvas szemcsék az olvadt salakban diffúziós hegedéssel egyesülnek, kisebb vasrögöket alkotnak, amelyekből a fúvóka előtt összeáll a vasbuca, amely a salak wüstit aktivitásától és a bucakemence atmoszférájának karbonaktivitásától függően részben cementálódhat.

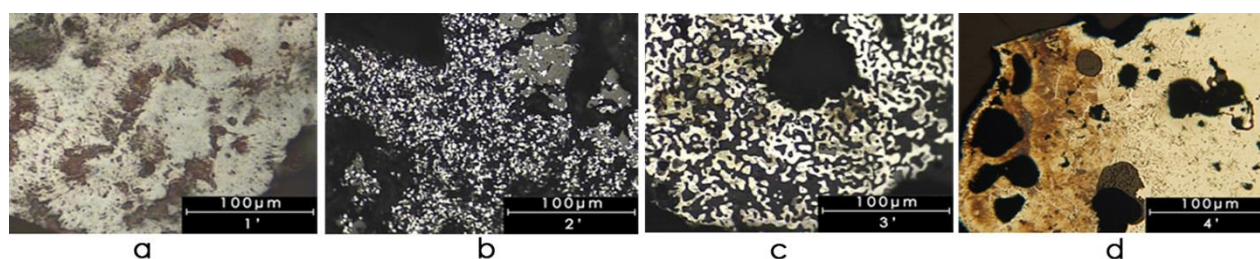
A próbakohósítások tapasztalatai alapján laboratóriumi körülmények között modelleztem a gyepvasérc redukciós folyamatának előrehaladását (részlesen ld. [66]). A faszénbe ágyazott pörkölt gyepvasércet egy légmentesen lezárt acél tégelyben, szilitrudas hőkezelő kemencében hevítettem (I.3.2/a ábra). A kísérletek során négy hőkezelést végeztem el (I.3.2/b ábra), amelyekkel a gyepvasérc redukcióját modelleztem a

bucakemence 1-4 pontjáig tartó süllyedése közben. Az 1'-4' pontokhoz tartozó elméleti gázösszetétel és a modell-kísérletben mért hőmérséklet pontok az I.3.1/b ábrán láthatók bejelölve.



I.3.2 ábra: A gyepvasérc bucakemencében való redukációs fokozatainak modellezése. a) A modell felépítése. b) Hőkezelési diagrammok.

A gyepvasérc redukációs kísérletek során kapott redukált gyepvasérc darabokból és vasrögökből készült metallográfiai csiszolatoknak az optikai mikroszkópos képét mutatja be az I.3.3 ábra.



I.3.3 ábra. A gyepvasérc redukációs kísérletek során kapott redukált gyepvasérc darabok metallográfiai csiszolatainak optikai mikroszkópos képe. a) 1' hőkezelés. b) 2' hőkezelés. c) 3' hőkezelés d) 4' hőkezelés.

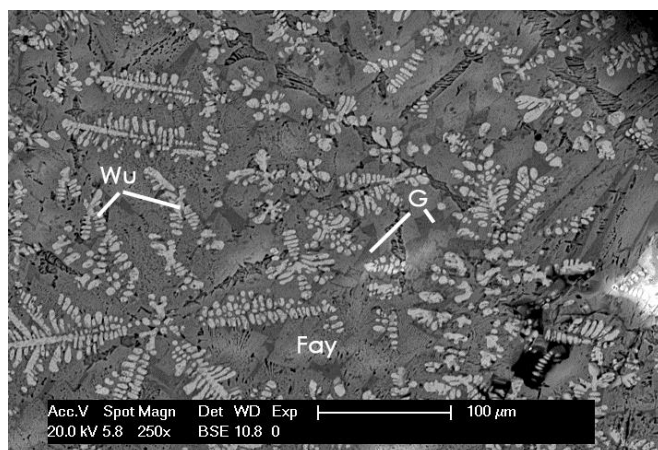
A kísérletek eredményei alapján jól értelmezhetők a gyepvasérc redukációs folyamatai. A bucakemence torkában (az 1. pontig) a hematitos gyepvasércben egyre növekvő mennyiségben jelenik meg a magnetit (I.3.3 ábra szürke fázisa), majd az akna felső részén (a 2. pontig) már apró színvas szemcsék jelennek meg, de az olvadt salak

még nem alakul ki. Az akna alsó részén (3. pontig) a megolvadó salakban végbemegy a színült vasszemcsék diffúziós hegedése, majd a medencében (4. pontban) a már kialakult vasrögök cementálódhatnak.

3.1.3 A bucavaskohászat salakja

A bucavaskohászat salakjai kapcsán az irodalom megkülönböztet folyósalakot és kemencesalakot [3, 5]. A folyósalak a kohósítás során kifolyik a bucakemencéből, a kemencesalak viszont bent marad egészen a kohósítás végéig és általában összeolvad a bucakemence falazatával. A két salaktípus szerkezetében és kémiai összetételében is eltér egymástól. A folyósalak szerkezetére jellemző, hogy tömör, jól átolvadt, többnyire folyásnyomok is jól megfigyelhetők a felületén, a kemencesalak viszont szivacsos szerkezetű [3].

A hazai leletek *archeometriai vizsgálata* (régészeti leleteken végzett anyagvizsgálatok) alapján [14, 58-60, 67] a bucavaskohászat salakjainak fő ásványos alkotója az olivin ásványcsoportba tartozó kb. 1170°C olvadáspontú fayalit, ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), amely kb. 30 wt% SiO_2 -ot és 70wt% FeO -ot tartalmaz. A salakok szövetszerkezetére jellemző, hogy a dentrites vagy táblás fayalit és a dentrites wüstit fázisokat a vasnál kisebb rendszámú elemek (Al, Mg, Ca) oxidjaiból képződött amorf, üvegfázis veszi körül, amely néha szintén jelentős mennyiségű vasat tartalmaz [67]. A salakokban esetenként előfordulnak fémes vaszárványok is. A folyósalak minta jellegzetes szövetszerkezetét az I.3.4 ábra mutatja be.



I.3.4 ábra: Folyósalak jellegzetes szövetszerkezete (rudabányai gyevasérc próbakohósításából).

Rövidítések: Wu – wüstit, Fay – fayalit, G – üveg.

A vassalakok lehűlése során legelőször a wüstit (FeO) dermed meg rendszerint tűs-dendrites, durvadendrites és agytekervény-szerű képleteket alkotva. Ezt követi a fayalit, amely jellegzetesen vázkristályos-táblás megjelenésű. Legutoljára az amorf üvegfázis dermed meg fayalit-wüstit halmazok közötti térben, amelyben néha leucitos (KAlSi_2O_6) - kalszilites (KAlSiO_4) fázisok is megjelennek [67].

A folyósalak kémiai összetételére elsősorban a kohósított gyepvasérc kémiai összetétele van hatással, de az eléggő faszénből a salakba beolvadó hamu, illetve az olvadt salakba beoldódó bucakemece falazat szintén módosíthatja a kémiai összetételt. A salakok kémiai összetételének meghatározására az irodalomban több anyagegyensúly-modell is ismert [68-70].

3.2 Kérdésfelvetés

Ennek az alfejezetnek az egyik célja választ adni arra a kérdésre, hogy a somogyi avar kori és honfoglalás kori bucavaskohászatban a területen fellelhető foszfordús érceket kohósították-e? A másik cél igazolni, hogy a bucavaskohászatban is lehetséges a vasbuca foszfortartalmának csökkentése, ha növeljük a salak CaO -tartalmát. A harmadik cél pedig kideríteni, hogy ezzel a módszerrel a korabeli vaskohászok is éltek-e?

3.3 Módszerek és eredmények

Összehasonlító anyagvizsgálatokat végeztem el avar és Árpád-kori vaskohászati műhelyek régészeti feltárásairól származó salakmintákon és az I.2. alfejezetben bemutatott három gyepvasérc telepről származó gyepvasérccel elvégzett próbakohósításokkal kapott salakmintákon. A próbakohósítások során megvizsgáltam a CaO beadagolásának hatását a vasbuca foszfortartalmára.

3.3.1. Régészeti és kísérleti minták

Költő Lászlóval, a Somogy Megyei Múzeumok Igazgatóságának volt igazgatójával, nyugdíjas régésszel együtt végzett terepbejárások során avar kori és honfoglalás kori salaklelőhelyekről gyűjtöttem régészeti folyósalak mintákat (ld. függelék 3. ábra), amelyek a bemutatott morfológia jegyek alapján jól felismerhetőek voltak. Vasbuca

leletek csupán a somogyfajsi műhelyből kerültek elő (részlesen ld. I.3.4. szakasz), ezért a foszfordús gyepvasércek korabeli kohósátásra csak a régészeti salakok anyagvizsgálatával lehet következtetni. Három lelőhelyen, Somogyfajszon, Bodrog-Alsóbűn és Somogyvámoson fajsi típusú kohók működtek a 10. században, két lelőhelyen pedig, Alsóbogáton és Somogygesztin avar kori vaskohászati műhely nyomaira bukkantak. A lelőhelyek topográfiai helyzetét az I.2.3 ábra mutatja.

A petesmalmi áthalmazott gyepvasérc rétegből (I.2.1. táblázat 8. minta), illetve az Aranyos-patak és a Kócsmóna-patak biogén gyepvasérc lencséjéből származó gyepvasércekkel (I.2.1. táblázat 9-11 és 12. minta) próbakohósításokat végeztem el (ld. függelék III. tábla). A próbakohósítások során 10kg pörkölt gyepvasércet kohósítottam 1/1 faszén/pörkölt gyepvasérc tömegarány mellett, a befújt levegő térfogatárama pedig kb. 50 l/perc volt. Az 1-3. próbakohósítást a három különböző lelőhelyről származó gyepvasérccel, míg a 4-5 kísérletet a petesmalmi gyepvasérchez 1kg, illetve 2kg égetett meszet keverve végeztem. Az egyes kohósítások során a bucakemencéből kicsapolt egy-egy kísérleti folyósalak mintát különítettem el további anyagvizsgálatokra (ld. függelék 4. ábra), a kapott kísérleti vasbucákat pedig a tömegük megmérése után rúddá kovácsoltam (az első kísérletből származó nagy foszfortartalmú vasbuca nem volt kovácsolható, így azt a további anyagvizsgálatokhoz félbevágtam, a mintákat ld. függelék 5. ábra).

3.3.2 Kísérleti bucavas minták anyagvizsgálata

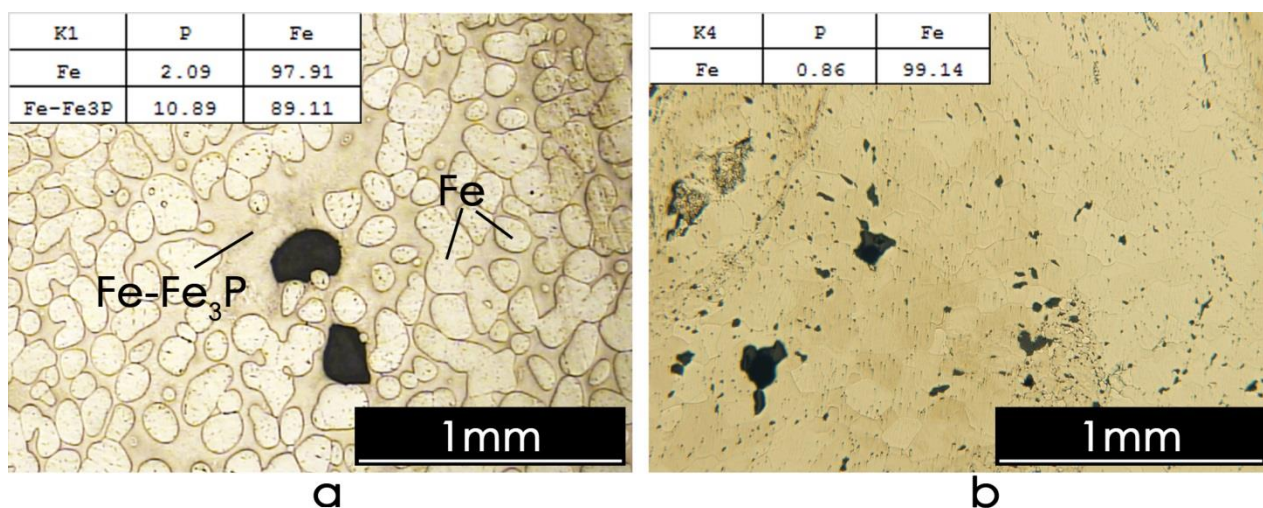
A kísérleti bucavas minták egyik fémtisztára csiszolt oldalán Jiří Hošek gépészmérnök, a Cseh Tudományos Akadémia Régészeti Kutatócsoportjának munkatársa segítségével Niton Xli típusú, hordozható XRF műszerrel (portable-XRF, p-XRF) 10 pontban meghatároztam a kémiai összetételt (a mérési eredményeket ld. függelék 6. ábra). Mivel ezzel a műszerrel a kis rendszámú karbon mennyisége csak nagy hibával mérhető, a karbontartalom becslését az egyes mérési pontokban szikrapróbával végeztem (ld. I.3.1 táblázat).

Az első, petesmalmi gyepvasérc kohósításából származó vasbuca foszfortartalma volt a legnagyobb, a p-XRF mérések alapján átlagosan 4,5 wt%. A félbevágott vasbuca egyik felének kovácsolásakor melegtörékenységet tapasztaltam, a vasbuca kovácsolás

közben szemcsékre esett szét. A másik félből mintát vágtam ki, amelyből metallográfiai csiszolatot készítettem (ld. I.3.5/a ábra). A csiszolat szövetszerkezetére vas-vasfoszfid ($\text{Fe-Fe}_3\text{P}$) eutektikum mátrixba ágyazott nagyméretű, lekerekített ferritszemcsék voltak jellemzők. A melegtörékenység oka, hogy a kb. 1050°C olvadáspontú eutektikum a kovácsolás hőmérsékletén megolvad.

I.3.1 táblázat: A próbakohósítások betétanyagai, a kapott vasbucák tömege és átlagos kémiai összetétele.

Próba- kohósítás sorszám	Betétanyagok		Vasbucá tömege (kg)	Átlagos kémiai összetétel	
	Gyepvasérc	Égetett mész (kg)		C (wt%) (becsült érték)	P (wt%)
K1	Petesmalom	-	1.89	0	4.5
K2	Korokna-patak	-	1.63	0.2	0.9
K3	Kócsmóna- patak	-	1.42	0.2	1.5
K4	Petesmalom	1	2.13	0.2	0.9
K5	Petesmalom	2	2.76	0.5	méréshatár alatt



I.3.5 ábra. Az égetett mész beadagolásának hatása a vasbucá szövetszerkezetére. a) Égetett mész beadagolás nélkül (1. kísérlet), b) Égetett mész beadagolás mellett (4. kísérlet).

A 4. kísérletben ugyanennek az ércnek 1kg égetett mész beadagolása mellett történt kohósításakor azonban jelentősen, a p-XRF mérések alapján átlagosan 0,9 wt%-ra csökkent a kapott vasbucá foszfortartalma, és a melegtörékenység már nem jelentkezett, így a vasbucát rúddá lehetett kovácsolni. De a vasrúd szobahőmérsékleten rideg és törékeny volt, már kis képlékeny alakítás hatására ridegen eltört, a töretfelületen pedig eldurvult szemcseszerkezet volt megfigyelhető. Az ebből a bucavasrúdból kivágott

mintából készített metallográfiai csiszolaton Fe-Fe₃P eutektikum már nem jelent meg, azonban a durvaszemcsés ferrit SEM-EDS mérések alapján 0,8-1 wt% oldott foszfort tartalmazott (ld. I.3.5/b ábra).

Hasonló, néhol finomszemcsés ferrit-perlites sávokkal tagolt durvaszemcsés ferrites szövetszerkezetet volt megfigyelhető a libickozmai (2. kísérlet) és a somogyszobi (3. kísérlet) gyepvasérc kohósításával kapott vasbucákból kikovácsolt rudakból származó minták metallográfiai csiszolatán is (ld. függelék 10. ábra). Ezek a vasbucák jó kovácsolhatóságuk mellett szobahőmérsékleten szintén ridegek és törékenyek voltak, átlagos foszfortartalmuk 0,9 wt% és 1,5 wt% volt.

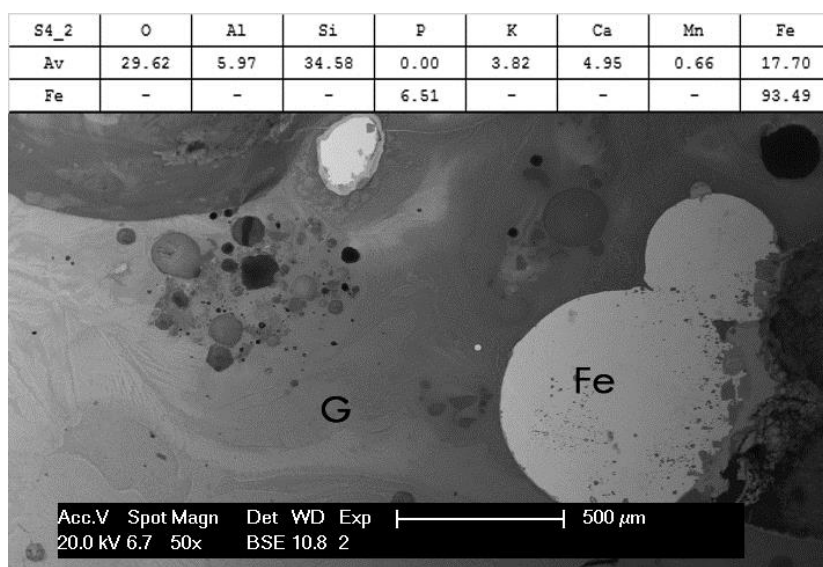
Az 5. próbakohósítás célja kis foszfortartalmú, hidegen is alakítható, szívós bucavas előállítása volt. A petesalmi gyepvasérc kohósítása esetén ez 2kg égetett mész beadagolása mellett volt lehetséges. A kapott vasbucából lenyújtott rúd átlagos foszfortartalma minden mérési pontban a p-XRF műszer méréshatára, 0,2 wt% alatt volt, ennek megfelelően a vasrúd lágy volt, a két lehegyezett végét hidegen is vissza lehetett hajlítani (ld. függelék 5. ábra). A vasrúd szikrapróbával becsült karbontartalma 0,5 wt%, szövetszerkezete widmanstätten ferrites volt (ld. függelék 10. ábra).

3.3.3 A régészeti és a kísérleti folyósalak minták összehasonlító anyagvizsgálata

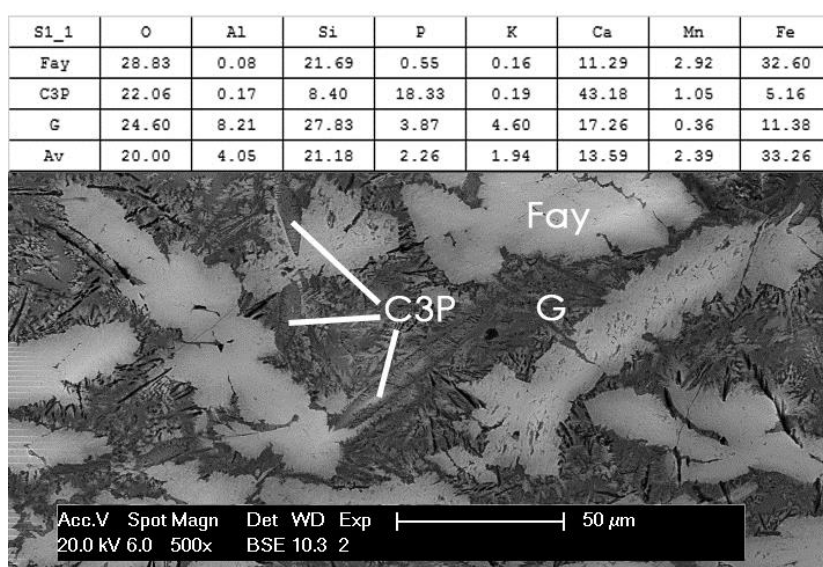
Az egyes lelőhelyekről begyűjtött folyósalak mintákból és az egyes kohósítások során a bucakemencéből kicsapolt folyósalak mintákból metallográfiai csiszolatot készítettem. Polírozás után az egyes minták szövetszerkezetének meghatározását a BME Anyagtudomány és Technológia Tanszékén (BME ATT) Philips XL30 típusú, energiadiszperzív röntgenspektroszkóppal felszerelt pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével végeztem, mert így energiadiszperzív röntgenspektroszkópiás mérésekkel (EDS) az egyes szövetelemek kémiai összetételük alapján beazonosíthatóak voltak és a salakmintákban talált vaszárványok kémiai összetétele szintén meghatározható volt. A salakminták átlagos kémiai összetételét szintén meghatároztam. Az egyes régészeti salakminták szövetszerkezetét és az EDS mérési eredményeket a függelék tartalmazza (ld. függelék 7. és 8. ábra).

A SEM-EDS vizsgálatok alapján a régészeti salakminták szövetszerkezete tekintetében megállapítható, hogy a három alsóbogáti és egy bodrog-alsóbúti salakminta

csak kis foszfortartalmú üvegfázisból állt (ld. I.3.6/a ábra és a függelékben a 7, 8. ábra). A többi salakminta szövetszerkezete heterogén volt és túlnyomó részben kristályos fázisokból állt, amelyekben az egyes beazonosítható szövetelemek a wüstit (Wu), a fayalit (Fay) és az üvegfázis (G) voltak, illetve kivétel nélkül mindegyikben kisebb-nagyobb mennyiségben kalcium-foszfát ($3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, röviden C3P) tűk jelentek meg (ld. I.3.6/b ábra és a függelékben a 7, 8. ábra). Az EDS mérések alapján továbbá megfigyelhető volt, hogy a nagy CaO-tartalmú salakok esetében a Ca helyettesítette a Fe-t a fayalitban (ld. I.3.6/b. ábra táblázata), így a fayalitban esetenként magasabb Ca-, mint Fe-tartalom volt mérhető (ld. S2_1 és S3_1 minták SEM-EDS vizsgálati eredményei a függelékben).



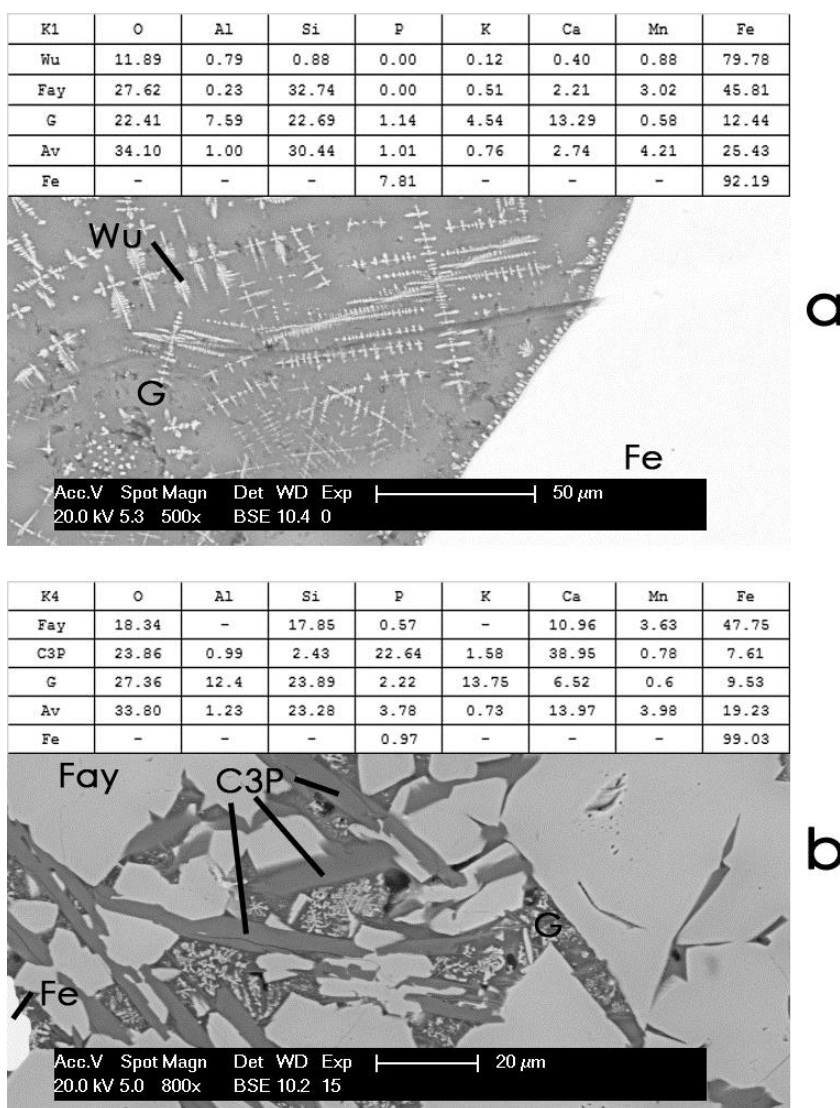
a



b

I.3.6 ábra: Régészeti folyósalak minták szövetszerkezete SEM alatt és az egyes szövetelemek beazonosítása EDS mérésekkel. a) S4_2 jelű üveges minta. b) S1_1 jelű heterogén szövetszerkezetű minta.

A próbakohósításokból származó folyósalakminták mindegyike heterogén, kristályos fázisokból álló szövetszerkezettel rendelkezett, kivéve az első mintát, amelyben csak üvegfázis volt megfigyelhető apró wüstit dentritekkel (ld. függelék 9. ábra). Az égetett mész beadagolása nélkül végzett 1-3 próbakohósítások salakjainak szövetszerkezetében C3P tűk nem voltak megfigyelhetők, azonban az égetett mésszel történt 4. és 5. próbakohósításból származó folyósalakminták szövetszerkezetében már igen, illetve ezekben a salakmintákban, a régészeti salakmintákhoz hasonlóan a fayalitban nagy Ca tartalom volt mérhető. A I.3.7 ábrán összehasonlítható a petesalmi gypvasérc kohósításával kapott folyósalak szövetszerkezete égetett mész beadagolása nélkül és égetett mész beadagolása mellett.



I.3.7 ábra. Az égetett mész beadagolásának hatása a petesalmi gypvasérc kohósításával kapott folyósalakminta szövetszerkezetére. a) Égetett mész beadagolás nélkül (1. kísérlet). b) Égetett mész beadagolás mellett (4. kísérlet).

I.3.2 táblázat: A vizsgált salakminták kémiai összetétele a SEM-EDS mérsekből átszámítva a főbb oxidokra

Minta		SEM-EDS mérési eredmények a főelemekre (wt%)							Bázicitás B=CaO/SiO ₂	Vaszárványok [P] (wt%)
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MnO	FeO		
Régészeti	S1_1	6.1	36.19	4.13	1.86	15.17	2.46	34.09	0.42	-
	S1_2	3.66	36.3	5.82	1.17	25.49	2.82	24.74	0.70	-
	S1_3	5.68	30.03	4.86	1.79	13.69	2.44	41.5	0.46	-
	S2_1	3.87	28.16	8.47	0.58	22.97	2.41	33.53	0.82	-
	S2_2	4.09	28.33	8.47	1.11	19.95	2.91	35.14	0.70	0.00
	S2_3	3.87	28.07	6.22	0.69	20.71	3.17	37.27	0.74	0.00
	S3_1	4.73	18.39	6.41	1.43	14.48	3.66	50.9	0.79	-
	S4_1	8.21	54.84	1.84	2.06	11.24	0.18	21.64	0.20	-
	S4_2	9.36	61.48	0.00	3.82	5.75	0.71	18.88	0.09	6.51
	S5_1	2.08	23.95	4.09	0.47	8.22	4.13	57.04	0.34	-
	S5_2	4.87	28.95	4.35	1.03	8.16	3.38	49.26	0.28	0.71
	S5_3	2.78	26.43	4.05	0.63	6.5	2.34	57.27	0.25	0.84
Kísérleti	K1	1.68	56.08	2.06	0.82	3.42	4.84	31.11	0.06	7.81
	K2	3.55	38.16	2.32	1.03	8.18	7.8	38.96	0.17	1.72
	K3	5.19	44.11	2.64	0.89	13.08	1.85	32.24	0.24	1.01
	K4	2.09	39.87	7.79	0.79	22.59	4.62	22.24	0.57	0.97
	K5	4.28	34.57	10.22	0.91	29.58	4.35	16.07	0.86	0.00

A SEM-EDS vizsgálatok során az egyes salakmintákra meghatározott, főbb oxidokra átszámított átlagos kémiai összetételt, az ebből számított bázicitás értékeket és a mintákban talált vaszárványok foszfortartalmát az I.3.2 táblázat foglalja össze. A régészeti salakmintákra vonatkozóan megállapítható, hogy minden mintában nagy mennyiségben, 1,8-8,4 wt%-ban fordult elő a foszfor-pentoxid, ugyanakkor a minták CaO tartalma is nagy, 4,6-19,6 wt% közötti értékű volt. A kísérleti salakminták átlagos kémiai összetétele hasonló volt a régészeti mintákéhoz, illetve égetett mész beadagolása esetén jól láthatóan megnövekedett a CaO-tartalmuk.

3.4 Diszkusszió

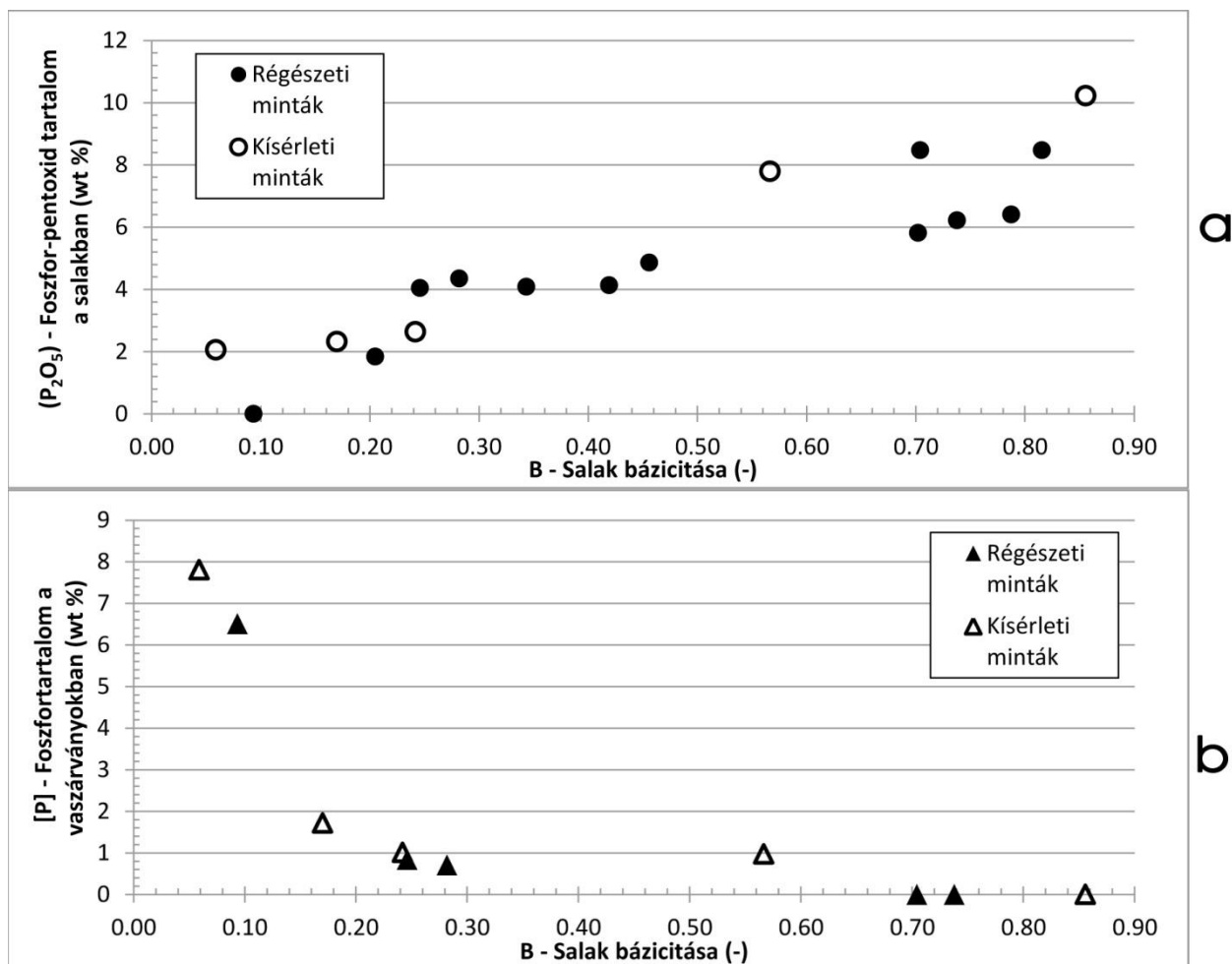
A nagy foszfortartalmú régészeti salakminták alapján megállapítható, hogy a nevezett vaskohászati műhelyekben nagy foszfortartalmú gypvasérceket kohósítottak, a kísérleti salakminták hasonló foszfortartalma alapján a próbakohósításoknál használt 3-7 wt% P₂O₅-tartalmú ércek kohósítása feltételezhető. Az ilyen nagy foszfortartalmú ércek kohósításakor a próbakohósításokhoz hasonlóan fennállt a veszélye annak, hogy a bucakemencében rossz minőségű, nagy foszfortartalmú vasbuca keletkezzen.

A nagy CaO tartalmú régészeti salakok alátámasztják azt a feltételezést, miszerint a területen folyó korabeli vaskohászatban CaO-tartalmú anyagokat adagoltak a

bucakemencébe, ezzel elősegítve azt, hogy a foszfor kalcium-foszfátként kötött állapotban a salakban maradjon, így ne legyen az előállított vasbucának nagy a foszfortartalma. Savanyú salakban viszont a szabad állapotban lévő, szintén savanyú jellegű P_2O_5 -ot a vasbuca és a salak között kialakuló reakciófelületen a vasbuca karbontartalma redukálja, így atomos foszfor keletkezik, amely a vasbucába diffundál. A bemutatott próbakohósítások alapján megfelelő mennyiségű égetett mész beadagolásának hatására a vasbuca foszfortartalma olyan kis értékűre volt csökkenthető, amely már nem befolyásolta károsan a mechanikai tulajdonságokat. Ez a mai acélmetallurgiában használt módszer a bucavaskohászat kisebb metallurgiai hőmérsékletén a kisebb reakciófelület és a szilárd halmazállapotú fémfázis ellenére is eredményes. Nagy CaO-tartamú betétanyagként ismertek lehettek és rendelkezésre állhattak a korabeli vaskohászok számára a meszesebb ércek, vagy a somogyi területen fellelhető mészkiválásokból származó mészdarabok, de akár a nagy CaO-tartalmú fahamu is. Elképzelhető továbbá, hogy egyes gypvasérc telepekről olyan nagy mésztartalmú ércek is kifejthetők és kohósíthatók voltak, amelyek további CaO-tartamú anyag beadagolása nélkül is lágy, jól alakítható vasbucát adtak.

A bevezetőben bemutatott (I.3.7) acélmetallurgiai összefüggés a bucavaskohászatban is igaz és megállapítható, hogy minél bázikusabb a salak, annál több foszfor-pentoxidot képes C3P tűk formájában megkötve tartani (I.3.8/a ábra), ezzel párhuzamosan pedig csökken a vaszárványok foszfortartalma (I.3.8/b ábra).

A CaO-tartamú anyag beadagolása előnyeként említendő továbbá, hogy növeli a vaskihozataalt, mivel a salakokban a Ca a Fe-t helyettesíti, mert a legbázikusabb jellegű CaO a legsavanyúbb jellegű SiO_2 mellől a semleges jellegű FeO-ot kiszorítva képes a legstabilabb szilikátot alkotni [71]. Ezt igazolja a salakminták fayalitjában megjelenő Ca, illetve az égetett mész beadagolása mellett végzett próbakohósítások során tapasztalt megnövekedett vaskihozatal (ld. I.3.1. táblázat). A Mn szintén növeli a vaskihozataalt azáltal, hogy a wüstitben és a fayalitban is beépül a Fe helyére (ld. S3_1, S4_1, S5_1 és K1 minták).



I.3.8 ábra: a) A folyósalak P_2O_5 -tartalma a bázicitásának függvényében az I.3.2 táblázat adatai alapján. b) A vasfázis P-tartalma.

A bemutatott anyagvizsgálati eredményeket elsősorban a somogyfajsi vaskohászati műhely régészeti feltárásakor korábban előkerült salakok és vasbucák archeometriai vizsgálatának eredményeivel lehet összevetni. Két salakminta és négy vasbucából vett minta vegyelemzését végezték el a '90-es évek végén [72]. Ezek a salakminták, hasonlóan a már bemutatott somogyfajsi mintákhoz, 4,32-4,80 wt% P_2O_5 tartamúak, azonban kisebb SiO_2 -tartalmúak és bázicitásuk nagy, 1,11-1,38 értékű. Sokkal fontosabb azonban a salakoknál a műhelyben megtalált négy vasbuca, ugyanis Somogyból mindössze ez a négy vasbucalelet ismert. A négy vasbucából vett minták vegyelemzéses vizsgálata 0,40, 0,62, 0,94 és 1,22 wt% foszfort mutatott ki. Ezeknek a mérési eredményeknek korábban nem tulajdonítottak jelentőséget, azonban a foszfornak a vas somogyi archeometallurgiájában játszott szerepe kontextusában ezek szintén bizonyítják a foszfordús gyevasércek területen folyó kohósítását.

Meg kell említeni azonban, hogy a Zamárdiban és Kaposvár-Fészerlakon feltárt avar kori kohótelepekről származó 12 savanyú jellegű salakminta ICP vegyelemzése mindössze 0,05-0,15 wt% foszfor-pentoxid tartalmat mutatott ki és az itt talált gyepvasérc darabok foszfortartalma is kicsi volt [3, 58]. Az ország más területeiről származó salakmintákban szintén nem mutattak ki foszfort [16, 58-60]. Fontos különbség továbbá, hogy ezek a somogyi salakokhoz képes sokkal savanyúbb jellegűek, CaO tartalmuk általában mindössze 0-5 wt% közötti.

3.5 Összegzés

Az archeometallurgiai szempontból jelentős somogyi gyepvasérc telepekről származó foszfordús gyepvasércek korhú próbakohósításai során 0,9-4,5 wt% foszfort tartalmazó, melegtörékenységet mutató és szobahőmérsékleten rideg viselkedésű bucavas volt előállítható. Egy kiválasztott, archeometallurgiai szempontból nagy jelentőségű gyepvasérc telepről származó, 7wt% P_2O_5 -tartalmú foszfordús gyepvasérc próbakohósításakor 1/10, majd 2/10 tömegarányban beadagolt égetett mész hatására azonban 4,5 wt%-ról 0,9 wt%-ra, majd 0,1 wt% alá csökkent a kapott vasbuca foszfortartalma.

A somogyi avar és honfoglalás kori vaskohászati műhelyekben a kohósított korabeli gyepvasércek nagy foszfortartalmúak voltak, mert az innen származó folyósalak minták műhelytől függően 1,3-8,4 wt%-os mennyiségben tartalmaztak foszfor-pentoxidot, illetve négy somogyfaiszi vasbucából vett minta korábbi vegyelemzéses vizsgálata 0,4 - 1,22 wt% foszfort mutatott ki. Ugyanakkor a vizsgált régészeti folyósalakokban szokatlanul nagy, 4,6-19,6 wt%-os mennyiségben található CaO bizonyítja, hogy a somogyi avar kori és honfoglalás kori vaskohászok CaO-tartalmú betétanyagokat (mészkövet, meszesebb gyepvasérceket vagy fahamut) használhattak a bucavas foszfortartalmának csökkentésére.

II. FEJEZET

A FOSZFORVAS SZEREPE A DAMASZKOLT PENGÉKBEN

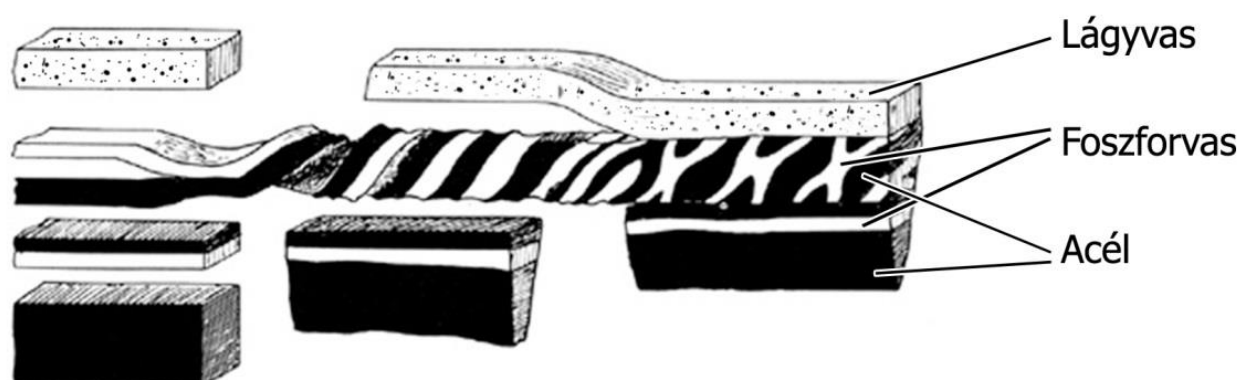
1 Áttekintés

1.1 A középkori bucavasak szennyező és ötvöző elemei

A középkori damaszkolt kés és kardpengék bucavásból készültek. A kémiai összetétel alapján három középkori bucavas különböztethető meg. Ezek az archeometallurgiai szakirodalomban [4-5] elterjedt megnevezésekkel:

- *Lágyvas*, amely legfeljebb 0,2 wt% korbont tartalmaz, ezért nem edzhető
- *Acél*, amely 0,2 wt%-nál több korbont tartalmaz és edzhető
- *Foszforvas*, amely legalább 0,1 wt% foszfort [73], de legfeljebb 0,2 wt% korbont tartalmaz

A középkori damaszkolt kés- és kardpengékben rendszerint mindhárom bucavas egyszerre megtalálható (ld. II.1.1. ábra).



II.1.1 ábra: Bucavasak a középkori damaszkolt késpengékben ([4] alapján módosítva)

A középkori bucavas legfontosabb ötvözője a karbon. A vasbuca karbontartalmát a kohósítás során lehet befolyásolni. Próbakohósításokkal korábban már igazolták, hogy a befűjt levegő mennyiségének hatására kialakuló nagyobb hőmérséklet, illetve nagyobb faszén/vasérc arány mellett a keletkezett vasbuca karbontartalma nagyobb lett, acélt

lehet előállítani [74-75]. Az acél edzéséből és megeresztéséből álló nemesítés szintén jól ismert hőkezelés volt a középkorban [1, 4-5].

A karbon után a bucavas második legfontosabb ötvözőjének a foszfor tekinthető. A foszforvasat elsősorban díszítő célra használták kés-, sax (népvándorlás kori vágóvegyver)- és kardpengékben, illetve lándzsahegyekben [76-78]. A damaszkolt és foszforvassal díszített pengékben felhasznált foszforvas foszfortartalmára vonatkozóan kevés vizsgálat történt, az irodalom néhány kb. 0-1 wt% közötti adatot közöl [79-81]. A foszforvas szintén gyakran jelenik meg olyan rétegezett skandináv kés- és saxpengékben, amelyek acél vágóéléhez két oldalról kovácsoltak foszforvas lapokat [82]. A foszfor közepes mennyiségben (0,3-0,8 wt%) véletlenszerűen előfordulhat különböző középkori vastárgyakban, mert a lágvas és acél hiánya miatt, azok helyettesítésére kényszerűségből foszforvasat használtak [83-84]. A foszforvasat foszfordús gyepvasércek kohósításával állították elő, azonban a bucavas foszfortartalmának csökkentése a kohósítás közben lehetséges volt mész vagy mésztartalmú anyagok segítségével (ld. I.3 alfejezet).

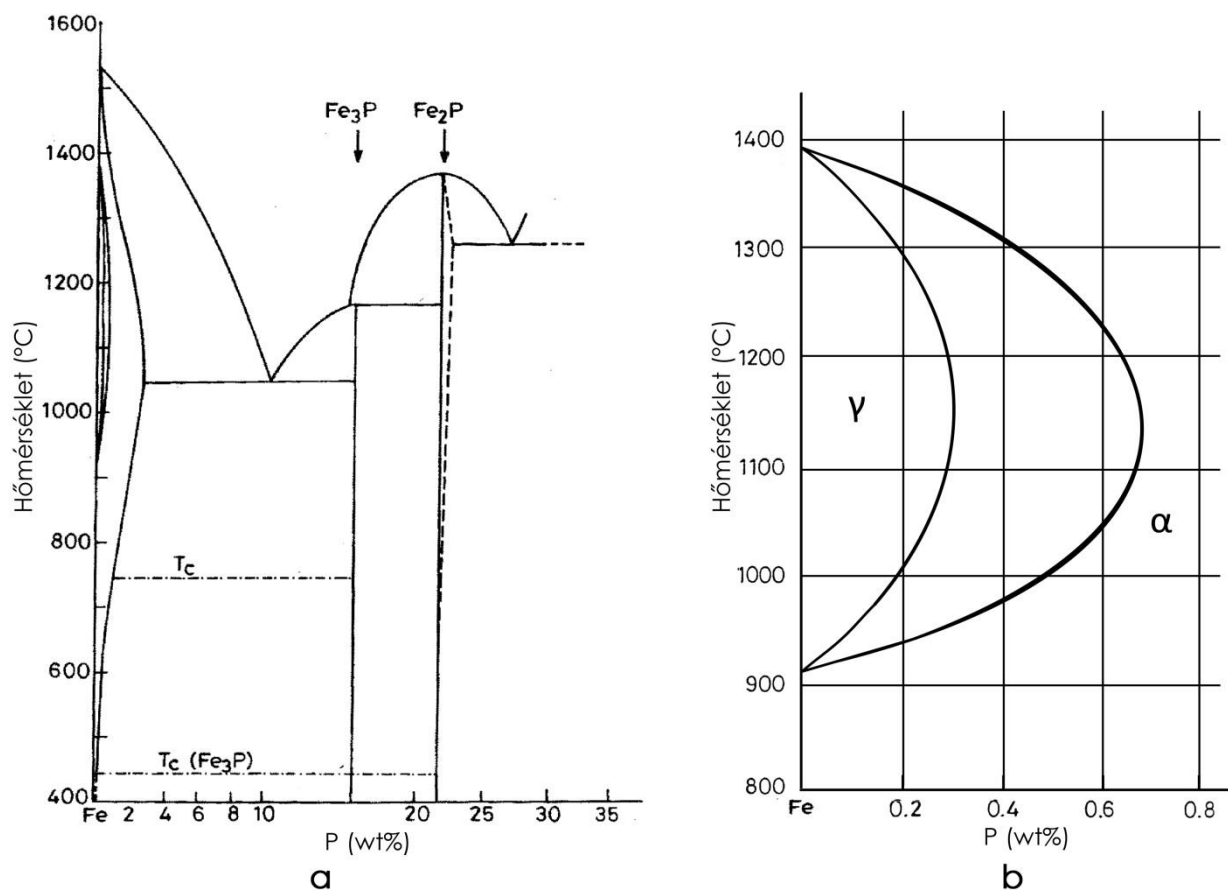
A középkori bucavasnak egyéb szándékosnak tekinthető ötvözői nem voltak. Néhány középkori vastárgyban kiemelkedően nagy mennyiségű arzént mutattak ki [85]. Az arzén szintén a gyepvasércekből kerül a vasbucába a kohósítás során. Egyes régészeti minták találtak nikkelt, kobalt és réz dúsulásokat a felületi rétegekben a korrózió következtében vagy kovácshegesztési vonalakban [86-87].

1.2 A foszfor hatása

A foszfor szubsztitúciósan oldódó ferritképző elem [88]. A foszfor oldhatósági határa az ausztenitben kb. 1150 °C-on 0,32 wt%, míg a ferritben 1048 °C-on 2,8 wt%. A Fe-P kétalkotós állapotábrát 35 wt% foszfortartalomig az II.1.2/a ábra, az állapotábra α - γ kétfázisú tartományát pedig a II.1.2/b ábra mutatja.

A foszfor hátrányos hatása, hogy csökkenti a szívósságot és alakíthatóságot, megeresztési ridegséget okoz, nagy foszfortartalom esetén pedig melegtörékenységgel jelentkezik [63, 91]. Emellett már 0,07wt% felett durva szövetszerkezetet eredményez és rontja a kovácshegeszthetőséget [88]. A foszfor ridegítő hatásának oka, hogy egyensúlyi

esetben szobahőmérsékleten a ferritben mindössze néhány száz ppm mennyiségben oldódik, ezért a szemcsehatárookra szegregálódik és Fe_3P precipitátumok formájában kiválik, így csökkentve a szemcsék közötti kohéziót [92]. Fe-P ötvözetekben a foszfor szemcsehatárookra történő szegregációját már 30 ppm foszfortartalom esetén megfigyelték, 0,1 wt%-os foszfortartalom mellett pedig a szemcsehatárok már foszforral telítetteké válnak [93]. Fe-C-P ötvözetek esetében a karbon kiszorítja a foszfort a szemcsehatárról, így nő a szemcsék közötti kohézió [93]. A melegtörékenységi oka, hogy 1048°C felett, ha a foszfortartalom nagyobb mint 2,8 wt% mindenképpen, ha kisebb, akkor az Fe-P állapotábra ide vonatkozó oldhatósági görbéje (szolidusz) szerinti hőmérsékletek felett olvadék fázis jelenik meg (ld. II.1.1/a ábra).



II.1.1 ábra: Fe-P kétalkotós állapotábra, [89, 90] alapján módosítva. a) 35 wt% foszfortartalomig, b) az α - γ kétfázisú tartomány

A foszfor előnyös hatásai közé sorolható, hogy a vasban szubsztitúciósan oldódó elemek közül a foszfor okozza a legnagyobb szilárdságnövekedést, fokozza az alakítási keményedést, javítja a korrózióállóságot és növeli az átedzhető szelvényátmérőt [88, 63,

91]. A foszfor korrózióállóságot javító hatása annak köszönhető, hogy a felületen a további korróziót lassító, a vas foszfátos-hidroxidos vegyületeiből álló tömör, passzív film keletkezik megakadályozva, hogy a korrozív közeg közvetlen érintkezésbe kerüljön a fémfelülettel [94-97]. Legújabban megállapították, hogy a Delhi vasoszlop, amelyet átlagosan 0,24 wt% foszfort tartalmazó foszforvas bucákból kovácsoltak össze [98], szintén ennek köszönheti a korrózióállóságát [99]. Bár a foszfor a korrózióállóságot általában javítja, az interkrisztallin korrózióra éppen a foszfor szemcsehatárra történő szegregációja miatt a foszfort tartalmazó acélok nagyon érzékenyek [88].

A foszfor megengedett legnagyobb mennyisége a mai szerkezeti acélokban általában a 0,01-0,05 wt% [91]. A foszfor a mai légköri korrózióálló acélokban 0,07-0,15 wt%-os, néhány esetben >0,15 wt%-os mennyiségben fordul elő [96]. Kis mennyiségben adalékolt foszfor (max. 0,17 wt%) javítja mélyhúzhatóságot, a foszforral adalékolt növelt szilárdságú acélokat hidegalakításra elterjedten használják [88]. DP és TRIP acéloknál a foszfor akár 0,21 wt%-os mennyiségben is előfordulhat [100]. A foszfor szerepe ezeknél a szilícium helyettesítésében van, mivel a nagy szilícium tartalom hátrányos hatással van a TRIP acélok tűzihorganyozhatóságára, melegalakítás esetén a felületi minőségre. A foszfor gátolja a cementit kialakulását (mert nem oldódik a cementitben) az ausztemperálási hőkezelési szakaszban, így segíti az ausztenit szénben való dúsulását és a maradék ausztenit stabilizálását [101].

A középkori foszforvasban a mai acélokhöz képest egy nagyságrenddel nagyobb mennyiségben található foszfor. Hasonló vasötvözetek mechanikai tulajdonságait korábban kevesen vizsgálták. Korrózióálló és egyben szívós betonacélok fejlesztése kapcsán 0,1-0,4 wt% foszfort, de salakzárványokat nem tartalmazó Fe-P ötvözetekkel végeztek hőkezelési kísérleteket, amelyek során igazolták, hogy 0,1-0,3 wt% közötti foszfortartalom esetén a Fe-P ötvözet szívós maradt, mert nagy hűtési sebesség túltelített szilárd oldatban tartja a foszfort. Megállapították továbbá, hogy szívóssá tehetőek a α - γ kétfázisú tartományban hőkezelhető, 0,32-0,57 wt% tartalmú Fe-P ötvözetek is. 1150°C-on végzett hosszú hőntartást követő gyors hűtés hatására szobahőmérsékleten olyan kétfázisú szövetszerkezet (az angol szakirodalomban „ghost structure, GS”) alakul ki, amelyben a kis foszfortartalmú, ausztenitből átalakult ferrit szemcsék körbeveszik az át nem alakult, nagy foszfortartalmú ferrit szemcséket [102-103]. Hasonló kísérleteket

végeztek korábban salakzárványokat nem tartalmazó, 0-0,4 wt% foszfortartalmú vasötvözetekkel. Mechanikai anyagvizsgálatok során megállapították, hogy a szívóssági és alakíthatósági mérőszámok csökkennek a foszfortartalom növekedésével, de a foszfor szemcsehatárookra történő szegregációja hőkezeléssel jelentősen csökkenthető, így a mechanikai tulajdonságok javulnak [104, 105].

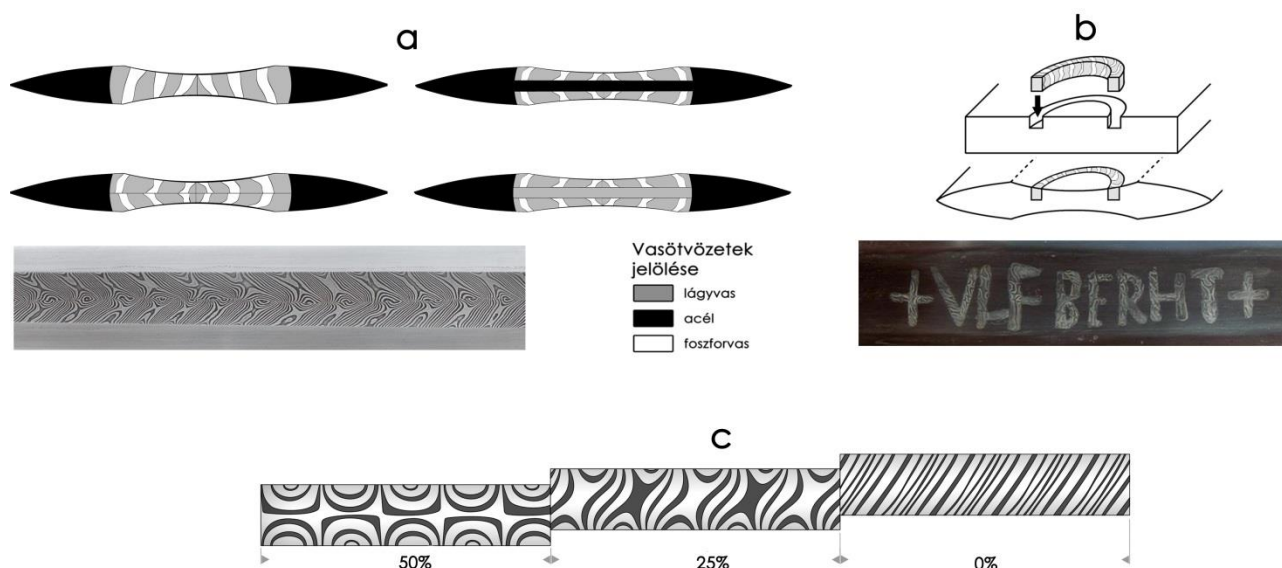
A bucakemencében a vas nem olvad meg, a salak nem válik el a vasszivacstól és az átkovácsolt bucavasban salakzárványok maradnak, ezért a középkori foszforvas salakzárványokat is tartalmazott. A salakzárványok a fémmátrixban éles bemetszésként, feszültséggyűjtő helyként viselkednek, így csökkentik az alakíthatóságot és a szívósságot [106]. Vasbucából készült foszforvas próbatesteken korábban még nem végeztek mechanikai anyagvizsgálatokat.

1.3 A damaszkolt pengék archeometallurgiája

A *damaszkuszi acél* fogalom alatt a szakirodalomban két eljárást, két különböző anyagot értenek. A damaszkuszi acél egyik fajtája a *wootz*, amelyet lágyvas vasbucá darabok tégelyben történő cementálásával állítottak elő [107-109]. Ennek eredményeképpen nagy karbontartalmú, hipereutektoidos acélt kaptak, amelynek szemcseszerkezete a hosszú hőntartás miatt eldurvult, így a szekunder cementit tűk és háló a maratás után jól láthatók voltak [110]. A wootz mintázatát tehát a maratással láthatóvá tett Widmanstätten-szövetszerkezet adja, amelyben az eldurvult, hálózatos-tűs szekunder cementit szövetelem világos megjelenésű. Ezzel az acéltípussal az európaiak a keresztes hadjáratok során kerülhettek először kapcsolatba (innen származik a damaszkuszi acél elnevezés) [111], azonban az anyag előállítása Indiában történt [112, 113]. A legújabb kutatások szerint a wootz acélhoz nagyon hasonló anyagból, ún. *tégelyacélból* (az angol szakirodalomban „crucible steel”) készültek egyes 9-10. századi viking kardok pengéi (Ulfberht pengék, „+VLFBERH+T” fémberakással díszített pengék), azonban ezek felületén nem látható a wootz acélhoz hasonló mintázat [114, 115].

A damaszkuszi acél megnevezést használják a damaszkolt (angol szakirodalomban „pattern welded”) pengékre is, amelyek azonban két különböző kémiai összetételű

bucavas kovácshegesztésével készült réteges, fém-fém kompozitok. A damaszkolás a kelta időkben kezdődött ún. réteges kompozit készítés (angol szakirodalomban „piling” vagy „piled composite”) eljárásáig vezethető vissza [116-120], amelyben lágyvas és acél lapokat felváltva helyeztek egymásra, majd a tömböt kovácshegesztéssel hozták anyagzáró kapcsolatba [1, 118], de maratással még nem hozták elő az így kialakuló mintázatot [121-124]. Szemben a korabeli vaskohászat primer termékével a vasbucával, az így kapott rúdban már egyenletesebb volt a karbon eloszlása, illetve az átkovácsolás miatt a salakzárványok is felaprózódtak. Kezdetben tehát a damaszkolás célja elsősorban a mechanikai tulajdonságok javítása volt, nem pedig a díszítés.



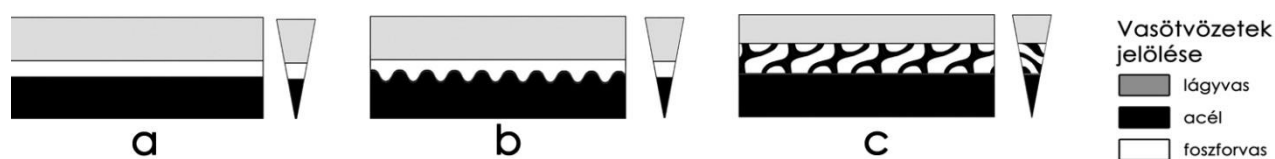
II.1.2. ábra. A damaszkolás megjelenési formái középkori kardpengéken ([130-132] alapján, módosítva). a) A damaszkolt kardpengék leggyakoribb felépítése. b) Damaszkolt féंबरakás. c) Csavart damaszkolt rúd kialakuló mintázata különböző mértékű anyagleválasztás után.

A damaszkolás akkor fejlődött ki az egyszerű réteges kompozit készítésből, amikor a damaszkolás során foszforvasat kezdtek felhasználni és a pengék felületén kialakuló mintázatot maratással tették láthatóvá. Annak ellenére, hogy a köztudatban ma az a nézet terjedt el, hogy a középkori damaszkolt kés-, sax- és kardpengék, illetve lándzsahegyek lágyvas és acél kovácshegesztésével készültek, már az 1980-as években fény derült arra, hogy ezekben kizárólag foszforvas és lágyvas vagy foszforvas és acél anyagpárosításokat használtak [1, 76, 125]. Kardpengék esetében a damaszkolás (főként csavart mintázattal) a 2. század végétől a 10-11. század fordulójáig tűnik fel [120-121]

[126-128]. Az első évezred második felében főként az északi germán népek (norvégok, dánok, angol-szászok, stb.) körében volt igen elterjedt a damaszkolt kardok készítése. Egy damaszkolt kard kivételes volt a fegyverek között és a mintázatnak is komoly, már-már mitikus szerep jutott, rendszerint kígyók tekergőzésére, sárkány erőt adó leheletére asszociáltak belőle [129]. A damaszkolt kardpengék jellegzetes kialakítását az II.1.2 ábra mutatja.

Damaszkolással első sorban kardpengék középső része készült (ahol a vércsatorna vagy a gerinc futott), mégpedig vagy teljes szelvényében, általában kettő vagy négy csavart damaszkolt rúd összekovácsolásával, vagy pedig lágyvas vagy acél magra rákovácsolt damaszkolt panelekből (ld. II.1.2/a ábra) [76, 117-120]. Egy-egy damaszkolt rúd általában hét rétegből állt [118, 133]. Ezeknek a rudaknak a mintázatát többnyire további megmunkálással (megcsavarhatták őket a hossz tengelyük körül, levághattak vagy forgácsolással anyagot választhattak le róluk a hosszuk mentén, ld. II.1.2/c ábra) tették különlegesebb megjelenésűvé [121, 126, 133-134]. A kardok damaszkolt középső részéhez két oldalról a kard élét szintén kovácshegesztéssel hozták anyagzáró kötésbe [118, 126, 135-136]. Előfordult az is, hogy a lágyvas és/vagy acél felhasználásával készült pengébe damaszkolt féंबरakást kovácsoltak (ld. II.1.2/b ábra) [77, 114-115].

A damaszkolás mellett egyszerűbb díszítési módok is léteztek, amelyeket elsősorban késpengék esetén alkalmaztak. A késpengéket gyakran díszítették foszforvas rétegek bekovácsolásával. Csehországban több olyan kés került elő, amelyeknél egy foszforvas sáv jelenik meg a hossz mentén a pengében, vagy egy bekovácsolt foszforvas réteg különleges, fogazott mintázattal kapcsolódik az acél vágóélhez (angol szakirodalomban „serrated blade”) [77, 137-138]. A foszforvassal díszített késpengék Európában a 9-15. századig fordulnak elő [139-140]. A II.1.3 ábra a foszforvassal díszített késpengék leggyakoribb felépítését mutatja.



II.1.3 ábra. A foszforvassal díszített késpengék leggyakoribb felépítése ([140] alapján, módosítva). a) Foszforvas sáv a késpenge közepén. b) Az acél élhez fogazott mintázattal kapcsolódó foszforvas sáv. c) Csavart damaszkolt sáv a késpenge közepén.

1.4 Célkitűzések

Az irodalomkutatás alapján feltételezhető, hogy a középkori foszforvas rideg és törekeny volt, így foszforvasnak a középkori damaszkolt pengékben játszott szerepével kapcsolatban kérdésként vetődik fel, hogy milyen mechanikai tulajdonságokkal rendelkezett a középkori damaszkolt pengékben felhasznált foszforvas? Ennek a kérdésnek a megválaszolásához egyrészt meg kell határozni a középkori damaszkolt pengékben használt foszforvas jellemző foszfortartalmát. Ezzel foglalkozik a II.2. alfejezet, amely eredeti középkori damaszkolt kard és késpengéken elvégzett archeometriai vizsgálatok eredményeit mutatja be. Másrészt pedig mechanikai anyagvizsgálatokat kell végezni olyan foszforvas próbatesteken, amelyek bucavasból készültek, a középkori damaszkolt pengéknél szokásos mennyiségben tartalmaznak foszfort. Ezzel foglalkozik a II.3. alfejezet, amely bucavasból kovácsolt és mai acélokból készült próbatestek összehasonlító mechanikai anyagvizsgálatát mutatja be.

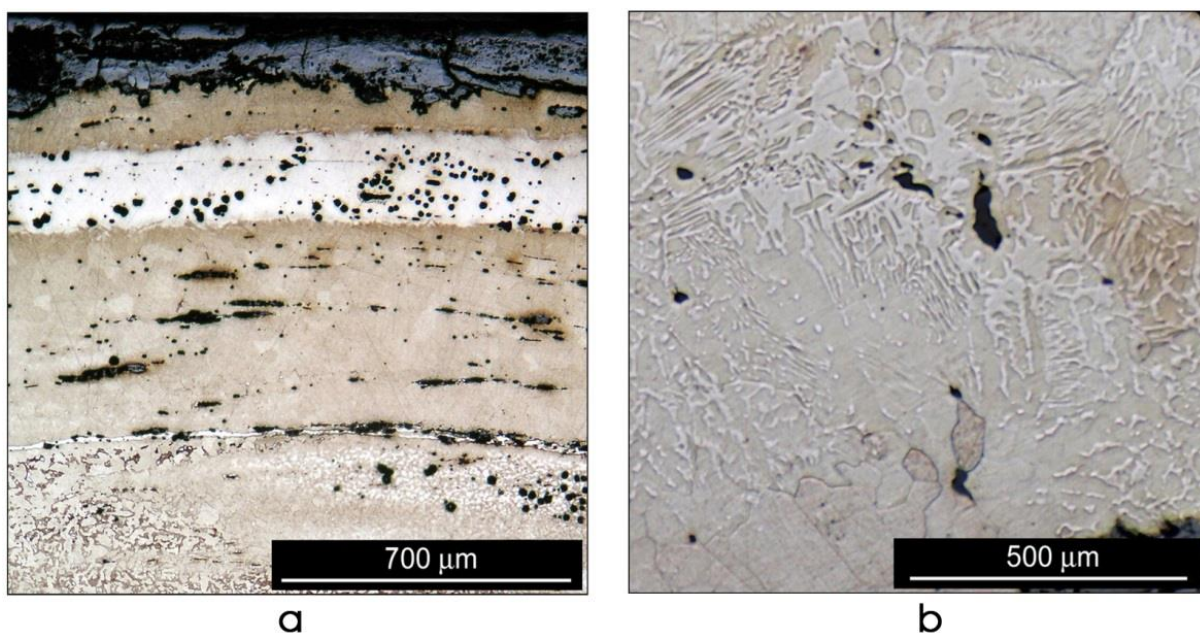
A damaszkolt pengék kiváló mechanikai tulajdonságairól máig nagyon sok mítosz, legenda él a köztudatban, amelyeket a szakirodalom is sokszor megerősít [141-144], azonban ezekben a fegyverekben a foszforvas olyan nagy mennyiségben fordul elő, amely már jelentősen ronthatta a mechanikai tulajdonságokat. A damaszkolt pengékkel kapcsolatban ezért alapvető kérdésként vetődik fel, hogy mi volt a damaszkolás funkciója, mindössze a díszítés vagy javította is a pengék mechanikai tulajdonságait? Erre a kérdésre keresi a választ a II.3. alfejezet, korhűen előállított damaszkolt próbatesteken végzett mechanikai anyagvizsgálatok és maratási kísérletek segítségével.

2 A középkori damaszkolt pengékben használt foszforvas foszfortartalmának meghatározása

2.1 Bevezetés

2.1.1 A foszforvas azonosítása metallográfiai csiszolatokon

Metallográfiai vizsgálat során a középkori vastárgyakban és foszforvassal díszített pengékben a foszforvas azonosítása legegyszerűbben Oberhoffer- vagy Klemm-marószerrel [184] történik. Az Oberhoffer-marószer esetén réz, Klemm-marószer alkalmazása esetén pedig nátrium-metabiszulfid válik ki, amelynek eredményeképpen a kis foszfortartalmú területek világosabbak, a nagy foszfortartalmú területek pedig sötétebbek lesznek (ld. II.2.1/a) ábra) [145-148]. A metallográfiai csiszolatot Nitállal maratva a foszforvas szintén világos színben jelentkezik.



II.2.1 ábra: A foszforvas megjelenése metallográfiai csiszolatokon (616-os számú kardból származó minta, ld.II.2.2 ábra). a) Fényes foszforvas sáv damaszkolt pengében Oberhoffer marószerrel való maratás után. b) Kétfázisú szövetszerkezet Nitállal való maratás után.

A foszforvas azonosítása mikrokeménység méréssel is lehetséges a foszfor szilárdságnövelő hatása miatt. A foszforvas azonosítását a metallográfiai csiszolatokon a

speciális ferrites szövetszerkezete is lehetővé teszi. A foszforvas ferritje jól felismerhető a foszfor szemcsedurvító hatása miatt kialakuló durvaszemcsés szövetszerkezetről (amelyben a szemcsehatárok sokszor egyáltalán nem észlelhetők) és a gyakran jelentkező speciális kétfázisú szövetszerkezetről (ld. II.2.1/b) ábra). Ez a kétfázisú szövetszerkezet legegyszerűbben Nitállal, Oberhoffer- vagy Klemm-marószerral történő maratás után figyelhető meg, de a kétfázisú szövetszerkezet általában már polírozás hatására is látható, mivel az eltérő foszfortartalmú területek eltérő keménységűek. A Nitállal való maratás relief-szerű szövetszerkezetet eredményez, amelyben a mintázatot a kis és nagy foszfortartalmú területek adják. A kétfázisú szövetszerkezet úgy alakul ki, hogy az α - γ kétfázisú tartományban létrejövő ausztenites-ferrites szövetszerkezetben a foszfor eloszlása inhomogén (ld. II.1.1/b ábra), mert az α - γ kétfázisú tartományban az ausztenit az át nem alakult ferrit szemcsehatárán hálósan és a szemcsékbe tűsen nő be, widmanstätten-jellegű szövetszerkezetet eredményezve [87]. Ha az α - γ kétfázisú tartományból a foszforvasat gyorsan hűtötték le, akkor az egyenlőtlen foszformegoszlás megmarad, mivel nincs idő a diffúzióval történő foszfortartalom kiegyenlítődéssre. Így a szobahőmérsékleten megfigyelhető szövetszerkezetben a korábbi ausztenit szemcsék helyén kis foszfortartalmú ferrit szemcsék láthatók, amelyek körbeveszik és tűsen behatolnak az át nem alakult nagyobb foszfortartalmú, nagyméretű ferrit szemcsékbe. A Fe-P állapotábra ide vonatkozó része szerint (ld. II.1.1/b ábra) ez a kétfázisú szövetszerkezet 0,32-0,57 wt% foszfortartalmú foszforvas esetén jelentkezik, azonban az irodalom 0,1-0,7 wt% közötti adatot is közöl [73, 145].

2.1.2 Módszerek a foszforvas foszfortartalmának meghatározására

A foszforvas foszfortartalmának mérése kielégítő pontossággal lehetséges SEM-EDS/WDS vagy LA-ICP-MS módszerrel, ezek azonban költségesek és időigényesek. A foszfortartalom becslésére még két lehetőség merülhet fel. Az egyik a foszforvas szemcsemérete, mivel egyensúlyi esetben minél nagyobb a ferrit foszfortartalma, annál durvább szemcsés szövetszerkezet jön létre. A szemcseméret azonban a hőkezeléstől és kovácsolás közben történt alakítás mértékétől is függ, ezért a szemcseméretből nem következtethetünk a foszforvas foszfortartalmára. A kétfázisú szövetszerkezet megjelenésekor a kis és nagy foszfortartalmú terület arányából szintén nem vonhatunk le

következtetést a foszfortartalomra, mert az a foszfortartalom mellett ugyancsak függ a hőkezeléstől [105] és nem jelentkezik 0,57 wt% -os foszfortartalom felett, illetve kis hűtési sebesség esetén sem alakul ki.

A damaszkolt pengék archeometriai és archeometallurgiai vizsgálatával foglalkozó kutatók a foszforvas foszfortartalmának becslését gyakran mikrokeménység méréssel végzik [4, 77, 123, 127, 137, 139]. Ilyenkor az irodalomból ismert általános HV-P wt% összefüggésre támaszkodnak. Ezzel a módszerrel ugyanakkor csak nagy bizonytalansággal lehet megállapítani a foszfortartalmat, ezért az eredmények alapján a foszforvasat csak jellemző kategóriákba sorolják (0-0,5 wt%, 0,5-1 wt%, >1 wt% foszfortartalom) [123, 127, 139]. A bizonytalanság oka, hogy az irodalmi HV-P wt% összefüggések nem a régészeti leletekben előforduló, hőkezeletlen, salakzárványoktól mentes foszforvasakra és nem az archeometallurgiai vizsgálatoknál szokásos mikrokeménység-mérési beállításokra (alkalmazott terhelés 0,2 kp, a terhelés időtartama 10 s) vonatkoznak, illetve csak 0-0,5 wt% foszfortartalmú Fe-P ötvözeteken történt mérések alapján extrapolálják őket kb. 2 wt%-os foszfortartalomig [76, 88, 103, 105].

Az irodalomban közölt néhány SEM-EDS mérési eredmény alapján [79-81] nem lehet általános következtetést levonni arra vonatkozóan, hogy általában milyen foszfortartalmú volt a damaszkolt pengékben megtalálható foszforvas.

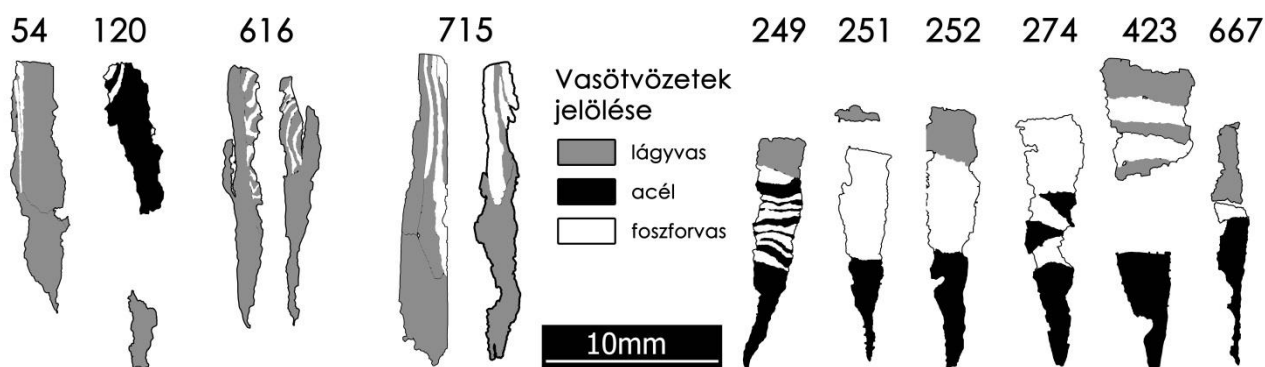
2.2 Kérdésfelvetés

Ennek az alfejezetnek az első célja meghatározni a középkori damaszkolt pengékben használt foszforvas foszfortartalmát, a második pedig egy olyan HV-P wt% összefüggés felállítása, amely a középkori damaszkolt pengékben használt foszforvasra és az archeometallurgiai és archeometriai vizsgálatoknál szokásos mérési beállításokra vonatkozik.

2.3 Módszerek és eredmények

Négy damaszkolt kard és hat foszforvassal díszített kés (amelyek közül három volt damaszkolt) pengéjéből származó mintán végeztünk archeometriai vizsgálatokat Jiří Hošekkel. Mindegyik penge Radomír Pleiner, cseh régész feltárásaiból származik (a

csehországi lelőhelyeket ld. függelék 12. ábra). A felhasznált vasötvözetek összehasonlító azonosítása céljából a mintákból készült metallográfiai csiszolatokat először optikai mikroszkóp alatt vizsgáltam a BME ATT metallográfiai laborjában. A marószert minden esetben 2%-os Nitál volt. A mintákon korábban már végeztek metallográfiai vizsgálatokat [149-156], azonban SEM-EDS vizsgálatok a mintákon korábban nem történtek. A pengék ismételt, összehasonlító metallográfiai vizsgálatának elvégzését és a lehetséges hőkezelések beazonosítását azért tartottuk fontosnak, hogy a damaszkolt pengék mechanikai tulajdonságaival foglalkozó kutatáshoz (ld. II.3. alfejezet) ezekre az archeometriai vizsgálatokra alapozva állíthassuk elő a próbatesteket. Az összehasonlító metallográfiai vizsgálatok alapján a vizsgált pengék keresztmetszetének összefoglaló stilizált rajzát a II.2.2 ábra mutatja be, amelyen jól láthatók az egyes pengékben felhasznált vasötvözetek (az egyes minták metallográfiai vizsgálatának részletes eredményeit a függelék tartalmazza, ld. függelék 13-21. ábra).



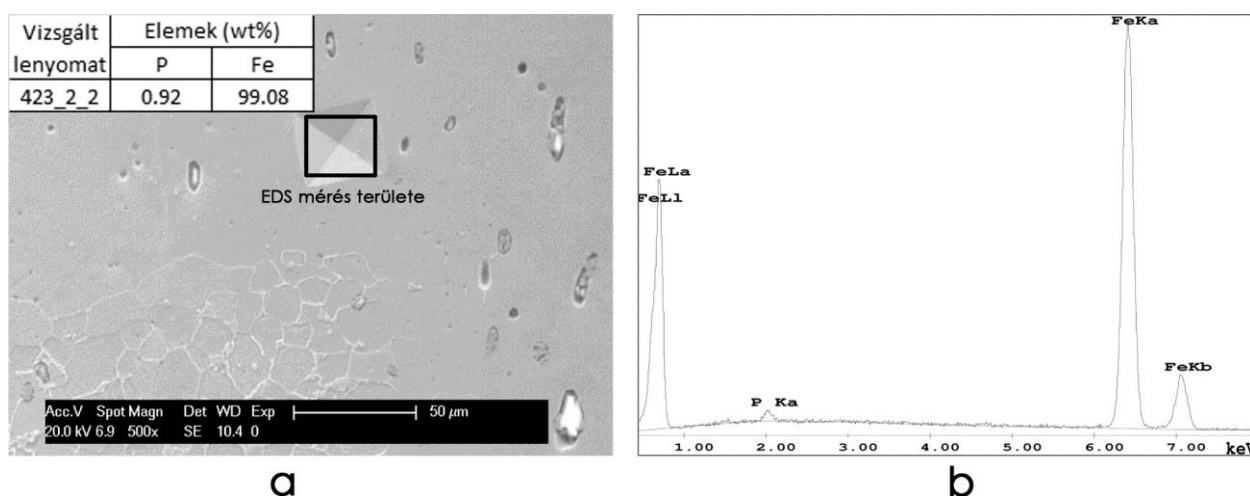
II.2.2 ábra: A vizsgált pengék keresztmetszetének stilizált rajza, a pengékben felhasznált vasötvözetek megjelölésével.

A foszfortartalom gyors, mikrokeménység méréssel történő meghatározására szolgáló módszer kidolgozása céljából a BME ATT metallográfiai laborjában a pengék néhány beazonosított foszforvas rétegében 5-5 pontban Buehler 1105 típusú Vickers mikrokeménység mérővel végeztem mikrokeménység mérést. A mikrokeménység méréseknél az alkalmazott terhelés 0,2 kp, a terhelés időtartama pedig 10 s volt. Korábban legtöbbször ezekkel a paraméterekkel végeztek mikrokeménység méréseket foszforvasakon [4, 77, 123, 127, 137, 139]. A mikrokeménység mérések után visszamaradt lenyomatokon, elektronmikroszkóp alatt, SEM-EDS módszerrel foszfortartalmat mértem

(ld. II.2.3. ábra) a BME ATT elektronmikroszkóp laborjában. Ezzel az eljárással a foszfor mérési határa a vasban 0,5 at% azaz kb. 0,3 wt% volt. Ezzel a módszerrel közvetlen összefüggésbe voltak hozhatók a mért mikrokeménység és a foszfortartalom értékek. A mikrokeménység és SEM-EDS mérési eredményeket a II.2.1 táblázat összegzi.

II.2.1 táblázat: Mikrokeménység és SEM-EDS mérési eredmények; *a kiugró értékek lineáris regresszióval kiszűrve.

Minta száma	Foszforvas réteg	Vickers keménységek (HV _{0,2})					Foszfortartalom (wt%)							Egyéb elem
		1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.	Átl.	Szór.	
54	1	260*	278	270	231	243	0.89	1.16	1.24	1.09	1.35	1.15	0.17	
	2	226	235	214*	234	244	0.99	0.91	1.27	0.93	0.85	0.99	0.16	
120	1	303	264	275	280	276	1.41	1.50	1.26	1.55	1.37	1.42	0.11	
	2	274	241	244	257	272	1.18	0.47	1.18	0.60	1.00	0.89	0.33	C
616/1	1	299	263	234	221	240	0.51	0.45	0.64	0.55	0.38	0.51	0.10	As
616/2	1	229	234	220	235	230	0.60	0.70	0.16	0.64	0.60	0.54	0.22	As
	2	220	214	225	231	230	0.48	0.55	0.58	0.64	0.39	0.53	0.10	As
715/1	1	159	178	156	149	154	0.40	0.56	0.34	0.29	0.27	0.37	0.12	
715/2	1	157	151	150	214	146	0.44	0.30	0.32	0.77	0.18	0.40	0.23	
249	1	263	252	220	254	220	0.60	0.53	0.39	0.37	0.22	0.42	0.15	C
251	1	185	185	169	174	163	0.66	0.42	0.55	0.61	0.63	0.57	0.10	
252	1	189	188	171	163	148	0.69	0.61	0.60	0.61	0.43	0.59	0.10	
274	1	186	220	199	175	166	0.76	0.85	0.73	0.60	0.60	0.71	0.11	
	2	188	207	206	199	192	0.41	0.87	0.46	0.56	0.47	0.55	0.18	C
	3	160	182	179	187	158	0.50	0.46	0.53	0.59	0.60	0.54	0.06	
423	1	150	141	147	165	159	0.46	0.26	0.43	0.46	0.63	0.45	0.13	
	2	217	229	232	205	180	0.88	0.92	0.76	0.81	0.79	0.85	0.09	
667	1	165*	205	235	215	225*	0.79	0.81	0.89	0.65	0.45	0.72	0.17	



II.2.3 ábra: Mikrokeménység és SEM-EDS mérések a 423-as mintán (példa). a) SEM-EDS mérés a második réteg második lenyomatának területén. b) A 423_2_2 mérési ponthoz tartozó EDS spektrum (P=0,92 wt%)

2.4 Diszkusszió

2.4.1 A vizsgált pengékben a damaszkoláshoz használt anyagpárosítások és a foszforvas foszfortartalma

A metallográfiai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy mind a tíz vizsgált kard és késpenge esetében foszforvasat használtak fel díszítő célra (ld. II.2.2 ábra). Mindegyik kés éle acélból készült, a késeket egy kivétellel nemesítették, ezzel szemben a kardok esetében hőkezelésre utaló szövetszerkezetet nem volt megfigyelhető az él pedig két esetben is lágyvasból készült (ld. II.2.2 ábra). Ha a hőkezeléseket is figyelembe vesszük, akkor megállapítható, hogy a pengékben a damaszkoláshoz háromféle anyagpárosítást használtak: lágyvas és foszforvas, normalizált acél és foszforvas, illetve nemesített acél és foszforvas.

A SEM-EDS mérések alapján megállapítható, hogy a damaszkolt kardpengékben és a foszforvassal díszített késpengékben felhasznált foszforvas foszfortartalma átlagosan 0,4-1,4 wt% volt (ld. II.2.1 táblázat). Ez az érték tehát jóval nagyobb azoknak a Fe-P ötvözeteknek a foszfortartalmánál (kb. 0-0,5 wt%), amelyeken korábban mechanikai anyagvizsgálatokat végeztek. A megállapított foszfortartalom tartományba beleilleszkedik az irodalomban korábban közölt néhány mérési eredmény is [79-81].

A metallográfiai és SEM-EDS vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a foszforvas esetenként a foszfor mellett egyéb elemeket is tartalmazott mérhető mennyiségben. A 715-ös számú minta esetében a foszforvas rétegek mindegyikében átlagosan 1wt% arzént lehetett kimutatni. A 249-as minta és a 120-as 274-as minták esetén egy-egy foszforvas rétegben a foszforvas karbont is tartalmazott (ld. II.2.1 táblázat), ilyenkor olyan ferrit-perlites sávokat lehetett megfigyelni, amelyekben kisebb átlagos foszfortartalom volt mérhető. A kisebb foszfortartalom oka, hogy míg a ferritben legfeljebb 2,1 wt% foszfor oldódik, addig a perlit szövetelemben az átlagos foszfortartalom csak kb. 0,5 wt%, mert a cementitben a foszfor nem oldódik (vö. Fe-P-C terner diagram [157]).

Az egy foszforvas rétegen belül mért foszfortartalom értékek szórását (átlagosan 0,14 wt%) részben az okozta, hogy egyes lenyomatok perlit szemcsékre estek. A szórás másik oka az kétfázisú szövetszerkezet, amelyben foszfor nem egyenletesen oszlik el. A harmadik ok pedig a SEM-EDS és a mikrokeménység mérések hibája.

2.4.2 A foszfortartalom gyors, mikrokeménység méréssel történő meghatározására kidolgozott módszer

A mért mikrokeménység értékeket a foszfortartalom függvényében ábrázolva mutatja be a II.2.4 ábra. A mikrokeménység és a foszfortartalom közötti összefüggés meghatározásához bizonyos értékeket figyelmen kívül kell hagyni. Mivel a foszforvas keménységére hatással lehet a foszforvasra jellemző karbon és arzéntartalom is, azokat a mérési eredményeket, amelyek karbont vagy arzént tartalmazó foszforvasra vonatkoznak, nem vesszük figyelembe. Ezeket a II.2.4 ábrán szürke négyzetek jelölik. Szintén figyelmen kívül hagyjuk azt a négy értéket, amelyek a SEM-EDS mérés méréshatára alatti, 0,3wt%-nál kisebb foszfortartalomra vonatkoznak, illetve a lineáris regresszióval kizárható négy kiugró értéket (ld. II.2.1 táblázat).

A szilárd oldatokban létrejövő szilárdságnövekedés egyenesen arányos a szubsztitúciós ötvöző százalékos mennyiségével [158]:

$$\Delta\sigma = G \cdot \varepsilon \cdot X_c / 100 \quad (\text{II.2.1})$$

Ahol: $\Delta\sigma$ – folyáshatár növekedés

G – csúsztató rugalmassági modulus, (MPa)

ε – az ötvöző okozta fajlagos alakváltozás, (-)

X_c – az ötvöző atomaránya, (at %)

A Vickers keménységgel pedig arányos a folyáshatár növekedés a [159]:

$$HV \approx 0.3 \cdot \sigma \quad (\text{II.2.2})$$

Ahol: σ – folyáshatár, (MPa)

HV – Vickers keménység

Az (II.2.1) és (II.2.2) összefüggéseket figyelembe véve a tiszta foszforvason mért méréshatáron belüli értékekre regressziós egyenes illeszthető, ahogyan azt a II.2.4. ábra mutatja. A regressziós egyenes egyenlete alapján:

$$HV_{0,2} = (110.1 + (119.8 \cdot P)) \pm 15.7 \quad (\text{II.2.3})$$

$$P = (-0.919 + (0.0083 \cdot HV_{0,2})) \pm 0.13 \quad (\text{II.2.4})$$

Ahol: P – foszfortartalom, (wt%)

$HV_{0,2}$ – Vickers keménység

A regressziós egyenes meredekségét tekintve a (II.2.3) összefüggés szerint 1wt% foszfortartalom növekedésre 120HV keménységnövekedés állapítható meg a vizsgált 0,4-

1,4 wt% foszfortartalmú középkori damaszkolt és foszforvassal díszített kard- és késpengék foszforvása esetén.

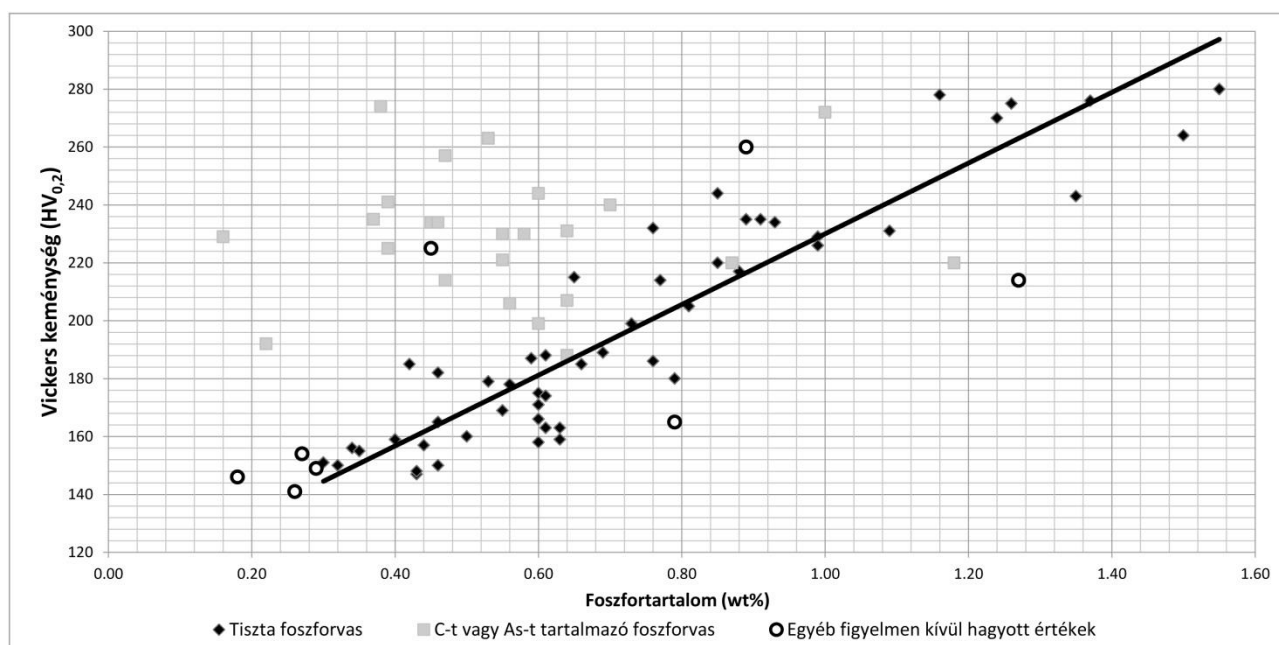
A foszfor, mint szubsztitúciós ötvöző okozta fajlagos alakváltozás [158]:

$$\varepsilon = (r_A - r_B) / r_A \quad (\text{II.2.5})$$

Ahol: r_A – az alapfém atomjainak ionrádiusza, (pm)

r_B – az oldódó elem atomjainak ionrádiusza, (pm)

A vas és a foszfor ionrádiusza 140pm és 100pm (5 pm-es pontossággal) [160], a vas csúsztató rugalmassági modulusa pedig 83 GPa, a vas és a foszfor moláris tömege pedig 56, illetve 31 g/mol. Ezek ismeretében és az (II.2.1) és (II.2.2) összefüggések alapján a számított folyáshatár növekedés 1 wt% foszfortartalom esetén 127 HV_{0,2} (részletesen ld. [162]). A (II.2.3) összefüggés alapján számított érték ezzel, és az irodalomban 0,5wt% alatti foszfortartalmú Fe-P ötvözetek keménységmérése alapján megállapított 123HV [88] és 125HV [76] értékekkel is összhangban van. A regressziós egyenes tengelymetszetét tekintve a foszfort és egyéb ötvözőket sem tartalmazó foszforvas keménysége a (II.2.3) összefüggés szerint 110HV_{0,2}, amely szintén jó egyezést mutat a keménységére megadott 100-110HV-es irodalmi adattal [163].



II.2.4 ábra: A Vickers keménység és a foszfortartalom összefüggése

A mért értékek (II.2.3) összefüggés szerinti 16HV-es szórásának három oka lehetséges. Egyrészt a salakzárványok szilárdságnövelő hatása. Az átkovácsolt bucavasban lévő felaprózódott salakzárványok, hasonlóan a mai acélok salakzárványaihoz, csökkentik a szívósságot, de kis mértékben növelik a szilárdságot is. A mikrokeménység mérések salakzárványokat nem tartalmazó területeken történtek, mert ez egyrészt a mért mikrokeménység értéket megnövelte volna, másrészt a területen mért foszfortartalmat is befolyásolta volna a salakzárványok eltérő kémiai összetétele, ennek ellenére a lenyomatok környezetében (feltételezhetően a lenyomatok alatt is) sok salakzárvány volt (ld. II.2.3 ábra), ezek diszlokációmozgást gátló hatása pedig a mért keménységértékeket növelhette. Másrészt a szemcseméretnek Hall-Petch összefüggés értelmében a szilárdságra gyakorolt hatását kell figyelembe venni. Bár a vizsgált foszforvas rétegek általában durvaszemcsés ferrites szövetszerkezetűek voltak, az egyes mikrokeménység mérési pontok némileg különböző méretű szemcsékre esnek. A mért értékek szórásának harmadik okaként a mérési hibák nevezhetők meg.

A mért mikrokeménység abszolút értékeket befolyásolhatja a képlékeny hidegalakítás szilárdságnövelő hatása. A foszforvas folyásgörbéje a Ludwig-Hollomon formula segítségével kiszámítható lenne, kis foszfortartalmú Fe-P ötvözetekre a keményedési kitevőt korábban meghatározták [104]. Ezzel a jelenséggel azonban a vizsgált kard és késpengék esetében nem kell számolni, mert azok képlékeny melegalakítással készültek, a kis alakváltozást okozó, hőkezelés utáni egyengetésen kívül hidegalakítás feltételezhetően nem történt. A foszforvas nem edzhető, a foszforon kívül egyéb elemeket nem tartalmazó Fe-P ötvözetekben sem martenzites átalakulás, sem kiválásos keményedés nem történik. A lehűtési sebességnek szintén nincs jelentős hatása a foszforvas szilárdságára [104]. A vizsgált foszforvas rétegekben a foszforon kívül csak néhány esetben karbon és egy esetben arzén volt kimutatható, így egyéb elemek szintén nem okozhattak jelentős járulékos szilárdságnövekedést. Korábban 0-0,38 wt% foszfortartalmú, átolvasztott Fe-P ötvözetekben általában kisebb keménység értékeket mértek [104], ennek oka a salakzárványok hiánya lehetett.

A (II.2.4) összefüggés alapján az archeometallurgiával és archeometriai vizsgálatokkal foglalkozó szakemberek számára a mikrokeménység méréssel történő gyors foszfortartalom meghatározására szolgáló konverziós táblázatot állítottunk össze

(ld. II.2.2. táblázat). A táblázat szerint pl. 200HV_{0,2} mért mikrokeménység esetén az adott pontban a foszfortartalom $0,75 \pm 0,13$ wt%, azaz 68 %-os valószínűséggel 0,62-0,88 wt% között van.

II.2.2. Táblázat: HV_{0,2} mikrokeménység és a foszfortartalom összefüggése a középkori foszforvasra. Szórás: 0,13 wt%.

HV _{0,2}	P(wt%)	HV _{0,2}	P(wt%)	HV _{0,2}	P(wt%)	HV _{0,2}	P(wt%)
140	0.25	185	0.63	230	1	275	1.38
145	0.29	190	0.67	235	1.04	280	1.42
150	0.33	195	0.71	240	1.08	285	1.46
155	0.37	200	0.75	245	1.13	290	1.5
160	0.42	205	0.79	250	1.17	295	1.54
165	0.46	210	0.83	255	1.21	300	1.59
170	0.5	215	0.88	260	1.25	305	1.63
175	0.54	220	0.92	265	1.29	310	1.67
180	0.58	225	0.96	270	1.33	315	1.71

2.5 Összegzés

A damaszkolt kardpengékben és a foszforvassal díszített késpengékben felhasznált foszforvas foszfortartalma átlagosan 0,4-1,4 wt% volt.

A mikrokeménység méréssel történő gyors foszfortartalom meghatározására szolgáló összefüggést állítottam fel:

$$P = (-0.919 + (0.0083 \cdot HV_{0,2})) \pm 0.13$$

Ez az összefüggés kiterjeszti a HV-P összefüggést az irodalomból eddig ismert 0-0,5 wt%-os foszfortartalom tartományról 1,4 wt%-ig, illetve középkori foszforvasra és az archeometallurgiai és archeometriai vizsgálatoknál szokásos 10 s-os, 0,2 kp-os terhelésre vonatkozik.

3 A középkori damaszkolt kardpengék mechanikai tulajdonságai

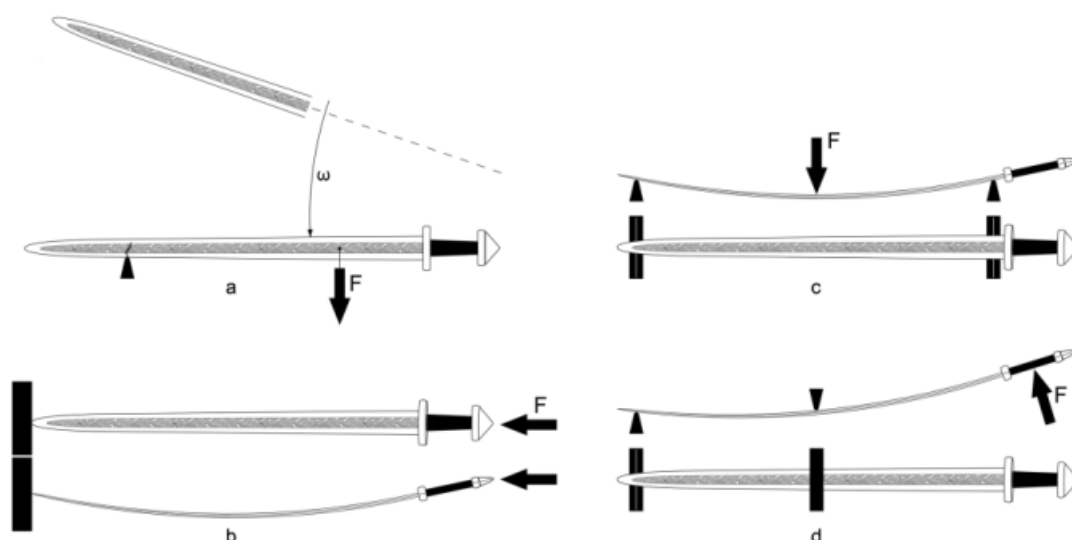
3.1 Bevezetés

3.1.1 A kardpengék mechanikai igénybevételei

A damaszkolt kés és kardpengék közül első sorban a kardpengék mechanikai tulajdonságait indokolt vizsgálni, mert a késpengékkel szemben ezek a hosszú, karcsú vágófegyverek valóban nagy mechanikai igénybevételnek voltak kitéve harc közben. Ezek a következők:

- ütésszerű (dinamikus) hajlító igénybevétel;
- egyszerű (statikus) hajlító igénybevétel;
- kihajlás, amely a dőfésre vagy szúrásra is használt kardok esetében jelentkező nyomó igénybevétel következtében történhetett.

Ezeket az igénybevételeket foglalja össze a II.3.1. ábra. Mivel a penge kihajlással szemben mutatott ellenállása csak geometriai jellemzők függvénye (karcsúság), ezért a továbbiakban ezzel az igénybevételi típussal nem foglalkozok. Szintén nem vizsgálom az igénybevételekkel szembeni ellenállás szempontjából a kardok geometriai kialakítását, hanem kizárólag a kardok anyagjellemzőire fókuszálok.



II.3.1 ábra: A kardpengék harc közben fellépő igénybevételei. a) ütésszerű hajlító igénybevétel, b) nyomó igénybevétel következtében kihajlás, c), d) hajlító igénybevétel.

A két legfontosabb mechanikai anyagjellemző a szilárdság és a szívósság. Ezeket különböző mérőszámokkal jellemezhetjük, amelyek mechanikai anyagvizsgálatok segítségével határozhatók meg.

A szilárdságot jellemző mérőszámok közül a legfontosabb a folyáshatár (ebben az esetben az egyezményes folyáshatár, ($R_{p0,2}$ (MPa))). Minél nagyobb a folyáshatár, annál jobban ellenáll a penge a kisebb hajlító igénybevételnek mielőtt maradó alakváltozást szenvedne, azaz mielőtt a penge elgörbülne.

A szívósságot, mint anyagjellemzőt szét kell választanuk dinamikus szívósságra és statikus szívósságra. A dinamikus szívósság az ütőmunka mérőszámmal (KV (J)) jellemezhető. Minél nagyobb az ütőmunka, annál szívósabb az anyag, így annál jobban ellenáll a penge az ütésszerű hajlító igénybevételnek, amelynek az eredménye törés lehet. A statikus szívósság a fajlagos törési munkával, (W_c (J/cm³)), a szakadási nyúlással (A (%)) és a kontrakcióval (Z (%)) jellemezhető. Minél nagyobbak ezek mérőszámok, annál nagyobb alakváltozást képes elviselni vagy alakváltozási munkát képes elnyelni az anyag a nagymértékű hajlító igénybevétel során, mielőtt eltörne.

Az ütőmunka Charpy-féle ütve hajlító vizsgálattal, a többi mérőszám pedig szintén szabványos szakítóvizsgálattal határozható meg. Az eddig említett fogalmakat a II.3.1. táblázat foglalja össze.

II.3.1 táblázat: A mechanikai anyagvizsgálatok mechanikai háttere

Igénybevétel	Következmény	Anyagjellemző	Mérőszám	Mechanikai anyagvizsgálat
Ütésszerű hajlító igénybevétel	Törés	Dinamikus szívósság	Ütőmunka (KV (J))	Charpy-vizsgálat
Kis hajlító igénybevétel	Maradó alakváltozás	Szilárdság	Egyezményes folyáshatár ($R_{p0,2}$ (MPa))	Szakítóvizsgálat
Nagy hajlító igénybevétel	Törés	Statikus szívósság	Fajlagos törési munka (W_c (J/cm ³)) Szakadási nyúlás (A (%)) Kontrakció (Z (%))	Szakítóvizsgálat

3.1.2 A damaszkolt kardpengék mechanikai tulajdonságai az irodalom alapján

A damaszkolással számos korábbi kutatás foglalkozott és sok publikáció áll rendelkezésre ebben a népszerű témában, azonban még napjaikban is vita tárgya az eljárás szerepe a középkori kard- és késpengék esetében. A szakirodalom általában azt

állapítja meg, hogy a damaszkolt pengék kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek [141-144, 185]. A damaszkolt pengék jó mechanikai tulajdonságaival kapcsolatban szintén számos legenda él a köztudatban, és olvasható akár szépirodalmi művekben (Jókai Mór: A kőszívű ember fiai című regényében például Baradlay Richárd öv gyanánt hajlít a dereka köré egy „damaszkpengét”, amivel aztán egy puskacsövet is kettévág, illetve Gárdonyi Géza híres művében, az Egri csillagokban szintén olvashatunk a damaszkuszi acél páratlanságáról). A félreértésekhez hozzájárulnak a damaszkolt pengékkel kapcsolatos terminológiai problémák, a damaszkuszi acél és a damaszkolt acél szakirodalomban is gyakori összekeverése [141, 164-165, 185]. Ahogyan azt korábban már bemutattam, a középkori damaszkolt pengékben foszforvasat használtak fel díszítő célra. Ezt a tényt a damaszkolt pengék mechanikai tulajdonságaival foglalkozó kutatások szintén figyelmen kívül hagyják [143-144, 166, 185]. Mindezek miatt a középkori pengékben alkalmazott damaszkolás szerepe még napjainkban sem egyértelmű.

Az irodalomkutatás alapján feltételezhető, hogy a középkori damaszkolt pengéknél felhasznált foszforvas rideg és törékeny volt. Nem ismerjük azonban a damaszkolt pengékben felhasznált foszforvas mechanikai tulajdonságait, mert az irodalom legfeljebb 0,4 wt% foszfort és salakzárványokat nem tartalmazó foszforvas mechanikai anyagvizsgálati eredményeiről számol be [103-104, 67]. Azonban a középkori damaszkolt pengék salakzárványokat tartalmazó bucavasból készültek és a bennük felhasznált foszforvas foszfortartalma jellemzően 0,4-1,4 wt% között volt (ld. II.2 alfejezet).

3.2 Kérdésfelvetés

Ennek az alfejezetnek az első célja meghatározni a középkori damaszkolt pengékben felhasznált foszforvas mechanikai tulajdonságait, a második célja pedig választ adni a kérdésre, hogy mi volt a damaszkolás funkciója, javította-e ez az eljárás a pengék mechanikai tulajdonságait?

3.3 Módszerek és eredmények

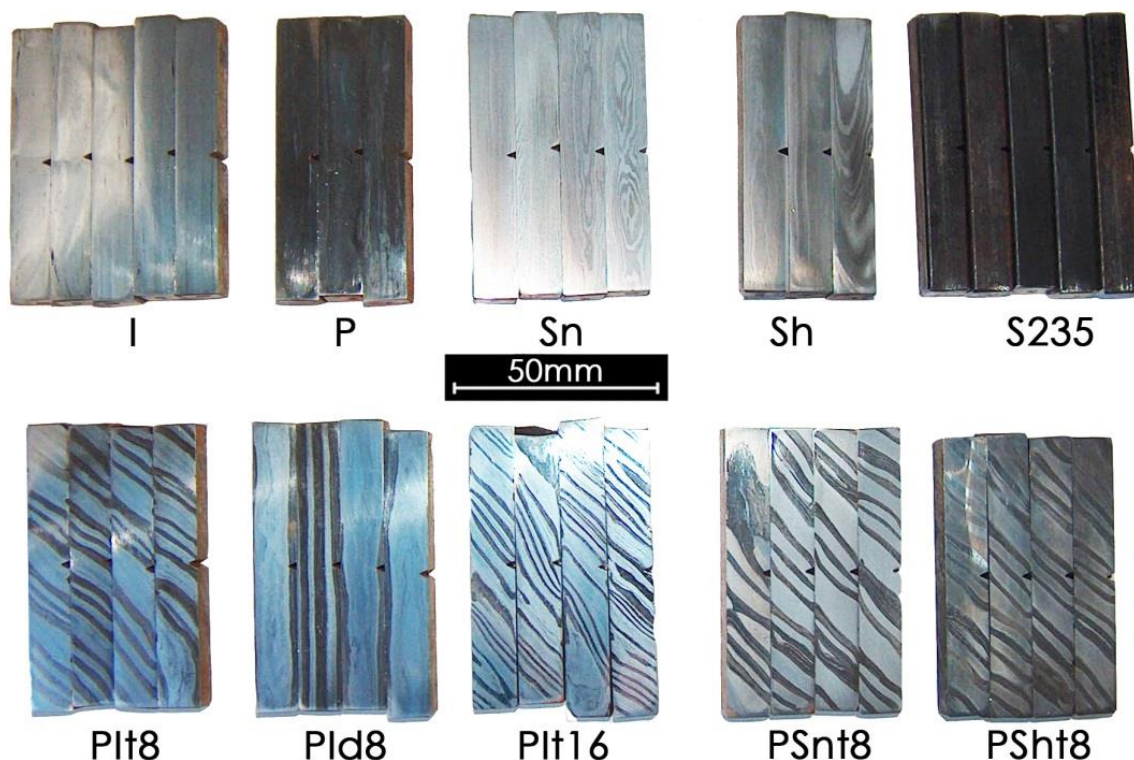
Összehasonlító Charpy-féle ütvehajlító és szakítóvizsgálatot végeztem a vonatkozó szabványok alapján [168-169].

A próbatesteket egyrészt lágyvas (I), foszforvas (P), normalizált acél (Sn) és nemesített acél (Sh) bucavasakból készítettem. A lágyvas próbatestekhez a 18. századi a csehországi rajhradi Bencés Apátságban található Szent Péter és Pál templomának felújításából származó bucavasból kovácsolt tetőmerevítő vasalkatrészek egyikét használtam. Ugyanennek az alapanyagnak a cementálásával, majd a homogenizálás céljából többszöri hajtogatással és kovácshegesztéssel készítettem az acél alapanyagot. A foszforvas próbatestekhez az I.3. alfejezetben bemutatott K4 próbakohósításból származó bucavas rudat használtam. Másrészt referencia anyagként modern S235JRG2 szerkezeti acélból (S235) is készítettem próbatesteket. Harmadrészt pedig a középkori damaszkolt pengék II.2 alfejezetben bemutatott archeometriai vizsgálatai alapján 8 és 16 rétegű, csavart mintázatú és nem csavart mintázatú (párhuzamos rétegek) damaszkolt próbatesteket is készítettem foszforvas és lágyvas (PIt8 és PIId8 és PIIt16), foszforvas és normalizált acél (PSnt8), illetve foszforvas és nemesített acél (PSht8) anyagpárosításokkal.

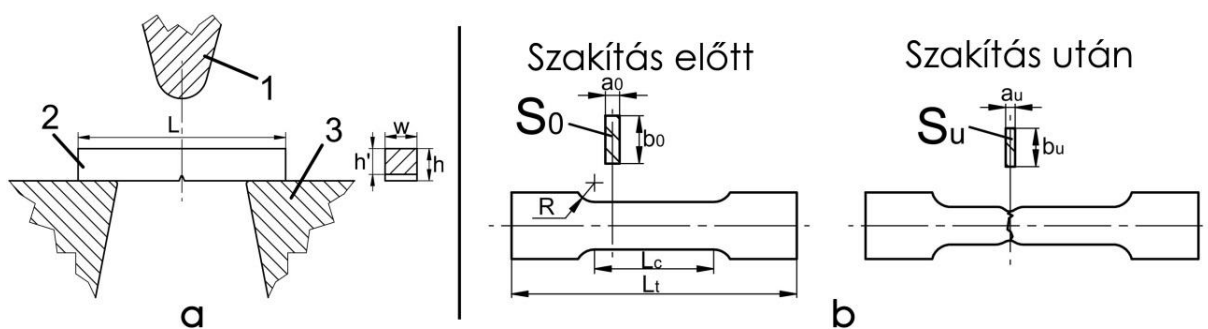
A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálathoz 10x10x65 mm befoglaló méretű, „V” bemetszéssel ellátott Charpy-próbatesteket készítettem. A próbatestek hossza 10 mm-rel nagyobb volt, mint a szabványban előírt 55 mm, mert így volt biztosítható, hogy a kettétört ütőmunka próbatest felekből megfelelő hosszúságú lapos szakítópróbatestek készülhessenek.

A bucavas alapanyagokból és a belőlük damaszkolással készült rudakból kovácsolással, majd marással 10x10 mm keresztmetszetű rudakat állítottam elő a kovácsműhelyemben (ld. függelék IV.1 ábra), majd ezekből 65 mm hosszúságú darabokat vágtam le. Az S235 próbatesteket melegen hengerelt, normalizált S235JRG2 acélból vágtam le. A szabványos „V” bemetszéseket a BME ATT forgácsoló műhelyében Kranauer Tamás készítette. Az acél bucavas próbatestek közül hármat, a foszforvas és acél anyagpárosításokkal készült próbatestek közül pedig négyet nemesítettem. A többi próbatest normalizált állapotú maradt. A hőkezeléseket a BME ATT hőkezelő

műhelyében végeztem kanthal szálak hőkezelő kemencében. A nemesítés 900°C-os ausztenitesítési hőmérsékletéről vízben edzéssel, majd 60 perces 300°C-os megeresztéssel történt. Minden Charpy-próbatest típusból 3-5 darabot készítettem (ld. II.3.2 ábra)



II.3.2 ábra: Charpy-próbatestek. A próbatestek egyik oldala polírozva és 2%-os Nitállal maratva



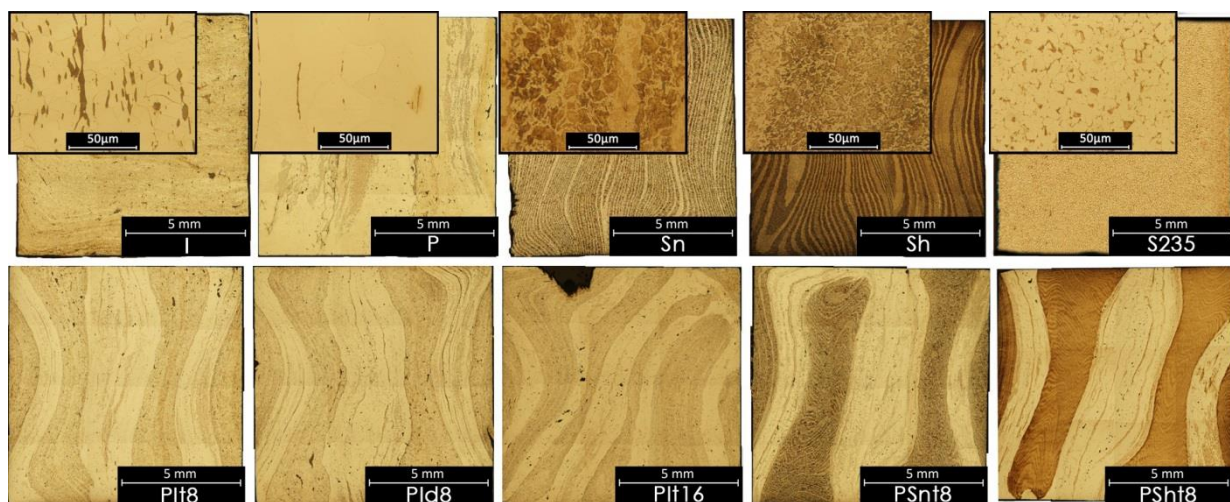
II.3.3 ábra: A mechanikai anyagvizsgálatok mérési összeállításának vázlata és a próbatestek méretei

a) Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat; 1 - kalapács, 2 - próbapest, 3 - üllő, L - hossz $L = 65$ mm, h - magasság $h = 10$ mm, w - szélesség $w = 10$ mm, h' - bemetszés feletti magasság $h' = 8$ mm.

b) Szakítóvizsgálat; L_t - próbatest teljes hossza $L_t = 60$ mm, L_c - a párhuzamos szakasz hossza $L_c = 28$ mm, R - lekerekítési sugár $R = 4$ mm, a_0 - próbatest kezdeti vastagsága $a_0 = 3$ mm, b_0 - a próbatest kezdeti szélessége $b_0 = 10$ mm, S_0 - a párhuzamos szakasz kezdeti területe, a_u - próbatest szakadás utáni vastagsága, b_u - a próbatest szakadás utáni szélessége, S_u - a párhuzamos szakasz szakadás utáni területe, a keresztfej sebessége 20 mm/perc volt.

A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatokat a BME ATT mechanikai anyagvizsgáló laborjában végeztem (ld. függelék IV.4 ábra) az ISO 148-2:2008(E) szabványnak megfelelően (a szabványtól csak a próbatestek hosszában volt eltérés). A mérés összeállításának vázlata és a próbatestek méretei az II.3.3 ábrán láthatók. A mérési eredményeket a II.3.6 ábra mutatja.

A próbatestek szövetszerkezetét a Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatok után a töretfelület közeléből kimunkált mintákból készült metallográfiai csiszolatokat optikai mikroszkóp alatt vizsgáltam. A minták karbontartamát a ferrites és perlités területek arányából, képfeldolgozó szoftver (Photoshop CS3) segítségével, számítással határoztam meg. A minták foszfortartalmának meghatározásához SEM-EDS méréseket végeztem. A minták metallográfiai és SEM-EDS mérései alapján látható, hogy a mechanikai anyagvizsgálatok lágyvasból, acélból és foszforvasból készült próbatestei megfelelően reprezentálják a középkori damaszkolt pengékben használt három különböző kémiai összetételű bucavas alapanyagot, azok jellemző kémiai összetételével, szövetszerkezetével és salakzárványosságával rendelkeznek. Ugyanígy a belőlük készült damaszkolt próbatestek is korhűnek tekinthetők. Így a mechanikai anyagvizsgálati eredményekből megalapozott következtetések vonhatók le az eredeti középkori bucavasak és a belőlük készült damaszkolt pengék mechanikai tulajdonságaira vonatkozóan. A mechanikai anyagvizsgálatok próbatestjeinek szövetszerkezetét és kémia összetételét az II.3.2. táblázat foglalja össze. A II.3.4 ábrán az ütmunka próbatestekből származó egy-egy reprezentatív minta metallográfiai csiszolata látható.



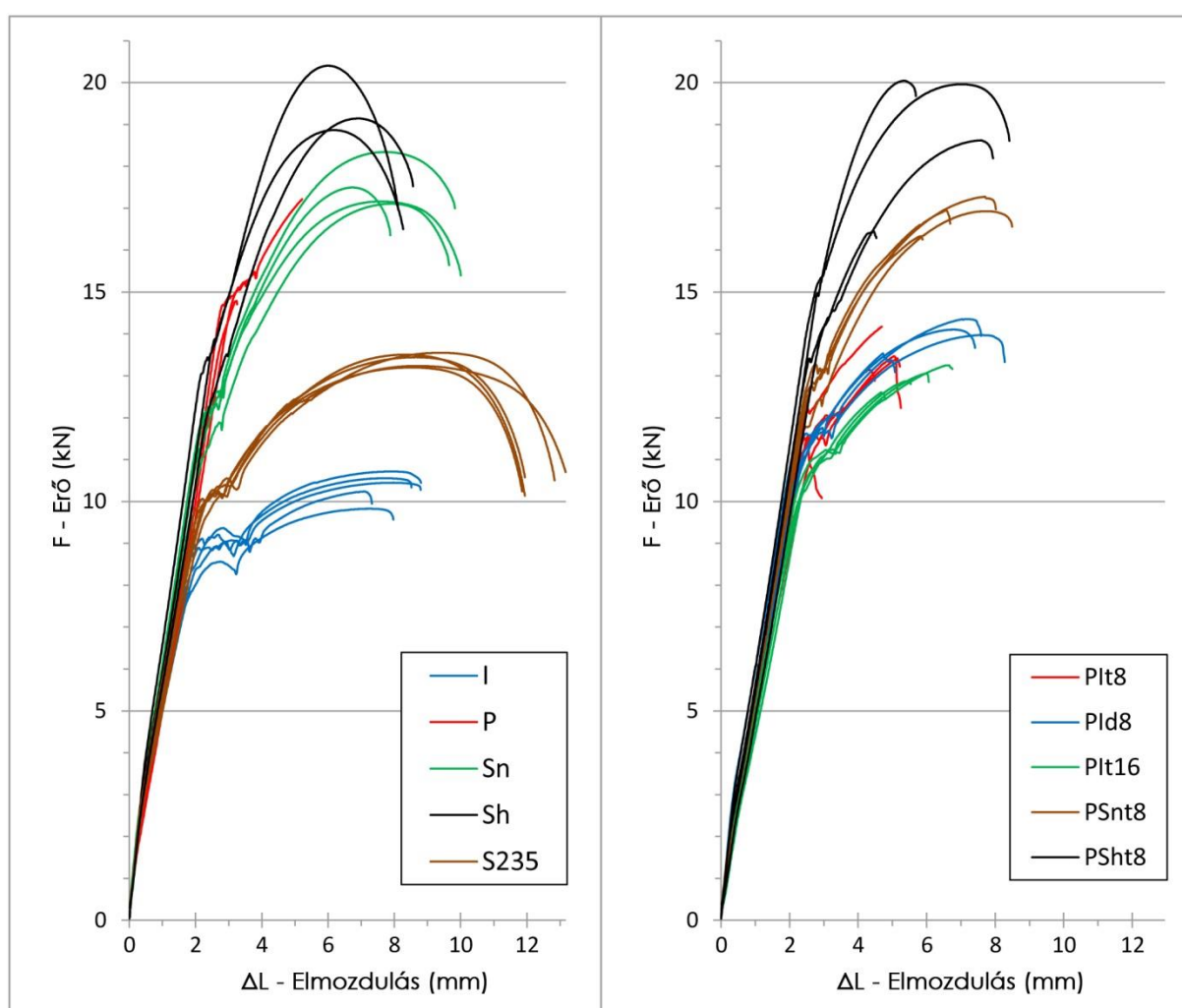
II.3.4 ábra: Az ütmunka próbatestekből származó egy-egy reprezentatív minta metallográfiai csiszolata

II.3.2. Táblázat: A mechanikai anyagvizsgálatok próbatestei

Anyagok	Próbatest jelölése	Próbatest típus megnevezése	Próbatestek száma	Szövetszerkezet	Átlagos kémiai összetétel	
					C (wt%)	P (wt%)
Alapanyag bucavas próbatestek	I	Lágyvas (normalizált)	5	ferrites, sok salakzárvánnyal	0,05	mérés határ alatti
	P	Foszforsavas (normalizált)	3	durvaszemcsés ferrites, ferrit-perlites sávokkal és salakzárványokkal	0,2	0,9
	Sn	Acél (normalizált)	4	inhomogén, rétegesen változó karbon tartalmú perlites-proeutektoidos ferrites szövetszerkezetű, kevés salakzárvánnyal	0,6	mérés határ alatti
	Sh	Acél (nemesített)	4	inhomogén, rétegesen változó karbon tartalmú megeresztett martenzites-proeutektoidos ferrites szövetszerkezetű, kevés salakzárvánnyal	0,6	mérés határ alatti
Referencia anyag	S235	S235JRG2 (normalizált)	5	finomszemcsés ferrites kevés perlittel	0,17	-
Damaszkolt anyagok	PIt8	Foszforsavas és lágyvas, 8 rétegű, csavart (normalizált)	4	Az alapanyagoknak megfelelő		
	PId8	Foszforsavas és lágyvas, 8 rétegű nem csavart (normalizált)	4			
	PIt16	Foszforsavas és lágyvas, 16 rétegű, csavart (normalizált)	4			
	PSnt8	Foszforsavas és acél, 8 rétegű, csavart (normalizált)	4			
	PSht8	Foszforsavas és acél, 8 rétegű, csavart (nemesített)	4			

A szakítóvizsgálatokhoz a próbatesteket a kettétört Charpy próbatestek egy-egy feléből megleghengerléssel készítettem. Így volt biztosítható, hogy a szakítóvizsgálati próbatestek anyaga megegyezzen a Charpy-vizsgálatok próbatestjeinek anyagával. Ez az inhomogén bucavasból készült próbatestek esetén különösen fontos volt. A

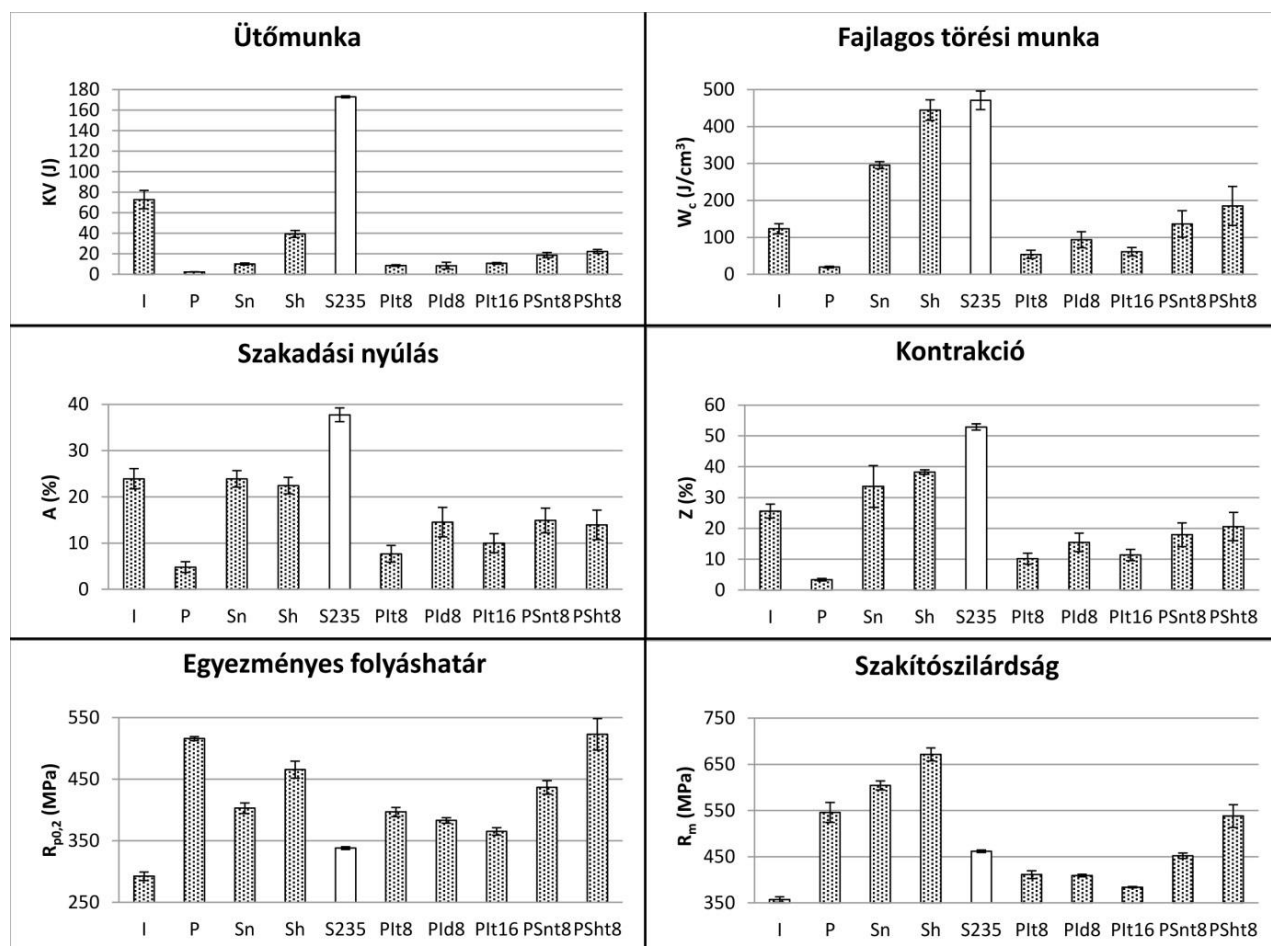
meleghengerlést BME ATT melegalakító műhelyében lévő meleghengerművel négy szúrással végeztem (ld. függelék IV.2, IV.3 ábra). A munkadarabokat minden szúráás előtt hőkezelő kemencében 1250°C-ra melegítettem. A hőkezelő kemencében a munkadarabokat öntöttvas forgácsba ágyaztam a leégési veszteségek csökkentése érdekében. A szakítóvizsgálatok lapos próbatestei a laposra hengerelt Charpy-próbatest felekből forgácsolással kimunkálva Kranauer Tamás segítségével készültek a BME ATT forgácsoló műhelyében. A nemesített Charpy-próbatestekből lehengerelt próbatesteken (Sn- és PSht8-jelűek) ismételt nemesítést elvégeztem.



II.3.5 ábra: A szakítóvizsgálatok során regisztrált erő-elmozdulás görbék

A szakítóvizsgálatokat a BME ATT mechanikai anyagvizsgáló laborjában végeztem (ld. függelék IV.5 ábra) az ISO 6892-1:2009(E) szabványnak megfelelően (a szabványtól csak a próbatestek geometriájában volt eltérés). A mérés összeállításának vázlata és a

próbatestek méretei az II.3.3 ábrán láthatók. A mérés során a keresztfej elmozdulás alapján felvett erő – elmozdulás görbéket az II.3.5 ábra mutatja. A szakítóvizsgálatok során az egyezményes folyáshatár meghatározásához a szakító görbe kezdeti szakaszán video-extenzométeres mérést is végeztem.



II.3.6 ábra: A mechanikai anyagvizsgálatokkal meghatározott szívóssági és szilárdsági mérőszámok az egyes próbatest típusokra a szórások feltüntetésével

A fajlagos törési munkát az erő – elmozdulás görbékből a trapézformulával számítottam ki. A szakadási nyúlás meghatározásához a kezdeti és szakadás utáni, digitális tolómérővel lement jeltávolságokat vettem figyelembe. A kontrakció kiszámításához a szakadás előtti keresztmetszetét digitális tolómérővel, szakadás utáni keresztmetszetét pedig a felületről készített sztereomikroszkópos kép alapján határoztam meg képfeldolgozó szoftver segítségével. Az egyezményes folyáshatárt a szakító görbe video-extenzométeres méréssel felvett kezdeti szakaszából a szabvány szerint, a 0,02 mérnöki alakváltozáshoz tartozó mérnöki feszültségként, míg a szakítószilárdságot a

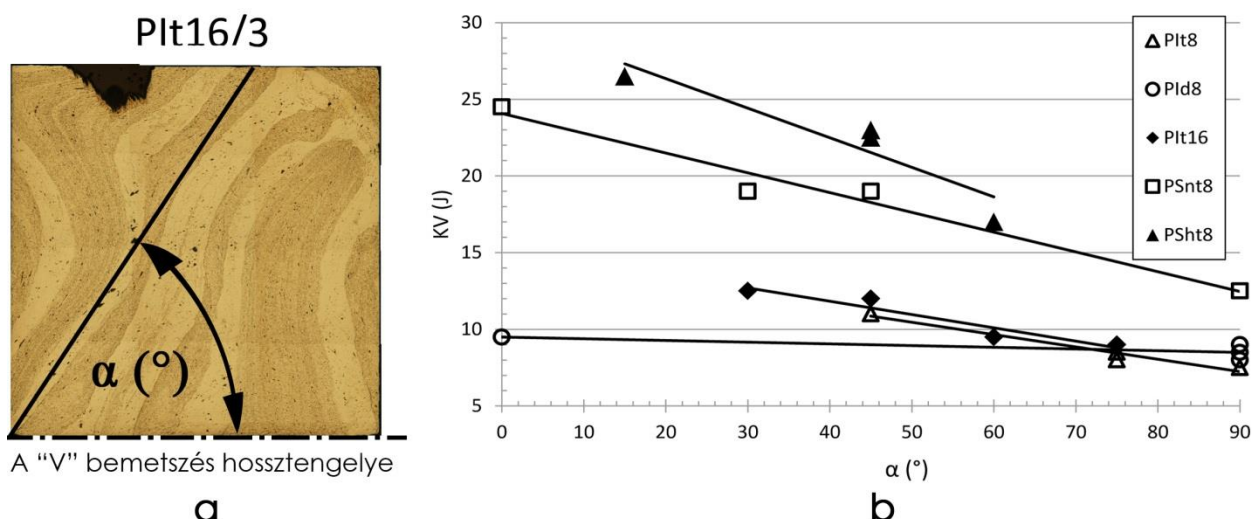
legnagyobb mérnöki feszültségként határoztam meg. A mechanikai anyagvizsgálatokkal meghatározott szívóssági és szilárdsági mérőszámokat az egyes próbatest típusokra a szórások feltüntetésével a II.3.6 ábra mutatja.

3.4 Diszkusszió

3.3.1. Az eredmények közvetlen értékelése

A Charpy-féle ütve hajlító vizsgálati eredmények (ld. II.3.6 ábra) alapján az alapanyagok dinamikus szívósságára vonatkozóan látható, hogy a legnagyobb, kiugróan magas ütőmunkája (170 J) a modern S235 anyagminőségű acél próbatesteknek volt, míg a hasonló mikroszerkezetű és kémiai összetételű, de bucavasból készült, így salakzárványokat tartalmazó I-jelű lágyvas próbatestek átlagos ütőmunka értéke csak 70 J volt. A P-jelű foszforvas próbatestek ütőmunkája rendkívül kis értékű volt (2 J). Az Sh-jelű nemesített acél próbatestek ütőmunkája nagyobb volt, mint az Sn-jelű normalizált acél próbatesteké (40 J, ill. 10 J). A damaszkolt próbatestek esetén látható, hogy az ütőmunka értékek az alapanyagok ütőmunkáinak hozzávetőlegesen az átlagai. Az is megállapítható, hogy az ütőmunka nem függ a mintázattól, mind a Plt8, Pld8 és a Plt16 jelű próbatestek esetében a rétegszámtól és a rétegek csavart vagy párhuzamos helyzetétől függetlenül kb. 10 J volt. A legnagyobb ütőmunka értékeket a PSnt8 illetve a PSht8 jelű próbatestek mutatták (20 J, ill. 22 J).

Megfigyelhető, hogy minél nagyobb a törés helyén a rétegek és a próbatest bemetszésének hossz tengelye által bezárt szög, annál kisebb az ütőmunka (ld. II.3.7 ábra). Ha a repedésnek a rétegekkel párhuzamosan kell terjednie, akkor az ütőmunka értéke átlagosan kb. kétszer akkora, mint a merőleges repedésterjedés esetén. Hasonló összefüggést damaszkolt próbatesteken korábban végzett Charpy-vizsgálatokkal már megállapítottak, akkor azonban csak néhány próbatesten párhuzamos és merőleges helyzetek esetére történt anyagvizsgálat és a próbatestek mai szénacélokból készültek [144].



II.3.7 ábra: Az ütőmunka függése a rétegek és a próbatest bemetszésének hossz tengelye által bezárt szögtől.

- a) A rétegek és a próbatest bemetszésének hossz tengelye által bezárt szög (α -szög) meghatározása egy kiválasztott metallográfiai csiszolaton (példa). b) A α -KV összefüggés a damaszkolt próbatestekre

A szakítóvizsgálati eredmények alapján az alapanyagok szilárdságára vonatkozóan látható, hogy az egyezményes folyáshatár átlagos értéke a P jelű foszforvas próbatestek esetén a legnagyobb (520 MPa). A foszforvas próbatestek átlagos szakítószilárdsága (550 MPa) csak kevéssel nagyobb, mint az átlagos egyezményes folyáshatára. A foszforvashoz hasonlóan nagy a nemesített acél próbatestek szilárdsága. Bár a nemesített acél próbatestek esetében az átlagos egyezményes folyáshatár (570 MPa) nem éri el a foszforvasnál mért átlagos értéket, az átlagos szakítószilárdságuk nagyobb (670 MPa). A legkisebb egyezményes folyáshatár és szakítószilárdság értékeket a lágyvas próbatestek mutatták (átlag 290 MPa, ill. 360 MPa). Ezzel összehasonlítva az S235 próbatestek átlagos egyezményes folyáshatára és szakítószilárdsága valamivel nagyobb volt (340 MPa, ill. 460 MPa). A többi próbatest típushoz képest a normalizált acél közepes átlagos egyezményes folyáshatárral és szakítószilárdsággal rendelkezett (400 MPa, ill. 600 MPa). A damaszkolt próbatestek esetén látható, hogy az átlagos egyezményes folyáshatár és szakítószilárdság értékek az alapanyagokra vonatkozó értékek átlagai. A lágyvas és foszforvas anyagpárosítással készült próbatestek szilárdsága hozzávetőlegesen mindössze kétharmada a legnagyobb szilárdsággal jellemezhető PSht8-jelű próbatestek szilárdságának. A szilárdságára vonatkozóan is megállapítható, hogy a szilárdság sem függ a damaszkolt próbatestek mintázatától.

A szakítóvizsgálati eredmények alapján az alapanyagok statikus szívósságára

vonatkozóan látható, hogy a legszívósabbak az S235 próbatestek voltak. Ezek átlagos fajlagos törési munkája (470 J/cm^3), átlagos szakadási nyúlása (38 %) és átlagos kontrakciója (53 %) kiemelkedően nagy értékek a többi próbatesthez képest. Az S235 próbatestek átlagos fajlagos törési munkáját nagy szilárdságuk miatt megközelítik a nemesített acél próbatestekéi (440 J/cm^3). A normalizált acél próbatestek alakváltozási mérőszámai közel azonosak, az átlagos fajlagos törési munkája viszont kisebb volt, mint a nemesített acél próbatestekéi (300 J/cm^3). A modern S235 anyagminőségű acél próbatestekhez képest a hasonló mikroszerkezetű és kémiai összetételű, de bucavasból készült I-jelű lágyvas próbatestek átlagos fajlagos törési munkája csak 120 J/cm^3 volt és az alakváltozási mérőszámaik is mindössze hozzávetőlegesen a fele akkorák voltak. A P jelű foszforvas próbatestek átlagos fajlagos törési munkája nagyon kis értékű (20 J/cm^3), hasonlóan az átlagos szakadási nyúlás (5%) és átlagos kontrakció (3%) értékéhez. A foszforvasból készült próbatestek rendkívül rideg viselkedése a II.3.5. ábrán bemutatott szakítógörbéken is jól látható, amelyek nagyon rövid képlékeny alakváltozási szakasszal rendelkeznek. A damaszkolt próbatestek esetén látható, hogy a szívósságra és alakíthatóságra jellemző mérőszámokban nem mutatkozik jelentős eltérés és hozzávetőlegesen az alapanyagok esetében mért értékek átlagai. A legnagyobb, fajlagos törési munka értékeket (200 J/cm^3) a PSht8-jelű próbatestek mutatták. A szívósságra és alakíthatóságra vonatkozóan is megállapítható, hogy a jellemző mérőszámok nem függenek a mintázattól.

3.3.2 Az eredmények értékelése MCA módszerrel

Ahhoz, hogy a kardpengékhez választható anyagokat az igénybevételekkel szemben mutatott ellenállások szempontjából lényeges mechanikai tulajdonságaik alapján rangsorba állíthatók legyenek, az eredmények további kiértékelése szükséges. Erre a minőségbiztosításban használatos többszemponútú elemzés (Multi Criteria Analysis - MCA) módszert alkalmaztam. A módszer szerint első lépésben a rangsorba állítás szempontjait (kritériumokat) kell meghatározni, amelyek az 1.3. fejezetben bemutatott anyagjellemzőkkel vannak összefüggésben:

DIT – Dinamikus igénybevétel okozta töréssel szemben mutatott ellenállás (ez a dinamikus szívóssággal, azaz ütőmunkával KV (J) függ össze)

HIG - Kis hajlító igénybevétel okozta maradó alakváltozással (elgörbüléssel) szemben mutatott ellenállás (ez a szilárdsággal, azaz az egyezményes folyáshatárral $R_{p0,2}$ (MPa) függ össze)

HIT - Nagy hajlító igénybevétel okozta töréssel szemben mutatott ellenállás (ez a statikus szívóssággal és az alakíthatósággal, azaz a fajlagos törési munkával W_c (J/cm³), szakadási nyúlással A (%) és a kontrakcióval Z (%) függ össze).

A mechanikai anyagvizsgálatok alapján az egyes próbatest típusokhoz rendelhető mérőszámok átlagos értékeit a II.3.3 táblázat foglalja össze.

II.3.3 táblázat: A mechanikai anyagvizsgálatok alapján az egyes próbatest típusokhoz rendelhető, mechanikai tulajdonságokat jellemző mérőszámok átlagos értékei

Anyagok	Mérőszámok átlagai				
	KV (J)	$R_{p0,2}$ (Mpa)	W_c (J/cm ³)	A (%)	Z (%)
I	72.8	293	123.7	23.9	25.6
P	2.3	516	19.6	4.8	3.4
Sn	10.1	403	295.4	23.9	33.6
Sh	39.3	466	444.6	22.4	38.3
S235	172.9	338	471	37.7	52.9
PIt8	8.6	397	54	7.7	10.2
PId8	8.5	383	93.6	14.5	15.5
PIt16	10.8	365	61.2	10	11.4
PSnt8	18.8	437	136.5	14.9	17.9
PSht8	22.3	523	184.8	13.9	20.6

Az MCA módszer két fő lépésből áll, az egyes kritériumokhoz értékeket, majd az egyes kritériumokhoz súlyszámokat rendelünk, így jellemezve azok fontosságát. A kritériumok értékeit a különböző próbatest típusokra vonatkozóan a kritériummátrix mutatja meg, amely a mechanikai anyagvizsgálati eredményekből származtatható (ld. II.3.3 táblázat). Az egyes próbatest típusokra vonatkozó DIT értékek az ütőmunka értékek átlagai, a HIG értékek pedig az egyezményes folyáshatár értékek átlagai. A HIT értékek tekintetében az egyes próbatest típusokra vonatkozó átlagos fajlagos törési munka, átlagos szakadási nyúlás és átlagos kontrakció értékek szorzatát vettem figyelembe. A kiértékelésből értelemszerűen a modern S235 acélt kihagytam. A normalizált kritériummátrixot a II.3.4 táblázat mutatja.

II.3.4 táblázat: A kritériummátrix és a normalizált kritériummátrix

Anyagok	Kritériummátrix			Normalizált kritériummátrix		
	DIT	HIG	HIT	DIT	HIG	HIT
I	72.8	293	7.568	1	0.56	0.198
P	2.3	516	0.031	0.032	0.987	0.001
Sn	10.1	403	23.722	0.139	0.771	0.622
Sh	39.3	466	38.143	0.54	0.891	1
Plt8	8.6	397	0.424	0.118	0.759	0.011
Pld8	8.5	383	2.104	0.117	0.732	0.055
Plt16	10.8	365	0.698	0.148	0.698	0.018
PSnt8	18.8	437	3.641	0.258	0.836	0.095
PSht8	22.3	523	5.292	0.306	1	0.139

Az egyes kritériumok fontosságának meghatározása érdekében a súlyozó szorzókat az AHP-módszerrel (Analytic Hierarhy Process, Saaty 1980 [170]), páronkénti összehasonlítás alkalmazásával számítottam ki. Az AHP páronkénti összehasonlítás módszerében az egyes kritériumok fontosságát jellemző súlys számokat úgy határozzuk meg, hogy csak az egyes kritériumok páronként egymáshoz viszonyított fontosságát szubjektíven pontozzuk 1-9 közötti pontszámokkal, így kapjuk az ún. páros összehasonlítás mátrixot (ld. II.3.5 és II.3.6 táblázat).

II.3.5 táblázat: A páros összehasonlítás mátrix a 6-8. századi kardpengékre

Kritérium	DIT	HIG	HIT
DIT	1	2	3
HIG	1/2	1	2
HIT	1/3	1/2	1

II.3.6 táblázat: A páros összehasonlítás mátrix a 9-10. századi kardpengékre

Kritérium	DIT	HIG	HIT
DIT	1	2	3
HIG	1	1	2
HIT	1/3	1/3	1

A kritériumok súlys számait két esetre, a 6-8. és a 9-10. századi kardpengékre külön adom meg. A 6-8. századi robosztus kardokat főként vágásra használták, a damaszkolás ezeknél a kardoknál volt elterjedt eljárás. Ezzel szemben a 9-10. században megjelenő kevésbé robosztus, jobban irányítható kardokat már vágásra és szúrásra is használták, a damaszkolás gyakorisága ezeknél a kardoknál már csökkent. A DIT-HIT összehasonlító fontosságát mindkét időszak kardjainál azonosan 3-as számmal értékeltem, mert a kardokra jellemző volt a maradó alakváltozás nélküli, dinamikus igénybevétel okozta

törés (ezt jól dokumentálja Žákovský és mtsainak vizsgálata [171, 172]). A DIT-HIG és a HIG-HIT összehasonlító fontosságát a 6-8. illetve a 9-10. századi kardok esetében eltérően ítélt meg, mert a későbbi kardok a hajlító igénybevételnek, így a hajlító igénybevétel okozta elgörbülésnek és törésnek is jobban ki voltak téve.

Mindkét páros összehasonlítás mátrix legnagyobb sajátértékéből számítható következtelési index értéke kicsi ($CR < 0,1$, a számításról részletesen ld. [170]), így az összehasonlító fontosság értékek megadása következetesnek tekinthető. A kritériumok súlyszámait a páros összehasonlítás mátrixok legnagyobb sajátértékéhez tartozó sajátvektora adja meg. Az így meghatározott súlyszámok a II.3.7 és a II.3.8 táblázatban láthatók. Az egyes kritériumokat beszorozva a hozzájuk rendelt, fontosságukat kifejező súlyszámokkal és az így kapott értékeket összeadva egy-egy pontszám (szorzatösszeg) rendelhető az egyes anyagokhoz, így elvégezhető azok rangsorolása (ld. 8 és 9. táblázat).

II.3.7 táblázat: 6-8. századi kardokhoz használható anyagok rangsora

Kritérium	DIT	HIG	HIT	Pontszám	Sorrend (az 1. a legjobb)
Súlyszám	0.54	0.3	0.16		
I	0.540	0.168	0.032	0.740	1
P	0.017	0.296	0.000	0.313	6
Sn	0.075	0.231	0.100	0.406	4
Sh	0.292	0.267	0.160	0.719	2
PIt8	0.064	0.228	0.002	0.293	8
PIId8	0.063	0.220	0.009	0.292	7
PIt16	0.080	0.209	0.003	0.292	7
PSnt8	0.139	0.251	0.015	0.405	5
PSht8	0.165	0.300	0.022	0.488	3

II.3.8 táblázat: 9-10. századi kardokhoz használható anyagok rangsora

Kritérium	DIT	HIG	HIT	Pontszám	Sorrend (az 1. a legjobb)
Súlyszám	0.43	0.43	0.14		
I	0.430	0.241	0.028	0.699	2
P	0.014	0.424	0.000	0.438	6
Sn	0.060	0.331	0.087	0.478	5
Sh	0.232	0.383	0.140	0.755	1
PIt8	0.051	0.326	0.002	0.379	7
PIId8	0.050	0.315	0.008	0.373	8
PIt16	0.064	0.300	0.003	0.366	9
PSnt8	0.111	0.359	0.013	0.484	4
PSht8	0.132	0.430	0.019	0.581	3

Összességében az MCA-módszer alapján felállított anyagrangsorból is kiderül, hogy a damaszkolás szerepe nem a mechanikai tulajdonságok javítása. Ahogyan az a mechanikai anyagvizsgálatok eredményei alapján is sejthető volt, mind a 6-8., mind pedig a 9-10. századi kardpengék esetében a legjobb választás a nemesített acél (Sh) vagy a lágyvas (I) volt. Az MCA-módszer alapján viszont látható, hogy mind a 6-8. századi kardoknál, mind pedig a 9-10. századi kardoknál a harmadik legjobb választás a damaszkolt anyagok közül került ki, ez a foszforvas és nemesített acél (PSht8) kombinációja. Ha figyelembe vesszük, hogy a damaszkolt kardok nem egy anyagból készültek, hanem a kard középső részhez (vércsatornára) két oldalról kovácsolták rá az acél éleket, akkor az előbbi rangsor a középső rész anyagára vonatkozik.

A középkori, európai, foszforvas felhasználásával készült damaszkolt pengék esetén a damaszkolás valódi funkciója tehát a díszítés volt. Egy korábbi kutatás során a mechanikai anyagvizsgálatokhoz készített PIt8, PSnt8 és PSht8 jelű próbatesteken maratási kísérleteket végeztem azért, hogy meghatározzam, milyen anyagpárosítással és milyen maratási technológiával volt elérhető a legmarkánsabb, legkontrasztosabb mintázat. A próbatestekből vett mintákból készített metallográfiai csiszolatokon hat különböző, a középkorban elérhető savval két különböző töménység, hőmérséklet és maratási idő mellett végeztem maratási kísérleteket. A maratott felületről készített fényképeket képfeldolgozó szoftverrel értékeltem ki, és meghatároztam, hogy a legmarkánsabb, legkontrasztosabb mintázatot a foszforvas + nemesített acél kombinációja, 20%-os, 70°C-os sósavval történő 10 másodperces maratás mellett eredményezte (részletesen ld. [186]).

3.3.3 Az eredmények összevetése a szakirodalommal

A középkori kardokhoz felhasznált anyagokra felállított rangsor helyességének igazolása érdekében az eredményeket össze kell vetni a szakirodalmi adatokkal. Általánosan elfogadott tény, hogy a 8-9. század folyamán egy új típusú kard tűnt fel, amely az elődjeihez képest jobban kezelhető volt (könnyebben lehetett forgatni), és anyagában megnövekedett a nagy szaktudással hőkezelt, nemesített acél mennyisége [173-175]. Ezekben a kardokban a damaszkolt anyagok aránya egyre kevesebb, többnyire csak féंबरakások (főleg feliratok és jelvények) formájában jelennek meg [122,

107, 115, 176]. Ezeknek az új típusú acélpengés kardoknak a térhódítását metallográfiai vizsgálatokkal több archeometallurgus igazolta [120, 123, 126, 152, 137-139, 142, 177-181]. A tipikus 6-8. századi kardokra általában jellemző volt a damaszkolt középső rész, azonban a pengék jóval robosztusabbak voltak a 9-10. századi kardok pengéihez képest. A 6-8. századi kardok metallográfiai vizsgálata alapján tudjuk, hogy ezekben többnyire lágyvasat használtak fel, és ha a középső rész damaszkolt volt, akkor az szintén lágyvas és foszforvas kombinációjával készült [76, 150]. Tylecote és Gilmour Brit-szigetekről származó kardokon elvégzett átfogó, összehasonlító metallográfiai vizsgálatai alapján [76] látható, hogy a legtöbb damaszkolt középső résszel rendelkező kard az 5-7. századra datálható (18 darab). Ezekhez a kardokhoz csak lágyvasat és foszforvasat használtak fel, a damaszkolt középső rész lágyvas és foszforvas anyagpárosítással készült, amelyhez az éleket szintén lágyvasból kovácsolták. Azt is megállapították, hogy ezeket az 5-7. századi kardpengéket nem hőkezelték. A 7-9. századra datálható kardok (2 darab) gyártástechnológiájában már jelentős eltérés mutatkozik. Ezek esetében a damaszkolt középső részhez az élt két oldalról már acélból kovácsolták hozzá (ld. II.1.2/a ábra) és a pengék nemesítő hőkezelését is elvégezték. Hasonlóan készültek a 9-11. századi kardok is (5 darab), azzal az eltéréssel, hogy a középső rész nem teljes keresztmetszetében volt damaszkolt, hanem egy lágyvas maghoz két oldalról kovácsoltak damaszkolt paneleket (ld. II.1.2/a ábra). Tehát a felhasznált damaszkolt anyagok mennyisége ezekben a későbbi kardokban csökkent. A damaszkoláshoz a 7-8 századig jellemzően lágyvas és foszforvas anyagpárosítást használtak, a későbbi kardok damaszkolt paneleiben jelenik meg az acél + foszforvas anyagpárosítás [125]. Mindez hitelesíti a 6-8., illetve a 9-10. századi kardokhoz használt anyagok II.3.7 és II.3.8 táblázatban meghatározott rangsorát.

Ezek után hasonlítsuk össze a kardok készítésénél használt damaszkolt anyagok pontszámait az alapanyagokéval. Ha a damaszkolás nem kizárólag díszítő célra szolgált volna a kardok esetében, akkor a damaszkolt anyagok pontszámai magasabbak lennének mint a hozzájuk felhasznált alapanyagokéi, ez azonban nincs így. A legrosszabb pontszámokat azok a damaszkolt anyagok érték el, amelyek lágyvas és foszforvas kombinációjával készültek. Külön figyelemre méltó, hogy ennél az anyagpárosításnál a pontszámok még a foszforvas alapanyag pontszámánál is rosszabbak. Ennek oka, hogy a lágyvas jelentősen csökkenti a pengék szilárdságát, amely viszont fontos mechanikai

tulajdonság lenne a hajlító igénybevétel okozta maradó alakváltozás ellen. A nemesített acél és foszforvas kombinációval készült damaszkolt anyag a harmadik legjobb pontszámot érte el szemben a lágyvas és foszforvas kombinációjával készült damaszkolt anyagokkal, de ez így is elmarad a lágyvas és az acél alapanyagokra adott pontszámoktól. A bemutatott eredményekből jól látszik tehát, hogy a damaszkolásnak nem volt a mechanikai tulajdonságokat javító szerepe a középkori kardpengékben, és ennél fogva más damaszkolt fegyverekben sem. Éppen ez lehet az oka annak, hogy a technika a középkor végére szinte teljesen eltűnik, a kardok esetében pedig a damaszkolt középső részt már a 10. századtól lágyvassal kezdik helyettesíteni [182].

A kapott eredmények összehasonlítása korábbi vizsgálatokkal két okból nehéz. Egyrészt kevés a damaszkolt pengék mechanikai tulajdonságival tudományos igényességgel foglalkozó publikáció, másrészt a mechanikai anyagvizsgálatokhoz mai acélokat használtak fel, nem pedig bucavasakat, és főleg nem foszforvasat. Ennek ellenére meg kell említeni a legfontosabb ide vonatkozó irodalmakat. Damaszkolt próbatesteken France és Lanord 1949-ben végzett mechanikai anyagvizsgálatokat [142] és az eredmények alapján megállapította, hogy a damaszkolt pengék a hajlító igénybevételnek kb. háromszor jobban ellenállnak, mint az egy acélból készültek. Pelsmaeker összehasonlító hárompontos hajlító vizsgálatokat végzett két kardpengén [143], amelyek közül az egyik teljes keresztmetszetében damaszkolt volt, a másik pedig acélból készült, és megállapította, hogy a hajlító igénybevétel hatására az acélból készült penge kisebb lehajlásnál szenvedett maradó alakváltozást és nagyobb rugalmassági modulust mutatott, mint a damaszkolt. Ezek az eredmények egybevágnak France és Lanord eredményivel, de mindkét esetben salakzárványokat nem tartalmazó mai acélokkal dolgoztak. Damaszkolt pengéken végzett metallográfiai vizsgálatokat, illetve damaszkolt próbatesteken mechanikai anyagvizsgálatokat Lang [144]. Próbatestei szintén mai acélokból és foszforvas felhasználása nélkül készültek. A Lang által végzett mechanikai anyagvizsgálatok másik hiányossága, hogy kevés próbatesttel dolgozott, illetve egy próbatest kivételével csak Charpy-féle ütve hajlító vizsgálatokat végzett. Ezek alapján megállapította, hogy néhány damaszkolt próbatest nagyobb ütőmunka értékekkel rendelkezik, mint az alapanyagok külön-külön. Lang hívja fel elsőként a figyelmet arra, hogy az ütőmunka értékekre jelentős hatása van a próbatesteken lévő "V"

bemetszés hossz tengelye és a rétegek által bezárt szögnek. Ugyanezt az összefüggést később mások is megfigyelték [183]. Tylecote és Gilmour feltételezi [76], hogy a lágyvas és foszforvas anyagpárosítás a mechanikai tulajdonságok javítása szempontjából azért előnyös, mert a durvaszemcsés, rideg foszforvasban könnyen terjedő repedéseket megállítja a finomszemcsés, szívós lágyvas. Ezzel szemben a bemutatott anyagvizsgálati eredményeim alapján látható, hogy a lágyvasnak nagyon kevés szívósságnövelő hatása van a damaszkolt anyagokban.

Végül ki kell térni a bucavasban lévő salakzárványok mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatására. A mechanikai anyagvizsgálati eredmények alapján megállapítható, hogy a középkori bucavasból készült próbatestek jóval kisebb szívóssági és alakíthatósági mérőszámokkal jellemezhetők, mint a mai acélok. A mai S235 szerkezeti acél, amelynek szövetszerkezete és kémiai összetétele is nagyon hasonló a bucavasból kovácsolt lágyvas próbatestekéhez kb. háromszor nagyobb ütőmunka és fajlagos törési munka értékekkel jellemezhető, mint a lágyvas próbatestek. Ez az eltérés az éles bemetszésként, feszültséggyűjtő helyként viselkedő salakzárványoknak köszönhető. A salakzárványok ridegítő hatása nagyban függ azok méretétől, alakjától és eloszlásától. A salakzárványok a bucavasak mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásának részletes vizsgálata nem volt célja a bemutatott kutatásnak, azonban az feltételezhető, hogy a damaszkolásnak a salakzárványok felaprózásával és elnyújtásával a kovácshegesztések során bevitt újabb zárványok ellenére ebben a tekintetben a mechanikai tulajdonságokat javító hatása van.

3.5 Összegzés

A mechanikai anyagvizsgálatok során kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a középkori damaszkolt pengékben felhasznált foszforvasat jól reprezentáló, salakzárványokat tartalmazó, 0,9 wt% foszfortartalmú foszforvas rendkívül rideg és törékeny. A foszforvas próbatestek szívósságára jellemző mérőszámok kicsik, az átlagos ütőmunka $KV = 2 \text{ J}$, az átlagos fajlagos törési munka $W_c = 20 \text{ J/cm}^3$, az átlagos szakadási nyúlás $A = 5 \text{ \%}$, az átlagos kontrakció pedig $Z = 3 \text{ \%}$.

A damaszkolás mint eljárás nem javította a mechanikai tulajdonságokat. Ennek

elsődleges oka, hogy a damaszkolt anyagokhoz jellemzően felhasznált 0,4-1,4 wt% közötti foszfortartalmú foszforvasak nagyon kis szívóssági és alakíthatósági mérőszámokkal jellemezhetők. A damaszkolt anyagokban a felhasznált alapanyagok mechanikai tulajdonságai kiátlagolódnak, ezért a foszforvas felhasználásával készült damaszkolt anyagok a foszforvas kis szívóssága és alakíthatósága miatt szintén kis szívóssággal és alakíthatósággal rendelkeznek, függetlenül a damaszkolás során kialakított mintázattól.

A mintázatnak jelentős hatása csak az ütőmunka értékére van, minél inkább közelít a derékszöghöz a törés helyén a rétegek és a próbatest bemetszésének hossz tengelye által bezárt szögben jelentkező eltérés, annál kisebb az ütőmunka.

A mechanikai anyagvizsgálati eredmények alapján az is megállapítható, hogy a salakzárványokat tartalmazó bucavasak mechanikai tulajdonságai jóval elmaradnak a mai modern acéloktól, kisebb szívóssággal és alakíthatósággal rendelkeznek a zárványok bemetsző, feszültséggyűjtő hatása miatt.

A mechanikai anyagvizsgálati eredmények MCA módszerrel történő kiértékelése alapján megállapítható, hogy a damaszkolt anyagok tekintetében a legjobb mechanikai tulajdonságot adó anyagpárosítás a foszforvas és a nemesített acél, azonban a középkori kardpengékhez a legjobb választás a lágyvas és az acél.

AZ ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

ÖSSZEFOGLALÁSA

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

Ezt alátámasztja, hogy:

- a területen folyó vaskohászat ércbázisát adó óholocén biogén gypevasérc lencsék, illetve ezek áthalmozásával és természetes úton való dúsulásával keletkezett áthalmozott gypevasérc rétegekből kifejthető ércek foszfor-pentoxid tartalma nagy, 3-7 wt%, mert a mocsári-lápi környezetben, vasbaktériumok közreműködésével kialakult nagy fajlagos felületű gypevasércek a terület vegetációjának bomlásából származó, vízben oldott foszfát ionokat abszorbeálták;
- ezen gypevasércek 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 bucavaskohászatban a területen fellelhető foszfordús gypevasércek kohósításával előállított bucavasak foszfortartalmának csökkentésére CaO-tartalmú betétanyagokat (mészkövet, meszesebb gypevasérceket vagy fahamut) használtak [IV-VI].

Ezt alátámasztja, hogy:

- a somogyi gypevasércekre 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 gypevasérc telepről származó, 7 wt% P_2O_5 -tartalmú foszfordús gypevasérc próbakohósításakor 1/10 majd 2/10 CaO/pörkölt gypevasérc 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 gypevasércek is alkalmasak lehettek 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 tűs megjelenésű kalcium-foszfát formájában kötve volt megtalálható.

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 $KV = 2 \text{ J}$, az átlagos fajlagos törési munka $W_c = 20 \text{ J/cm}^3$, 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 törékeny 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.

A TÉZISEKHEZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT 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. Kecsmár, 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 39 th 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, Á.**, Hošek J., Hazamza M., Török B.: Revealing the surface pattern of medieval pattern-welded iron objects – etching tests conducted on reconstructed composites, *Archeomogica 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)

SHORT ABSTRACT, SUMMARY OF THE THESES

THE ROLE OF PHOSPHORUS IN THE ARCHAEOMETALLURGY OF IRON

Adam Thiele

PhD thesis

Short abstract

Archaeometallurgy is the interdisciplinary study of the historic production and processing of metals. During my previous research on the medieval iron smelting technology of the Carpathian basin it was evidenced that phosphorus had an important role both in the smelting and the processing of iron. I study the role of phosphorus in these two interpretations in my dissertation.

Phosphorus rich bog iron ores were often smelted in Europe in the Middle Ages, therefore there was a high risk of the production of phosphorus rich bloomery iron, whose hot- and cold-shortness restricted its use for the contemporary iron industry. Thus the question arises whether the medieval iron smelters in the Carpathian basin also encountered this technological problem, and if so, what solutions they found. In Chapter I of my dissertation I examine this issue in relation to Somogy county (Hungary), which was one of the bloomery centres in the Avar and Conquering Ages.

Phosphorus rich bloomery alloys were widely processed in the Middle Ages for a special purpose. This so-called phosphoric iron with weak mechanical properties was used in the production of pattern welded, ostentatious knife and sword blades, famous for their excellent mechanical properties. In Chapter II of my dissertation I try to establish the role of phosphoric iron in pattern welded blades.

Thesis 1: Bloomery iron of high phosphorus content could be extracted by the smelting of phosphorus rich bog iron ores in Somogy County (Hungary) in the Avar and conquering ages [I-IV].

This can be confirmed by the following conclusions:

- Microbial bog iron ore lenses and their redeposited, enriched bog iron ore layers, which were the iron ore bases of the iron smelting of the contemporary iron industry, had high phosphorus content of 3-7wt%, because bog iron ores of these with high surface area absorbed the phosphate ions solved in the water originating from the decomposition of the vegetation of the area;
- Smelting experiments carried out using these phosphorus rich bog iron ores resulted in phosphoric iron of P content of 0.9-4.5wt% with hot- and cold-shortness;
- Tap slag samples from the archaeological excavations of bloomery workshops from the Avar and conquering ages had a high average P_2O_5 content of 2-8wt%. The results of earlier archaeometrical investigations of iron blooms showed high P-content of 0.4-1.22wt% from the archaeological excavation of the bloomery workshop of Somogyfajsz.

Thesis 2: The phosphorus content of the iron blooms resulted by the smelting of phosphorus rich bog iron ores in Somogy County (Hungary) in the Avar and conquering ages was decreased by charging fluxes of high CaO content (such as limestone, bog iron ores with high CaO content or ash) in Somogy County (Hungary) in the Avar and conquering ages [IV-VI].

This can be confirmed by the following conclusions:

- High CaO content of 3-14wt% is a characteristic feature of bog iron ores of the uplifted area of Somogy County. Moreover, carbonate precipitations in the form of limestone lumps and layers can be observed in the area.
- Charging CaO in 1/10 and 2/10 weight ratio of CaO/roasted bog iron ore during the experimental smelting of phosphorus rich ($P_2O_5 = 7\text{wt}\%$) bog iron ore from a bog iron ore deposit of high archaeometallurgical importance decreased the P content of the iron bloom from 4.5wt% to 0.9wt% and under the detection limit of 0.1wt%. This means that bloomery iron with low P content and acceptable mechanical properties could be produced by the smelting of P rich bog iron ores.
- Tap slag samples from the archaeological excavations of bloomery workshops of the Avar and conquering ages had a high average CaO content of 6-25wt% bounded in the form of calcium-phosphate, which can be observed as nails in their microstructure.

Thesis 3: Based on the results of SEM-EDS analysis of medieval pattern welded knife and sword blades, phosphoric iron of a phosphorus content of 0.4-1.4wt% was used in their manufacturing. This phosphoric iron was very brittle, characteristic values for ductility and toughness were very low; the average impact energy of KV=2J, the average absorbed specific fracture energy of $W_c=20 \text{ J/cm}^3$, the average percentage elongation after fracture of $A=5\%$ and the average percentage reduction of area of $Z=3\%$ [VII, VIII, X].

Thesis 4: The technique of pattern welding employed in the manufacture of historical knife and sword blades – as opposed to the contrastive statements of several literatures and popular belief – does not have any important positive effects on mechanical properties. The function of pattern welding was rather decorative [VII-X].

Based on the comparative mechanical testing of samples made on the basis of the archaeometrical investigation of medieval pattern welded knife and sword blades, the mechanical properties of pattern welded composites are much poorer than those of iron or steel. Characteristic values for ductility and toughness are the average of those of the base materials irrespective of the pattern.

Thesis 5: The best material combination for the pattern welded core of historical swords regarding the loads which they should resist was the phosphoric iron and the hardened and tempered steel [VII].

This could be concluded by employing the methods of MCA and AHP on the results of comparative mechanical testing of pattern welded samples made of iron, steel (normalised and hardened and tempered state) and phosphoric iron on the basis of the archaeometrical investigation of medieval pattern welded knife and sword blades.

FELHASZNÁLT IRODALOM

1. V. F. Buchwald: Iron and steel in ancient times. Historisk-filosofiske Skrifter 29, The Royal Danish Academy of Sciences and Letters, Copenhagen, 2005.
2. H.H. Coghlan: Notes on prehistoric and early iron in the Old World. Pitt Rivers Museum, Oxford University Press, 1956.
3. B. Török: Archeometallurgia, Miskolci Egyetem, 2013.
4. R. F. Tylecote: A History of Metallurgy. Second Edition, The Institute of Materials, London, 1992.
5. R. Pleiner: Iron In Archaeology – The European Bloomery Smelters. Archeologický ústav AV ČR, Praha, 2000.
6. T. S. Reynolds: Az ipari forradalom középkori gyökerei, Tudomány 1985/2
7. A. Edvi-Illés: Az ős- és ókor vasművészete, Bp. 1898.
8. G. Agricola: Tizenkét könyv a bányászatról és kohásatról, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1985.
9. R. Sprandel: Die oberitalienische Eisenproduktion im Mittelalter. Vierteljahrschrift für Sozial- und Wirtschaftsgeschichte 52 (1965) p. 315-321.
10. I. Serning, H. Hagfeldt, P. Kresten: Vinarhyttan. En medeltide hyttanläggning vid sjön Haggen, Norrbärka Socken, dalarna, Stockholm, 1981.
11. G. Heckenast: A Magyarországi vaskohászat története a feudalizmus korában, Akadémia Kiadó, Bp. 1991.
12. A. Kerpely: Adatok a vas történetéhez Magyarországon a XIX. század elejéig. Pátria Nyomda, Budapest, 1899.
13. B. A. Sramko: Die ältesten Eisenfundstücke in Osteuropa, In: Frühes Eisen in Europa, Schaffhausen, 1981, p. 109-123.
14. J. Gömöri: Az Avar kori és Árpád-kori vaskohászat régészeti emlékei Pannóniában, Kiadja a Soproni Múzeum Régészeti Gyűjteménye és az MTA VEAB Iparrégészeti és Archeometriai Munkabizottsága, Sopron, 2000.
15. E. Patek: Magyarország legkorábbi vastárgyai és ezek régészeti környezete. The earliest iron articles in Hungary and their archaeological entourage. Iparrégészet. Industrial Archaeology II. (szerk.: Gömöri J.) Veszprém, 1984. p. 179-186.
16. G. Heckenast, Gy. Nováki, G. Vastagh, E. Zoltay: A magyarországi vaskohászat története a korai középkorban (A honfoglalástól a XIII. század közepéig), Akadémia Kiadó, Bp. 1968.68.
17. K. Bielelin: Einige bemerkungen über das alterümlische Eisenhüttenwesen im Burgerland, Wiss. Arbeiten Bgld. 59. Eisenstadt 1977, p. 49-62.
18. A. J. Ohrenberger, K. Bielenin: Ur- und frühgeschichtliche Eisenverhüttung auf dem Gebiet Burgenlands (Informativer Bericht) in : Burgenländische Forschungen, Sonderheft II. (Kunnert Festschrift) Eisenstadt 1969, p. 79-95.
19. H. Schmid: Die montangeologischen Voraussetzungen des ur- und frühgeschichtlichen Eisenhüttenwesens im Gebiet des mittleren Burgenlandes (Becken Obenpullendorf) Wiss. Arbeiten Bgld. Eisenstadt 59 (1977), p. 11- 23.
20. I. Bóna: A középkor hajlana. Gepidák és langobárdok a Kárpát-medencében, Bp. 1974
21. GY. László: Őseinkről. A „kettős honfoglalás”: igen és nem. Bp. 1990
22. J. Gömöri: Frühmittelalterliche Eisenschmelzöfen von Tarjánpuszta und Nemeskér, Acta Arch Hung. 32 (1980) p. 317-345.; Idem, Jelentés a nyugat-magyarországi vasvidék régészeti kutatásáról. I. (Report of archaeological research of the W-Hungarian iron ore region I.) Arrabona 19-20 (1977-78) 109-158.
23. Gy. Györffy, B. Zólyomi: A Kárpát-medence és Etelköz képe egy évezred előtt, HR, 1994, pp 13-37
24. Gy. Györffy: A népesség. Éghajlat, lélekszám, állatállomány. Historia 18, 1996, 2. szám. p. 17-19
25. J. Gömöri: Az avar kori és a 10-11. századi vaskohászat régészeti emlékei Somogy megyében, Somogyi múzeumok közleményei, Kaposvár, 2000
26. J. Gömöri: The Bloomery Museum at Somogyfajsz (Hungary) and some archaeometallurgical site sin Pannonia from the avar- and early Hungarian period, Metallurgija – Journal of Metallurgy, Association of Metallurgical Engineers of Serbia, p 185-198
27. J. GÖMÖRI: Jelentés az 1986. évi zamárdi vaskohászatáról; Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat 120/5., Budapest 1987.

-
28. Zs. Gallina, P. Hornok, K. Somogyi: 2007 Előzetes jelentés a Zamárdit elkerülő 65101. sz út Zamárdi 89., 58/a., 58/b., 56. lelőhelyeinek feltárásáról. Somogy Megyei Múzeumok Közleményei, 17, 153-168.
 29. Zs. Gallina: Avar kori kohótelep Kaposvár-Fészerlakon. Somogy Megyei Múzeumok Közleményei, 2002/15, 75-84.
 30. L. KÖLTŐ: Korai vaskohászati lelőhelyek kutatása. Múzeumi tájékoztató (Somogy Megyei Múzeumok Igazgatósága) 1999/3-4, pp. 18-21.
 31. J. Gömöri: Jelentés az 1986. évi zamárdi vaskohásatásról. BKL., Kohászat 120 (1987), Nr. 5. p. 256-257.
 32. J. Gömöri, K. Magyar: Az 1999 évi ásatás Bodrog-Alsóbú vasolvasztó műhelyében, rovasírasos agyagfúvó, Hagyományok, 1999, p 212-225
 33. G. Vékony: Székely írás legrégebb emléke Bodrog-Alsóbú vaskohászati műhelyéből. The Oldest Inscription in Szekel Runiform Script; Traditions and innovations in the early medieval iron production. Hagyományok és újítások a korai középkori vaskohászatban, DSAA – MTA VEAB IAM nemzetközi kiadvány, Sopron-Somogyfajs, (1997) 1999.
 34. Á. Thiele: A bucavas kora középkori előállításának korhú gyártástechnológiája a korszerű anyagtudomány tükrében, TDK dolgozat, BME, 2009/1.
 35. Á. Thiele: A földtől a vastárgyig – a vaskohászat kora középkori technológiája, TDK dolgozat, BME, 2010.
 36. Á. Thiele: A koraközépkori direkt acélgyártás (bucavaskohászat) technológiájának lehetőségek szerinti reprodukálása és tanulmányozása korszerű műszaki anyagvizsgálati módszerekkel, Diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Közlekedésmérnöki Kar Járműgyártás és -javítás Tanszék, Budapest, 2010
 37. Á. Thiele, K. Bán: A bucavaskohászat kora középkori technológiája a megvalósíthatóság tükrében, Bányászati és Kohászati Lapok – Kohászat, 2010, vol 143:(2), pp. 7-12
 38. Á. Thiele, L. Dévényi: Rekonstrukciós kísérletek a 10. századi fajszi típusú bucakemencében, In: Dr Csibi Venczel-J (Ed.) OGÉT 2011-XIX. Nemzetközi Gépészeti Találkozó. Csíksomlyó, Románia, 2011.04.28-2011.05.01. Kolozsvár: Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, 2011, pp. 364-367 (T)
 39. Á. Thiele: A kora középkori vaselőállítás technológiája a X. századi fajszi-típusú bucakemencében elvégzett próbakohósítások tükrében, In: Petkes Zsolt (Ed.) Népvándorlaskor Fiatal Kutatóinak XX. Összejövetelének konferenciakötete, Budapest-Szigethalom, Magyarország, 2010.10.28-30., 2012, pp. 395-408 (T)
 40. Á. Thiele: A földtől a vastárgyig – a vaskohászat honfoglalás kori technológiája, www.bucavasgyuro.net (megtekintve: 2014.10.02.)
 41. J. Hlávka, J. Kadera: Historie železářství a uhlířství v Českém lese. Geschichte des Eisenhüttenwesens und der Kohlenbrennerei im Böhmischem Wald. Plana, 2010. Hornicko-historický spolek v Planě
 42. C. J. Salter, P. Crew: High phosphorous steel from experimentally smelted bog-iron ore, In: Peter & Susan Crew (Eds.) Abstracts of Early Ironworking in Europe II, archaeology and experiment, (Plas Tan y Bwlch), 19-25 sept. 1998, p. 83-84
 43. A. Espelund: The evidence and the secrets of ancient bloomery ironmaking in Norway, Arketype Forlag, 2013
 44. S. Koch, K. SZTRÓKAY: Ásványtan I-II., Tankönyvkiadó, 1989, Budapest.
 45. GY. FÜLEKY: Geokémiai körfolyamatok. – Szent István Egyetem kiadványa, Gödöllő, 2009.
 46. A. Kappler, K. L. Straub: Geomicrobiological Cycling of Iron. – Reviews in Mineralogy & Geochemistry 59, 2005, p. 85-108.
 47. R. I. Blake, D. B Johnson: Phylogenetic and biochemical diversity among acidophilic bacteria that respire iron. – In: LOVELY D.R. (Ed.): Environmental microbe-mineral interactions. ASM Press, Washington, 2000, p. 53-78.
 48. B. T Rzepa, T. Ratajczak: Utilization of bog iron ores as sorbents of heavy metals, Journal of Hazardous Materials 162, 2009, p. 1007-1013.
 49. Zs. Kecsmár, Á. Thiele: A belső-somogyi gypvasércek 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, (megjelenés alatt)
 50. L. Koloszá: A Tengelici Formáció kifejlődései a DK-Dunántúlon. – Földtani Közlöny 143/3, 2004, p. 345-369.
 51. Á. Magyar, B. Musitz, L. Csontos, B. V. Laone: Quaternary neotectonics of the Somogy Hills, Hungary
-

-
- (part I): Evidence from field observations. – *Tectonophysics* 410, 2005, p. 43–62.
52. Á. Magyar, B. Musitz, L. Csontos, B. V. Laone, Z. Unger: Késő-negyedidőszaki szerkezetfejlődés vizsgálata Külső-Somogyban terepi mikro-, és morfotektonikai módszerekkel. – *A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése*, 2004, p. 111–128.
53. L. Csontos, Á. Magyar, CSONTOS L., B. V. Laone, B. Musitz: Neotectonics of the Somogy Hills (Part II): Evidence from seismic sections. – *Tectonophysics* 410, 2005, p. 63–80.
54. A. Kókai, G. Cikán: Földtani magyarázó a Buzsák 6. sz. laphoz, Mérnökgeológiai térképsorozat. – Magyar Bányászati és Földtani Hivatal Országos Földtani és Geofizikai Adattár, 6621 sz. jelentés. 1987
55. S. Marosi: Belső-Somogy kialakulása és felszínalakulása. – *Földrajzi tanulmányok* 11, A Magyar Tudományos Akadémia Földrajztudományi Kutatóintézetének kiadványai, 1970.
56. T. Budai, L. Gyalog (szerk), G. Albert, G. Chikán, G. Csillag, A. Horváth, Zs. Kercksmár, L. Koloszar, Gy. Konrád, B. Korbély, L. Kordos, B. Koroknai, L. Kuti, P. Pelikán, P. Prakfalvi, I. Selmeczi, T. Zelenka: Magyarország földtani atlasza országjáróknak, M=1:200.000. – Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, második javított és bővített kiadás, 2010
57. Á. Thiele, B. Török: Vastermelés, vaskihozatal és a kohósított gypvasércek 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), 2011, pp. 345–350
58. B. Török, Á. Kovács: Materials Characterization of Iron and Slag Finds of the Early Medieval Avar Metallurgists. – *Proceedings of the 15th International Metallurgy & Materials Congress, Istanbul*, 2010, p. 386–397.
59. B. Török. 1997: About the Technical Investigations of Ore, Slag and Wall-fragment Samples Found Next to the Sites of Nemeskér-type Furnaces. – In: GÖMÖRI J. (Ed.): *Traditions and innovations in the early medieval iron production*. – MTA VEAB Iparrégészeti és Archeometriai Munkabizottság kiadványa, Sopron-Somogyfajs, 1997, p. 160–169.
60. B. Török. 1995: Chemical and Metallographic Analysis of Iron Ores and Slags Found in Medieval Bloomery Sites and Obtained by Smelting Experiments. – *Archaeometallurgy of Iron in the Carpathians Region, Seminar Herlany, Studijné Zvesti Archeologického Ústavu Slovenskej Akadémie Vied, Nitra*, 1995, 279–295.
61. P. Stefanovits, Gy. Filep, Gy. Fülek: Talajtan. – Mezőgazda Kiadó, Budapest, 1999.
62. O. Farkas: Nyersvasmetallurgia, Tankönyvkiadó, Bp. 1989.
63. J. Szegedi: Acélgéártás 1., Tankönyvkiadó, Bp. 1984.
64. Thiele, Á. 2012: Smelting experiments in the early medieval fajszi-type bloomery furnace and the metallurgy of iron smelting, *Periodica Polytechnica – Mech. Eng.* vol 54:(2), pp. 99–104
65. Thiele, Á. 2011: Az ércről a vastárgyig - a bucavaskohászat metallurgiája, *Bányászati és Kohászati Lapok – Kohászat*, vol 144:(1), pp. 2–5
66. Thiele Á.; Dévényi, L. 2012: Modelling possibilities of the medieval bloomery process under laboratory conditions, *Materials Science Forum*, vol 729, pp. 290–295
67. Molnár, F.: Érc, salak, fémek, *A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat*, 74. kötet, 2008, p. 91–111
68. Thomas, G. R., & Young, T. P. (1999). The determination of bloomery furnace mass balance and efficiency. *Geological Society, London, Special Publications*, 165(1), 155–164.
69. Senn, M., Gfeller, U., GUENETTE-BECK, B., Lienemann, P., & Ulrich, A. (2010). Tool to qualify experiments with bloomery furnaces. *Archaeometry*, 52(1), 131–145.
70. Espelund, A. (2006). Pit metallurgy?. *Metallurgia*, 12(2–3), 155–164.
71. CSABALIK, GY. – SZARKA, GY. 1986: Vaskohászat I-II., Tankönyvkiadó, Budapest
72. ÁGH, J. & GÖMÖRI, J. (1999): Investigation of materials from the Somogyfajs workshop, In: *Traditions and Innovations in the Early Medieval Iron Production, Hagymányok és újítások a korai középkori vaskohászatban*, (Ed, Gömöri János) Duanferr, Sopron-Somogyfajs 1999, pp 192–198.
73. Vega, E. - Dillmann, P. - Lheritier, M. - Fluzin, P. - Crew, P. - Benoit, P. 2003: Forging of phosphoric iron. An analytical and experimental approach. In *Archaeometallurgy in Europe*, vol. II, Milan, 337–346.
74. P. Crew, M. Charlton, P. Dillmann, P. Fluzin, C. Salter, E. Truffaut, Cast iron from a bloomery furnace, In *The Archaeometallurgy of Iron*, Eds J. Hošek, H. Cleere & L. Mihok (2011) 239–262.
75. L. Sauder, S. Williams, A practical treatise on the smelting and smithing of bloomery iron, *Historical Metallurgy* 36/2 (2002) 122–131.
-

-
76. R.F. Tylecote, B.J.J. Gilmour, *The Metallography of Early Ferrous Edge Tools and Edged Weapons*, BAR British Series 155 (1896).
 77. R. Pleiner, *Iron in Archaeology - Early European Blacksmiths*, Praha, AU AVČR (2006)
 78. J. Hošek, K. Malý, V. Zav'álov, Železná houba ze Žďáru nad Sázavou ve světle problematiky fosforového železa ve středověkém nožířství, *Archaeologia technica* 18. TM Brno (2007) 10-17.
 79. Hošek, J. – Malý, K. – Zav'álov, V.: Železná houba ze Žďáru nad Sázavou ve světle problematiky fosforového železa ve středověkém nožířství. In *Archaeologia technica* 18. TM Brno. (2007) pp. 10-17.
 80. Kinder, J.: Pattern-welded Viking-age sword blades - what can modern metallurgical investigation contribute to the interpretation of their forging technology? In: *Archaeometallurgy in Europe*, vol. I. (2003) pp. 239-248
 81. Thålin, L.: Metallografisk undersökning av ett vendeltida praktsvärd, *Fornvännen*. (1967) pp. 225-240.
 82. Zav'álov, V. –Rozanova, L.S. –Terechova, N.N.: *Tradicii i innovacii v proizvodstvennoj kul'ture Severnoj Rusi*. Ankil: Moskva, (2012)
 83. J. Piaskowski, Phosphorus in iron ore and slag, and in bloomery iron, *Archaeomaterials* 3 (1989) 47-59.
 84. J. Piaskowski, Zależność pomiędzy zawartością fosforu w rudzie lub żużlu i w żelazie dymarskim. *Studia i Materiały z Dziejów Nauki Polskiej s.D.7* (1973) 39-69.
 85. J. Piaskowski, J. Das Vorkommen von Arsen im antiken und frühmittelalterlichen Gegenständen aus Renneisen, *Archäologie* 18 (1984) 213-126.
 86. J. Hošek, Problemy izučeniâ svarnyh švov s vysokoj koncentraciej nikelâ v arheologičeskikh železnyh izdeliâh. In I.N. Černych – V.I. Zav'álov *Archeologiâ i estestvennonaučnye metody*, Moskva: Jazyki slavânskoj kultury (2005) 139-148.
 87. Tylecote, R. F. -Thomsen, R.: The segregation and surface enrichment of arsenic and phosphorus in early iron artefacts. *Archaeometry* 15/2, (1973) pp. 193-198
 88. Key to Metals – www.keytometals.com, Effect of Phosphorus on the Properties of Carbon Steels (megtekintve: 2014.09.16)
 89. Okamoto, H. 1990. The Fe-P (Iron-Phosphorus) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol 11(4), p. 404-412.
 90. O. Kubaschewski: *Iron – Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, 1982, pp. 84-86
 91. Balla S., Bán K., Dömötör F., Kiss Gy., Markovits T., Vehovszky B., Pál Z., Weltsch Z.: *Járműszerkezeti anyagok és technológiák I*. BME, Budapest 2011
 92. Pavel Lejcek 2010: *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer Series in Materials Science, Vol. 136, p. 239
 93. Erhart H, Grabke H J: Equilibrium segregation of phosphorus at grain boundaries of Fe-P, Fe-C-P, Fe-Cr-P, and Fe-Cr-C-P alloys *Metal Science* Vol. 15, 1981, p. 401-408
 94. The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels, T. Misawa, T. Kyuno, W. Suetaka, S. Shimodaira, *Corrosion Science* 11 (1971) 35-48.
 95. Townsend, H.E., Simpson, T.C. and Johnson, G. L. (1994). Structure of rust on weathering steel in rural and industrial environments. *Corrosion*. vol 50(7), p. 546-554.
 96. Zhou, G.P., Liu, Z.Y., Qiu, Y.Q. and Wang, G.D. (2009). The improvement of weathering resistance by increasing P contents in cast strips of low carbon steels. *Materials and Design*. vol 30(10), p. 4342-4347.
 97. I. Díaz, H. Cano, B. Chico, D. de la Fuente, and M. Morcillo: Some Clarifications Regarding Literature on Atmospheric Corrosion of Weathering Steels, Review Article, *International Journal of Corrosion*, Volume 2012 (2012), p. 1-9.
 98. R. Balasubramaniam: On the Corrosion Resistance of the Delhi Iron Pillar, *Corrosion Science*, Volume 42 (2000) pp. 2103-2129.
 99. P. Dillmann, R. Balasubramaniam, G. Beranger: Characterization of protective rust on ancient Indian iron using microprobe analyses *Corrosion Science* vol 44 (2002) p. 2231-2242
 100. Gulyás József, Baross Botond: TRIP acélok tulajdonságainak vizsgálata, *Mechatronika, Anyagtudomány, Miskolc*, Vol. 1 No. 2 (2005) p. 37-46
 101. Wolfgang Bleck, Andreas Frehn, Joachim Ohlert: Phosphorus in Dual Phase and TRIP steels, Department of Ferrous Metallurgy Aachen University of Technology, p. 42
 102. G. Sahoo, R. Balasubramaniam: On Phase Distribution and Phase Transformations in Phosphoric Irons Studied by Metallography, *Metallurgical and Materials Transactions A* (2007), Vol 38(8), p. 1692-1697
 103. G. Sahoo, R. Balasubramaniam: Mechanical behaviour of novel phosphoric irons for concrete reinforcement applications, *Scripta Materialia* 56/2 (2007) 117-120
-

104. J.W. Stewart, J.A. Charles, E.R. Wallach, Iron-Phosphorus-Carbon system. Part 1 - Mechanical properties of low carbon iron-phosphorus alloys, *Material Science Technology* 16 (2000) 275-282
105. J.W. Stewart, J.A. Charles, E.R. Wallach: Iron-phosphorus-carbon system Part 3 - Metallography of low carbon iron-phosphorus alloys, , *Material Science Technology* 16 (2000) 291-303
106. Prohászka J.: A fémek és ötvözetek mechanikai tulajdonságai, Budapest, 2001.
107. Williams, Alan R. (2003). The knight and the blast furnace: a history of the metallurgy of armour in the Middle Ages & the early modern period, *History of warfare* vol 12. BRILL. pp. 10-14.
108. Bronson, B: The Making and Selling of Wootz. In: *Archeomaterials*, 1 (1986) 13-51. o.
109. McNeil, Ian: *An Encyclopedia of the History of Technology*. Routledge, London, 1990.
110. Allan, James W: *Persian Metal Technology 700-1300 AD*. Ithaca Press, London, 1979.
111. Rostoker W. – Bronson B.: *Pre-Industrial Iron, Its Technology and Ethnology*. In: *Archeomaterial Monograph No. 1* Philadelphia, PA: *Archaeomaterials*, 1990, 127. o
112. Fehér Bence: *Források a korai iszlám kardművesség történetéhez*, Pázmány Péter Katolikus Egyetem BTK, Piliscsaba, 2000.
113. Fehér Bence: *A korai iszlám fémművesség anyagai, forrásai és technikái*, Doktori disszertáció, Budapest, 2001.
114. Peirce, I – Oakeshott E.: *Swords of the Viking Age*. The Boydell Press, Woodbridge, 2002.
115. Williams, A. 2007: *Crucible steel in medieval swords*, [in:] S. La Niece, D. Hook, P. Craddock (eds.), *Metals and Mines. Studies in Archaeometallurgy*, London: *Archetype Publications-British Museum*, 233-242.
116. Pleiner, R.: *The Celtic Sword*. Clarendon Press, Oxford, 1993
117. Lang, J. – Ager, B.: *Swords of the Anglo-Saxon and Viking Periods in the British Museum: A Radiographic Study*, In: S. Chadwick Hawkes [szerk.]: *Weapons and Warfare in Anglo-Saxon England*. Oxford University Committee for Archaeology Monograph 21 (1989), Oxford University Committee for Archaeology, Oxford, 85-122. o.
118. Jones, L.A.: *The Serpent in the Sword: Pattern-Welding in Early Medieval Swords*. In: *Park Lane Arms Fair Catalogue* 4 (1997.) 7-11. o.
119. Jones, L.A. 2002: *Blade Construction and Pattern-Welding*, [in:] I. Peirce, *Swords of the Viking Age*, Woodbridge: The Boydell Press, 145-151.
120. Williams, A.: *The Sword and the Crucible. A History of the Metallurgy of European Swords up to the 16th Century*. Brill, London, 2012.
121. Anstee, J.W.; Biek, L. 1961: *A Study in Pattern-Welding*, *Medieval Archaeology* 5, 71-93.
122. Williams, A. 1977: *Methods of Manufacture of Swords in Medieval Europe Illustrated by the Metallography of some Examples*, *Gladius* 13, 75-101.
123. Edge, D.; Williams, A. 2003: *Some Early Medieval Swords in the Wallace Collection and Elsewhere*, *Gladius* 23, 191-210.
124. Lang, J. 2011: *The Celtic Sword: a source of practical inspiration*, [in:] J. Hošek, H. Cleere, L. Mihok (eds.), *The Archaeometallurgy of Iron. Recent Developments in Archaeological and Scientific Research*, Prague: *Institute of Archaeology ASCR*, Prague, v.v.i., 263-272, Pl. XXXI-XXXII.
125. Hoyland, R.G.; Gilmour, B. 2006: *Medieval Islamic Swords and Swordmaking*, Oxford: *Gibb Memorial Trust*
126. Anteins, A. 1973: *Damasskaâ stal' w stranah bassejna Baltijskogo Morâ*, Riga: *Izdatel'stvo Zinatne*.
127. Hošek, J.; Beran, V.; Komoróczy, B. 2011: *The metallography of two Roman swords from Mušov, Czech Republic*, [in:] A. Hauptmann, D. Moderressi-Tehrani, M. Prange (eds.), *Archaeometallurgy in Europe III – Abstracts*, Bochum: *Deutsches Bergbau-Museum Bochum*, 100.
128. Gilmour, B. 2007: *Victims of crime? Ferrous technology and origins of two pattern-welded long swords from Durovernum Cantiacorum (Canterbury Kent)*, [in:] *Archaeometallurgy in Europe 2007. Proceedings of the 2nd International Conference. Selected Papers*. Aquileia, 17-21 June 2007, Milano: *Associazione Italiana di Metallurgia*, 250-261.
129. Magnusson, M. – Palsson, H.: *The Laxdæla Saga*. Penguin Classics Book 218., 30. fejezet
130. Bárta, P. 2010: *Sword, catalogue number 143*, In: *Templ – replicas of historical arms*, (megtekintve: 2014.09.18) <<http://www.templ.net/pics-weapons/143-sword/143-main-v.jpg>>
131. Moilanen, M. 2008, (megtekintve: 2014.09.20) <<http://www.myarmoury.com/talk/viewtopic.php?t=5464&postdays=0&postorder=asc&start=20>>
132. Thiele, Á. – Hošek, J. – Kucypera, P. –Dévényi, L.: *The role of pattern-welding in historical swords – mechanical testing of materials used in the manufacture of swords*. In: *Archaeometry [nyomtatás*

- alatt]
133. Thålin-Bergman, L. 1979: Blacksmithing in Prehistoric Sweden, [in:] K. Calissendorff, W. Holmqvist, Å. Hyenstrand, I. Serning, L. Thålin-Bergman, *Iron and Man in Prehistoric Sweden*, Stockholm: LTs förlag, 99–133.
 134. Mäder, S. 2001: Stähle, Steine und Schlangen. Zur kunst-, kultur- und technikgeschichtlichen Einordnung dreier Schwertklingen aus dem alamannischen Siedlungsraum, TS of PhD Thesis, IA HU, Berlin.
 135. Maryon, H. 1960: Pattern-welding and Damascening of Sword-blades – Part I. Pattern-Welding, *Studies in Conservation* 5/1, 25–37.
 136. Böhne, C.; Dannheimer, H. 1961: Studien an Wurbuntklingen des frühen Mittelalters, *Bayerische Vorgeschichtsblätter* 26, 1961, 107–122.
 137. Hošek, J.; Košta, J. 2007: Meč z hrobu 723 v Mikulčicích a jeho metalografický průzkum, *Z dějin hutnictví* 37, 5–19.
 138. Hošek, J.; Košta, J.; Ottenwelter, E. 2013: Novye issledovanija mečej iz Mikulčic, *Archeologija i davnja istorija Ukrajin* 10(1), 56–66.
 139. Hošek, J.; Košta, J.; Bárta, P. 2012: The metallographic examination of sword no. 438 as part of a systematic survey of swords from the early medieval stronghold of Mikulčice, Czech Republic, *Gladius XXXII*, 87–102.
 140. Hošek, J.: Serrated welds in medieval knives from territory of the Czech Republic and elsewhere, *konferencia előadás, Stará hut Adamov*, 2011.05.04-06
 141. Maryon, Herbert: Pattern-welding and Damascening of Sword-blades. in: *Studies in Conservation* Vol. 5, No. 1, (1960) pp. 25.
 142. France-Lanord, A. 1949: La fabrication des épées damassées aux époques mérovingienne et carolingienne, *Le Pays gaumais* 10/1–3, 19–45.
 143. Pelsmaeker, S.B.M. 2010: Weapons of Princes, Weapons of War? An experimental analysis of pattern-welded swords from northwestern Europe, 400–1100 AD, TS of Master Thesis, GIA RUG, Groningen.
 144. Lang, J. 2011: The Celtic Sword: a source of practical inspiration, [in:] J. J. Hošek, H. Cleere, L. Mihok (eds.), *The Archaeometallurgy of Iron. Recent Developments in Archaeological and Scientific Research*, Prague: Institute of Archaeology ASCR, Prague, v.v.i., 263–272, Pl. XXXI–XXXII.
 145. Radzikowska, J.: The use of selective colour etching to the metallographic identification of phosphorus segregation and technology of early implements made of bloomery iron and steel. In *Metallography'98*, (1998) pp. 14–19.
 146. Piccardo, P.- Ienco, M.G.- Balasubraman, R.- Dillmann, P.: Detecting non-uniform phosphorus distribution in ancient indian iron by colour metallography. *Current Science* 87, (2004) pp. 650–653.
 147. Chen, J. – Han, R. – Imamura, M.: The investigation of ghosting structure in the iron and steel artifacts. In: *Archaeometallurgy in Europe*, vol. I, Milan, (2003) pp. 77–86.
 148. Stewart, J. W.- Charles, J. A.-Wallach, E. R.: Iron-Phosphorus carbon system. Part 2: metallographic behaviour of Oberhoffer's reagent. *Material Science Technology* 16, (2000) pp. 283–290.
 149. Pleiner, R.: Metallographische Untersuchung des Schwertes von Bešeňov, *Študijné zvesti Archeologického ústavu SAV* 35, (2002) pp. 77–81.
 150. Hošek, J. - Košta, J.: Meč s damaskovanou čepelí z hrobu 715 v Mikulčicích a jeho metalografický průzkum. In *Z dějin hutnictví* 38, NTM - Praha, (2008) pp. 5–16.
 151. Košta, J. – Hošek, J.: Meč z hrobu 120 ze Staré Kouřimi – doklad raně středověké zbraně vyrobené z kelímkové oceli?, *Archeologické Rozhledy LXIV*, (2012) pp. 157–175.
 152. Hošek, J. - Košta, J. - Mařík, J.: Nálezy raně středověkých mečů v aglomeraci raně středověkého hradiště v Libici nad Cidlinou. *Sborník Národního muzea v Praze = Acta Musei nationalis Pragae. Series A, Historia Řada A/66/1-2*, (2012) pp. 71–87.
 153. Pleiner, R.: Středověké sídliště s kovárnami u Mutějovic, *Památky archeologické LX/2*, (1969) pp. 533–571.
 154. Pleiner, R.: K vývoji slovanské nožářské techniky v Čechách. *Archeologické rozhledy XXXI*, (1979) pp. 245 – 256.
 155. Pleiner, R.: Techniky kovářské výroby, in: Richter, M: *Hradištko u Davle*, Praha, (1982) pp. 268–300.
 156. Pleiner, R.: Die Technologie der Messerherstellung in der Frühmittelalterlichen Fürstenburg von Budeč, Böhmen, *Památky archeologické LXXXIV*, Praha, (1993) pp. 69–92.
 157. Raghavan, V. 2004: C-Fe-P (Carbon-Iron-Phosphorus), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 25 No. 6 pp 541–542.

-
158. Artinger, I.: Anyagszerkeztattan, Tankönyvkiadó, Budapest, (1982)
159. Cahoon, J. R. - Broughton, W. H. - Kutzak, A. R.: The determination of yield strength from hardness measurements. *Metallurgical Transactions* 2(7), (1971) pp. 1979-1983.
160. Slater, J. C.. "Atomic Radii in Crystals". *Journal of Chemical Physics* 41 (10):, (1964) pp. 3199-3205.
161. Hošek, H. Cleere, L. Mihok (eds.), *The Archaeometallurgy of Iron. Recent Developments in Archaeological and Scientific Research*, Prague: Institute of Archaeology ASCR, Prague, v.v.i., 263-272, Pl. XXXI-XXXII.
162. Á. Thiele, J. Hošek, J. Estimation of phosphorus content in archaeological iron objects by means of optical metallography and hardness measurements, *ActaPolytechnica Hungarica*. (in press)
163. Tisza, M.: *Physical Metallurgy for Engineers*, Materials Park, OH : ASM International, (2002)
164. Sereghy György - ifj. Sereghy György: *Iparművészet 1100 fokon*. TERC, H.n. 2002.
165. Halmányi, Sz.; Riedel, L. 1986: *Régi fegyverekről*, Budapest
166. Polák, M. 2008: *Damascenská ocel – středověký kompozit z pohledu současnosti*, *Jemná mechanika a optika* 9, 253-254.
167. Gadadhar Sahoo, R. Balasubramaniam. On Phase Distribution and Phase Transformations in Phosphoric Irons Studied by Metallography, *Metallurgical and Materials Transactions A* (2007), Vol 38(8), p. 1692-1697
168. International Standard ISO 148-2:2008(E).
169. International Standard ISO 6892-1:2009(E).
170. Saaty, T.L. 1980: *The Analytic Hierarchy Process*, New York: McGraw Hill International.
171. Žákovský, P.; Hošek, J.; Bárta, P.: Dussacks with broad blades and the probable method of their manufacturing, [in:] L. Marek (ed.), *Weapons Bring Peace? Warfare in Medieval and Early Modern Europe*, *Acta Universitatis Wratislaviensis: Studia archeologiczne*, Wrocław (megjelenés alatt).
172. Žákovský, P.; Hošek, J.; Sedláčková, L.: *Meče 11.-13. století z území Moravy*, *Archaeologia historica* 38. (megjelenés alatt).
173. Oakeshott, E. 2002: *Introduction to the Viking Sword*, [in:] I. Peirce, *Swords of the Viking age*, Woodbridge: The Boydell Press, 1-14.
174. Hampton, V.D. 2011: *Viking Age Arms and Armor Originating in the Frankish Kingdom*, *The Hilltop Review* 4 (2), 36-44.
175. Lang, J. 2009: A consideration of the methods of constructing iron swords blades in the pre-medieval period, [in:] *Archaeometallurgy in Europe 2007. Proceedings of the 2nd International Conference. Selected Papers*. Aquileia, 17-21 June 2007, Milano: Associazione Italiana di Metallurgia, 232-240.
176. Williams, A. 2009: A metallurgical study of some viking swords, *Gladius* 29, 121-184.
177. Biborski, M.; Stepiński, J.; Żabiński, G. 2011: *Badania metaloznawcze sześciu mieczy z Muzeum Pierwszych Piastów na Lednicy*, [in:] A.M. Wyrwa, P. Sankiewicz, P. Pudło (eds.), *Miecze średniowieczne z Ostrowa Lednickiego i Gieczu*, *Biblioteka Studiów Lednickich* 22, seria B1/3, Dziekanowice-Lednica: Muzeum Pierwszych Piastów na Lednicy, 81-120.
178. Thålin-Bergman, L.; Arrhenius, B. 2005: *Weapon Investigations. Helgö and the Swedish Hinterland. Excavations at Helgö XV*, Stockholm: Kungliga Vitterhets historie och antikvitets akademien.
179. Anteins, A. 1966: *Im Ostbaltikum gefundene Schwerter mit damaszierten Klingen*, *Waffen- und Kostümkunde. Zeitschrift für Waffen- und Kleidungsgeschichte* 8/2, 111-125.
180. Salin, É. 1957: *La Civilisation Mérovingienne d'après les sépultures, les textes et le laboratoire*, t. 3: *Les Techniques*, Paris: A. et J. Picard.
181. La Salvia, V. 1998: *Archaeometallurgy of Lombard Swords. From artifacts to a history of craftsmanship*, Florence: All'Insegna del Giglio.
182. Kucypera, P. 2009: *Problem zaniku stosowania technologii dziwerowania w produkcji wczesnośredniowiecznych główni mieczowych*, [in:] M. Bogacki, M. Fraz, Z. Pilarczyk (eds.), *Gospodarka ludów Morza Bałtyckiego, t. 1: Starożytność i średniowiecze*, *Mare Integrans. Studia nad dziejami wybrzeży Morza Bałtyckiego*, Toruń: Wydawnictwo Adam Marszałek, 245-255.
183. Černý, M.; Čechlovský, S. [n/d]: *Vybrané vlastnosti vrstvených ocelí* [megtekintve. 2014.09.30], <<http://www.noze-nuz.com/recenze/vlastnosti-damasku/vlastnosti-damasku.php>>.
184. Káldor M., Verő J.: *Fémtan*, Nemzeti Tankönyvkiadó, 1996
185. Kientzl I., Szócs G., Németh L., Árvay S.: *A damaszkuszi acélpengék titkai*, *Bányászati és Kohászati Lapok, Kohászat*, 2005/2, p. 13-16
186. Thiele, Á.; Hošek, J; Török, B; Dévényi, L.: *Revealing the surface pattern of medieval pattern-welded iron objects – etching tests conducted on reconstructed composites*, *Surface Engineering*, (in press)
-

-
187. Pósfai M., Arató B. 2000: Magnetotactic bacteria and their mineral inclusions from Hungarian freshwater sediments. — *Acta Geologica Hungarica* 43, 463–476.
188. Pósfai M., Cziner K., Márton E., Márton P., Buseck P.R., Frankel R.B., Bazylinski D.A. 2001: Crystal-size distribution and possible biogenic origin of Fe sulfides. — *European Journal of Mineralogy* 13, 691–703.
189. Pósfai M., Moskowitz B.M., Arató B., Schüler D., Flies C., Bazylinski D.A., Frankel R.B. 2006: Properties of intracellular magnetite crystals produced by *Desulphovibrio magneticus* strain RS-1. — *Earth and Planetary Science Letters* 349, 444–455.

FÜGGELÉK

I. Tábla



I.1. Biogén gyepvasérc lencse természetes feltáródása Somogyszobon a Kócsmóna-patakban



I.2. Áthalmozott Fe-, Mn- gumókból álló övzátonyok a petesalmi tóban



I.3. Az Aranyosi-patak által feltárt biogén gyepvasérc lencséből származó gyepvasérc darab Fe, Mn- gumókból álló makroszerkezete



I.4. Jelenkori áthalmozott és dúsított Fe, Mn- gumók a petesalmi tóban

II. Tábla



II.1. Limonit indikáció az Aranyos-patak partfalának szelvényében



II.2. Kemény, mészkiválósos limonit padon átbukó Fajsz-patak



II.3. Limonit konkrécio az Aranyos-patak partfalának szelvényében



II.4. Talajosodást kísérő mészkiválások az Aranyos-patak partfalának szelvényében

III. Tábla



III.1. Rekonsturált fajszi típusú bucakemencék a műhelygödör oldalfalában.
IV. Óskohász Tábor, 2012, Somogyfajsz.



III.2. Salakcsapolás



III.3. A vasbuca tömörítése

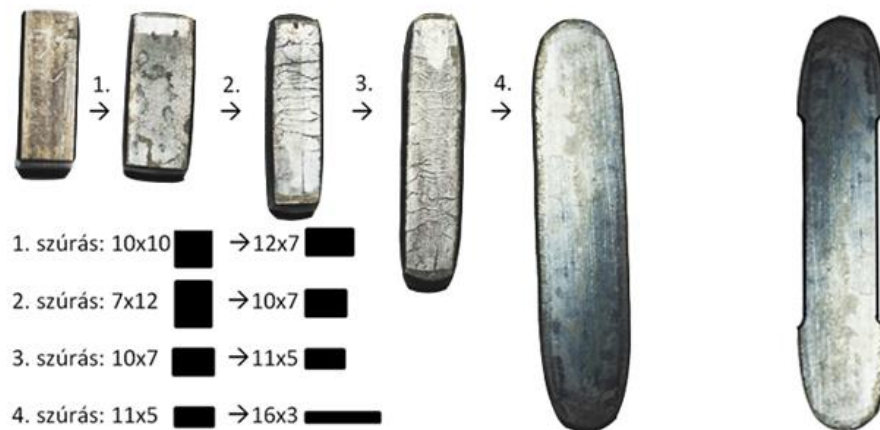
IV. Tábla



IV.1. Damaszkolt próbatest kovácsolása rugóskalapáccsal



IV.2. A meleghengermű képe



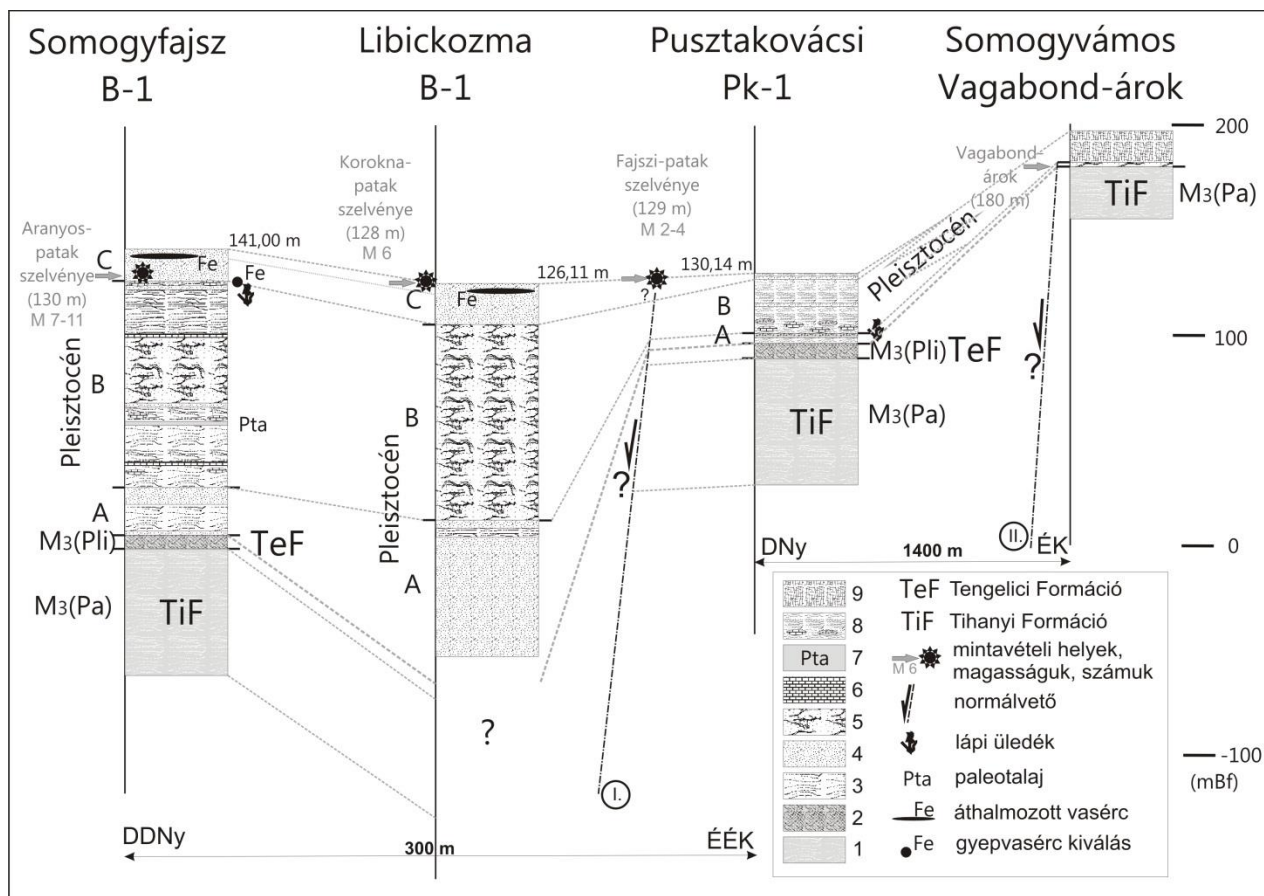
IV.3. A kettétört Charpy-próbatest felek meleghengeresének lépései az egyes szűrésok előtti és utáni keresztmetszetek feltüntetésével (mm-ben) és a kiforgácsolt szakítópróbatest



IV.4. A Charpy-kalapács

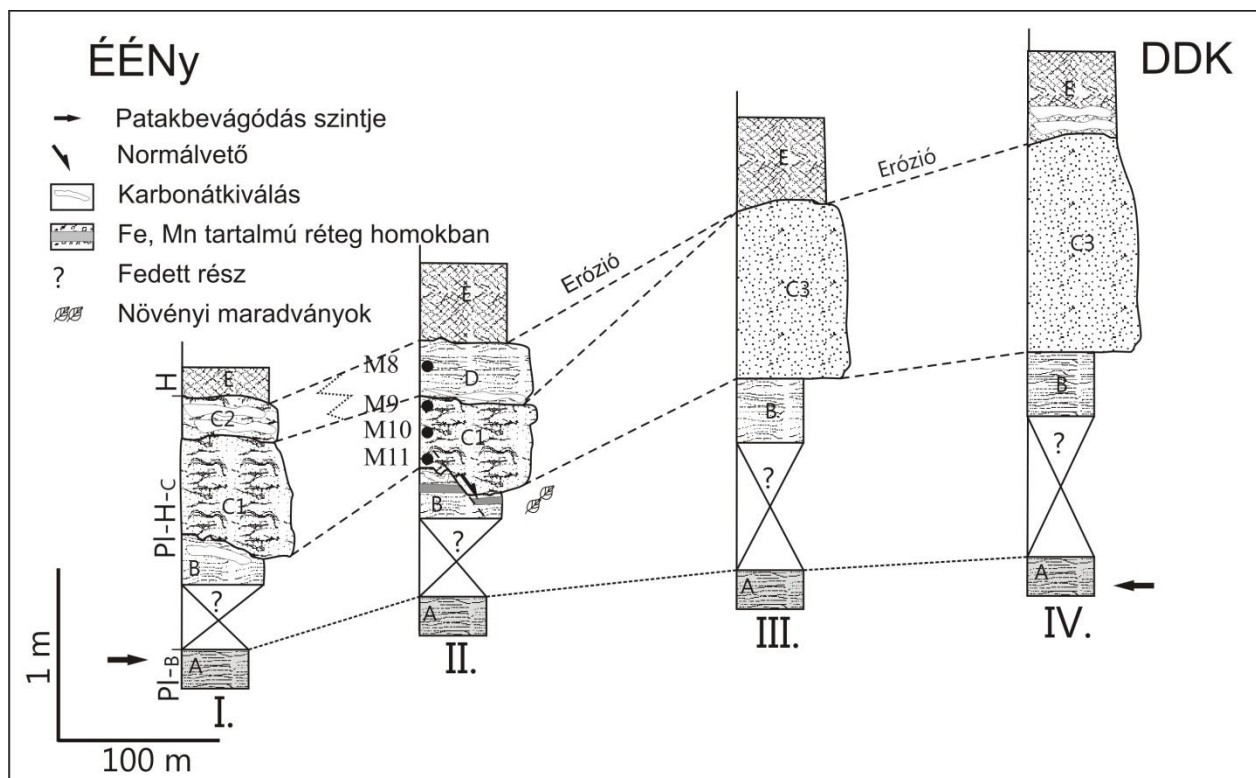


IV.5. Lapos szakítópróbatest a kereszfejekbe fogva, szakadás után



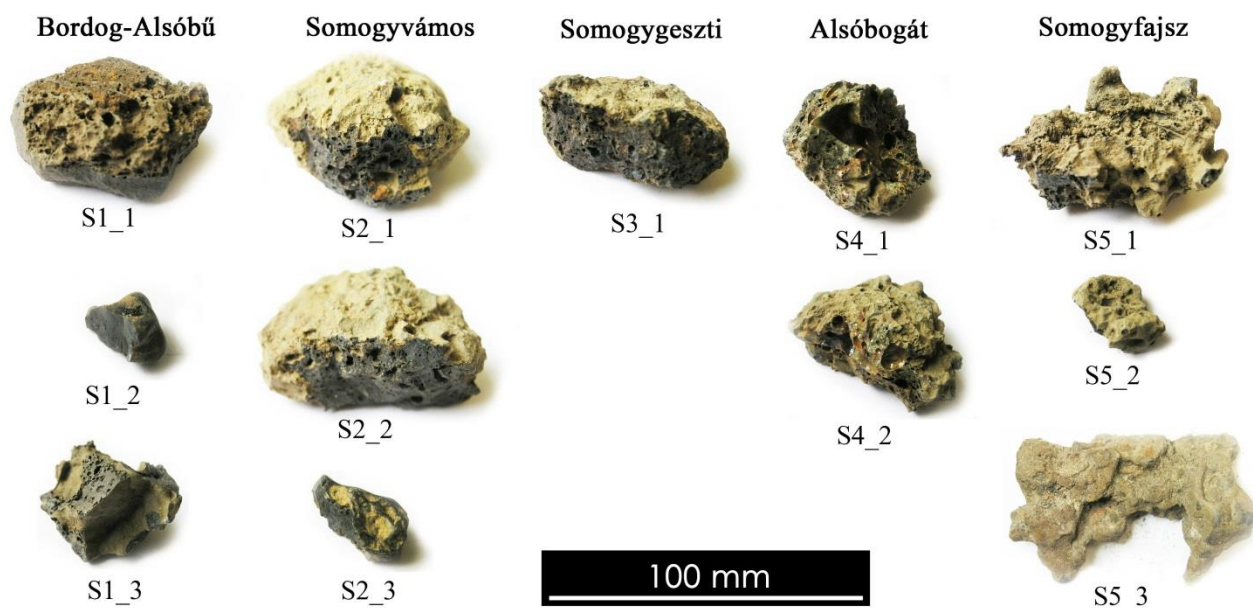
1. ábra: Belső-Somogy K-i részének késő-miocén és pleisztocén rétegsorai fúrások alapján.

A – idősebb pleisztocén folyóvízi üledék, B – fiatalabb pleisztocén alluviális homokos, agyagos képződmény, C – felső-pleisztocén és idősebb holocén, gyevasérc kiválásokat tartalmazó homokos, agyagos folyóvízi ártéri, mocsári képződmények és fiatalabb holocén, áthalmazott rétegek 1 – agyag, aleuritos agyag, homokos agyag késő-miocén (pannóniai) faunával 2 – vas és mangán dús vörösgyag (Tengelici Formáció), 3 – agyag, 4 – homok, 5 – agyagos homok, kőzetlisztes agyag, 6 – mészkiválás, 7 – paleotalaj, 8 – aleurit, finom homokos aleurit mészkiválásokkal és áthalmazott meszes gumókkal, 9 – lösz, finomhomokos lösz, M₃(Pa) – késő-miocén (pannóniai) képződmények, M₃(Pli) – késő-miocén (pliocén) képződmények, Plei₁ – kora-pleisztocén folyóvízi képződmények, Plei₂ – késő-pleisztocén-holocén folyóvízi, ártéri és szárazföldi képződmények, I. – Fajsz-patak és Korokna-patak mederirányának megfelelő követő szerkezeti vonal, II. – Somogyvár-Ostropán-Kaposújlak vonal, (mBf) – Balti-tenger feletti magasság méterben.



2. ábra: Az Aranyos-patak bevágása által feltárt, gyepvasércet tartalmazó rétegsor szelvénye és korrelációja Libickozmánál.

Pl-B – felső-pleisztocén alluvium, Pl-H-C – felső-pleisztocén – holocén gyepvasércet tartalmazó agyagos homok, H – holocén rétegek A – Sötétszürke aleuritós agyag, B – Finomhomokos agyag, agyagos finomhomok, C1 – Limonitos gumókat tartalmazó vörösbarna, barnásfekete homokos biogén gyepvasérc lencsét tartalmazó réteg, a tetején szürke agyagban feldúsuló 2-3 mm-es limonitgumókkal, C2 – Homokos agyag, agyagos homok karbonát kiválással, C3 – Sárga, limonit indikációs homok, D – Szürke, vörös barna, barnás fekete, vörös és fekete foltos, alul limonit gumós agyagos aleurit, E – Humuszos homok, homokos, humuszos agyag, M 8-11 – Mintavételi helyek.



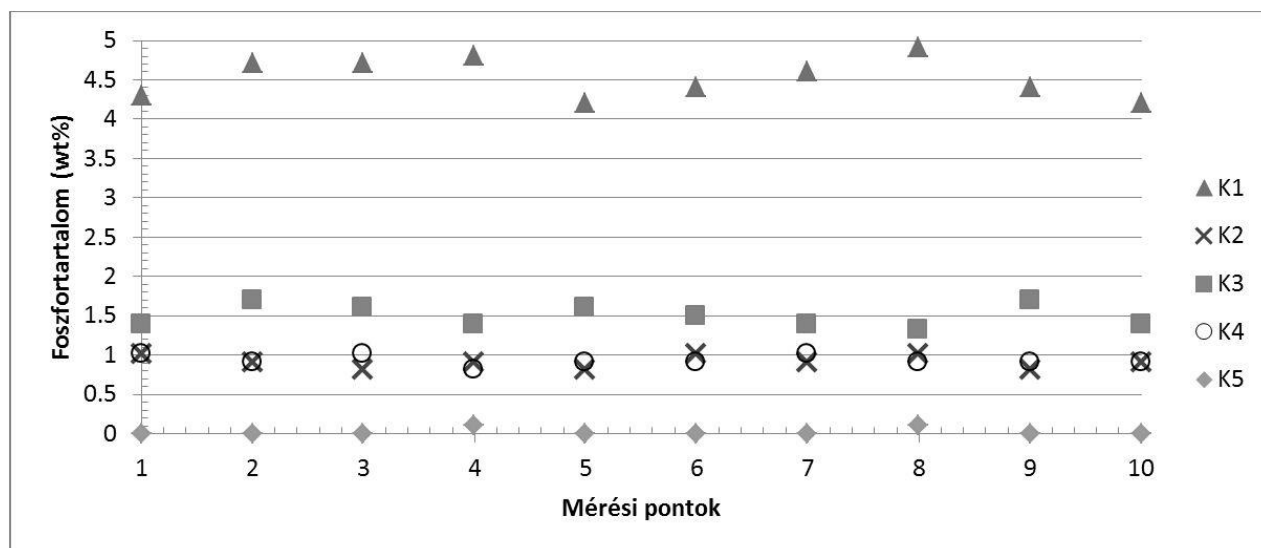
3. ábra: Régészeti folyósalakminták.



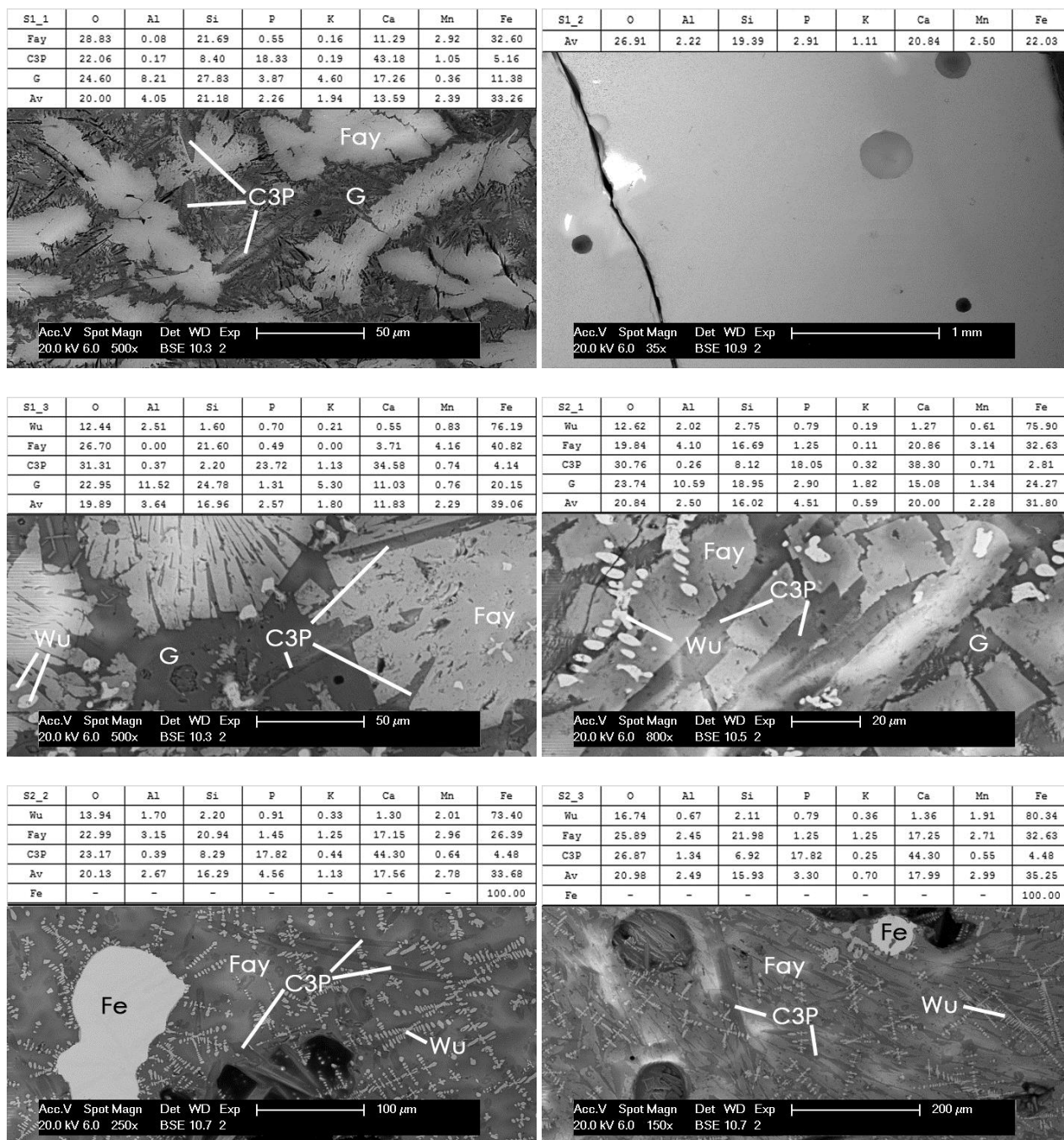
4. ábra: Kísérleti folyósalakminták.



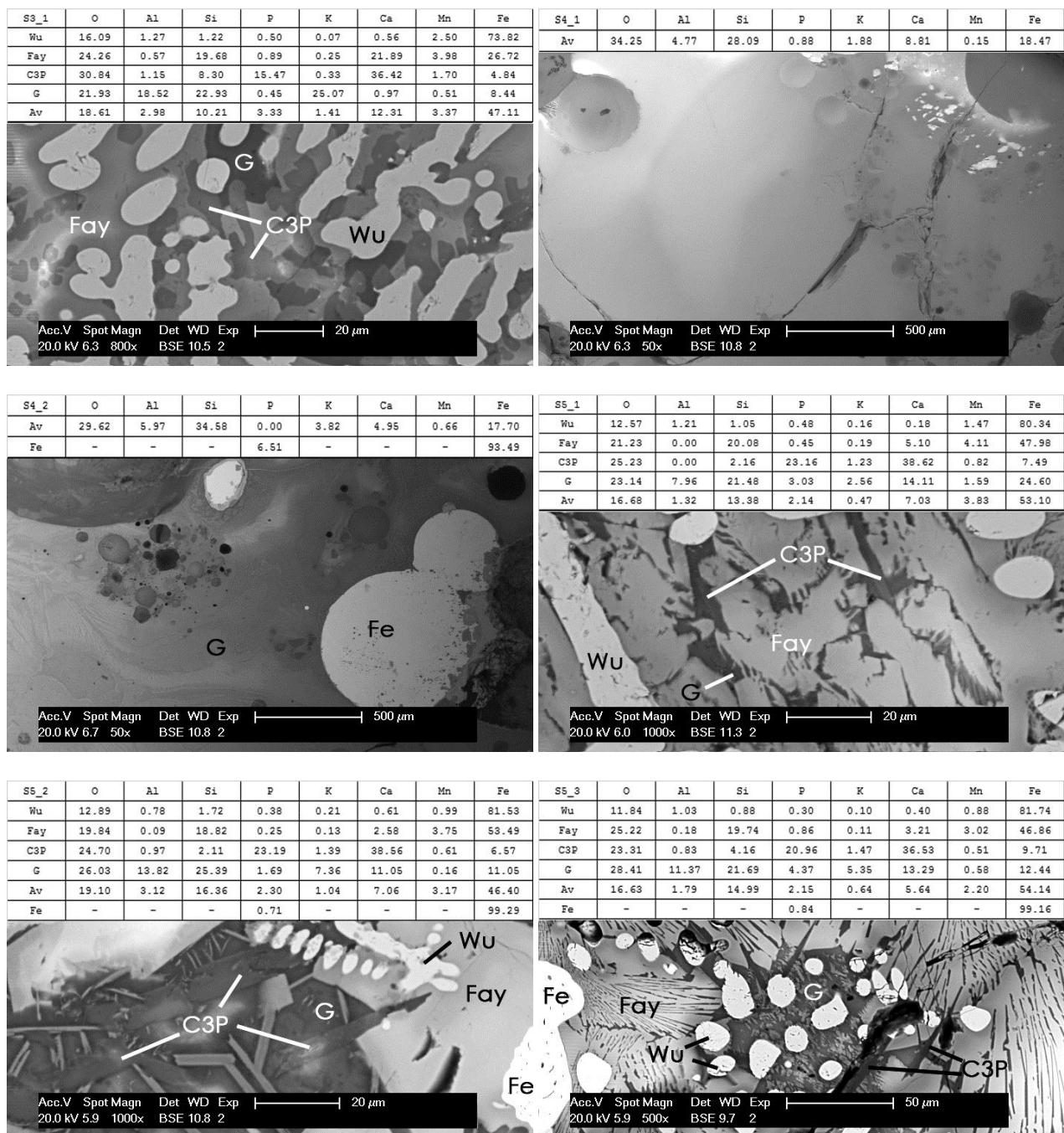
5. ábra: Kísérleti vasbuca és bucavas rudak.



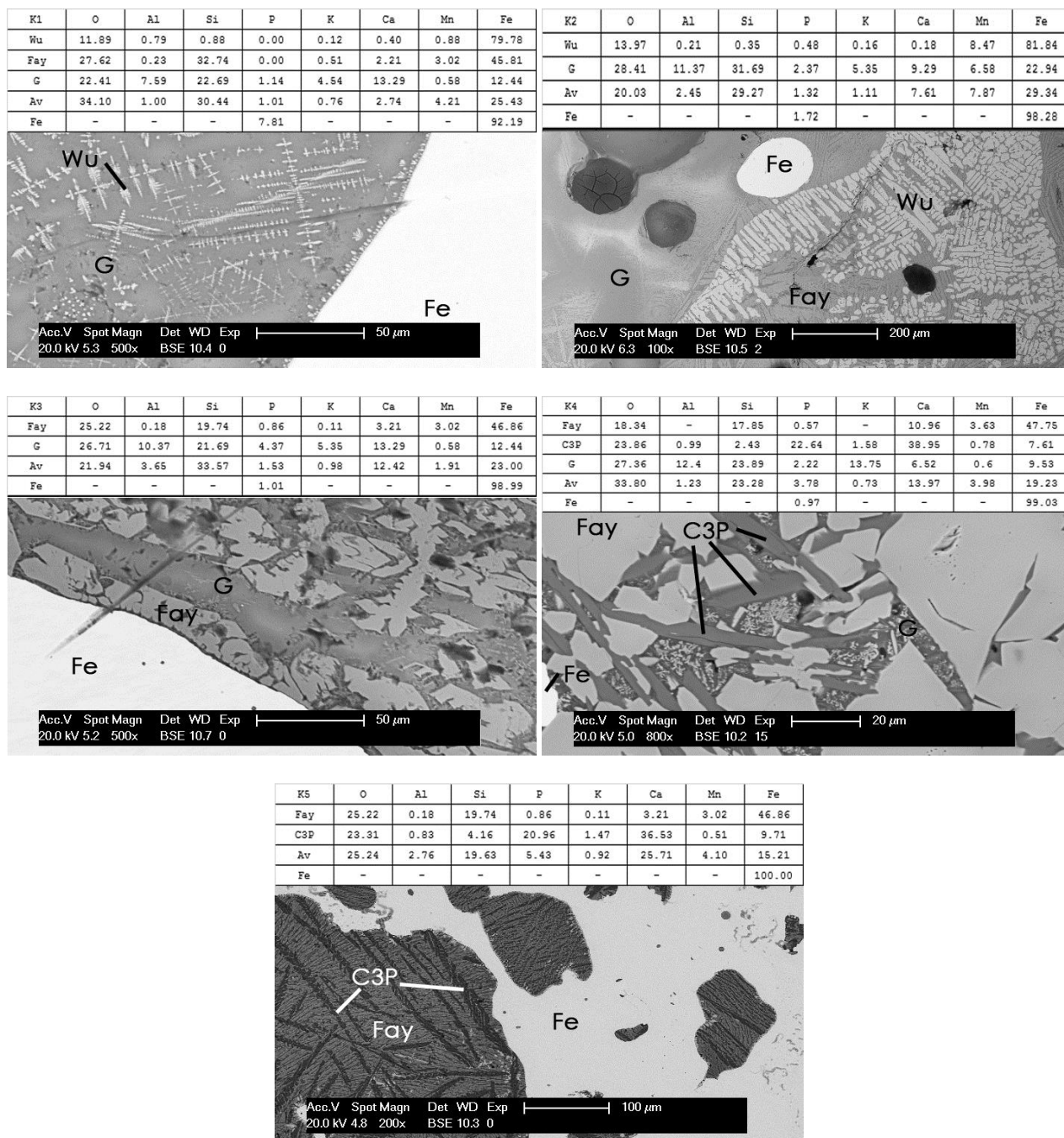
6. ábra: P-XRF mérési eredmények a kísérleti vasbucán és bucavas rudakon.



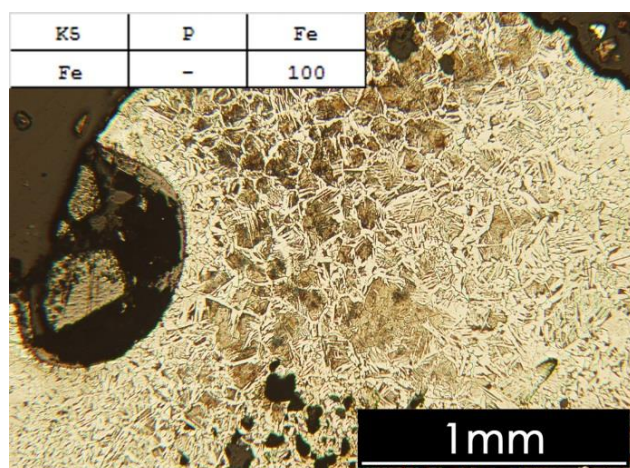
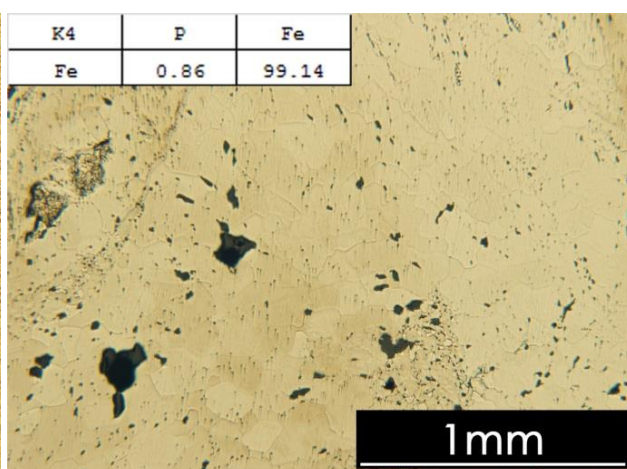
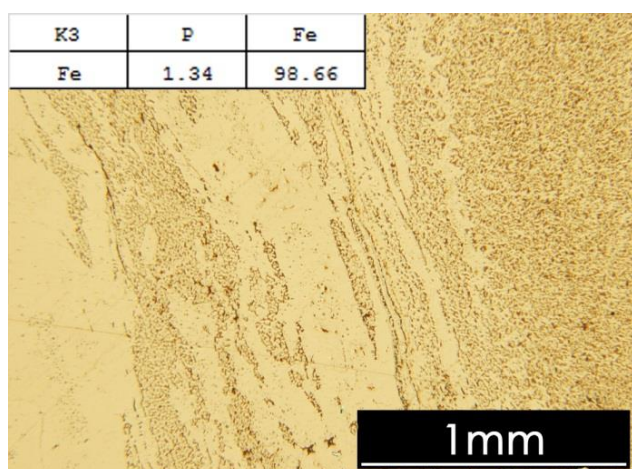
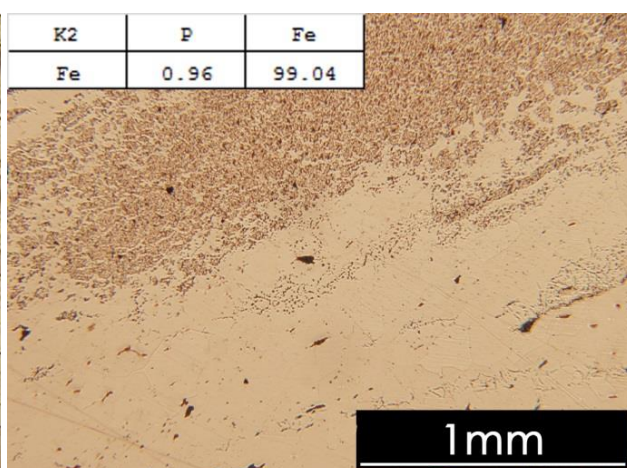
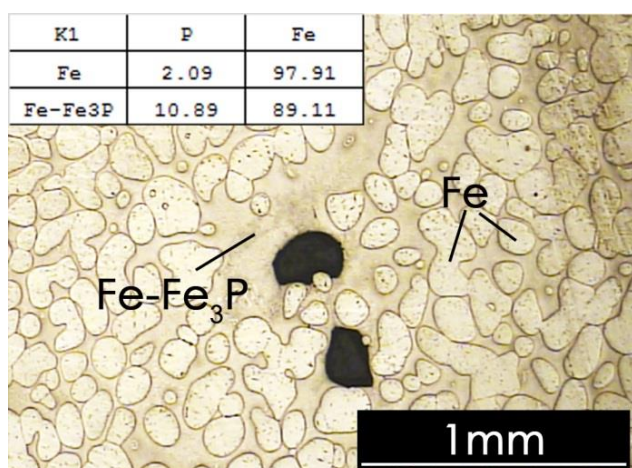
7. ábra: A bodrog-alsóbüi és a somogyvámosi salakminták szövetszerkezete és SEM-EDS mérési eredményeik (ld. még függelék 3. ábra).



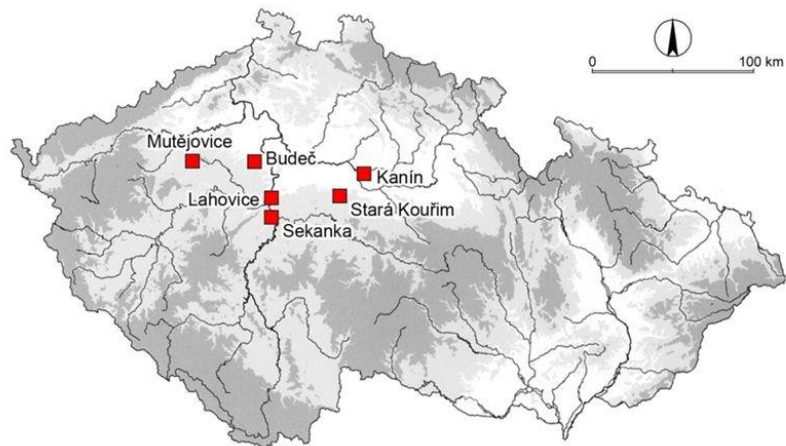
8. ábra: A somogyeszi, az alsóbogáti és a somogyfajszai salakminták szövetszerkezete és SEM-EDS mérési eredményeik (ld. még függelék 3. ábra).



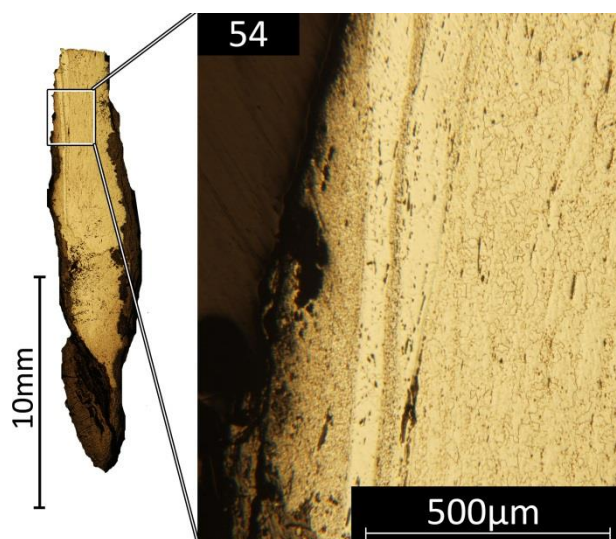
9. ábra: A kísérleti salakminták szövetszerkezete és SEM-EDS mérési eredményeik (ld. még függelék 4. ábra).



10. ábra: A kísérleti vasbuca és bucavas rudak szövetszerkezete és SEM-EDS mérési eredményeik (ld. még függelék 5. ábra).

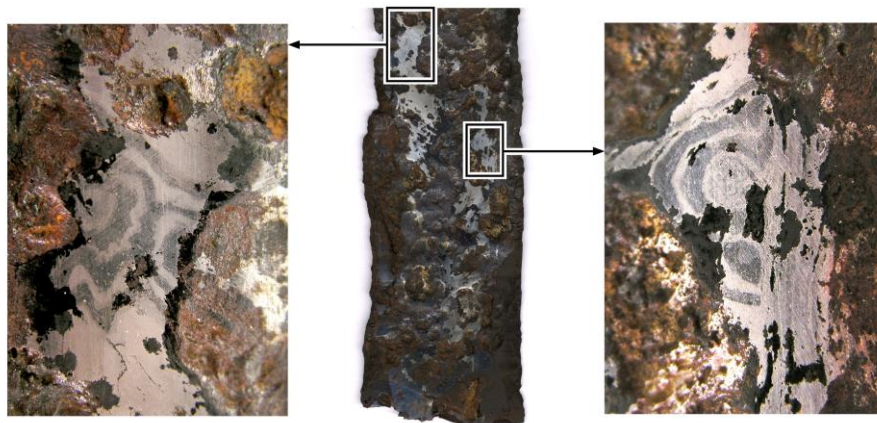


11. ábra: A vizsgált kardok és kések lelőhelyei Csehországban.

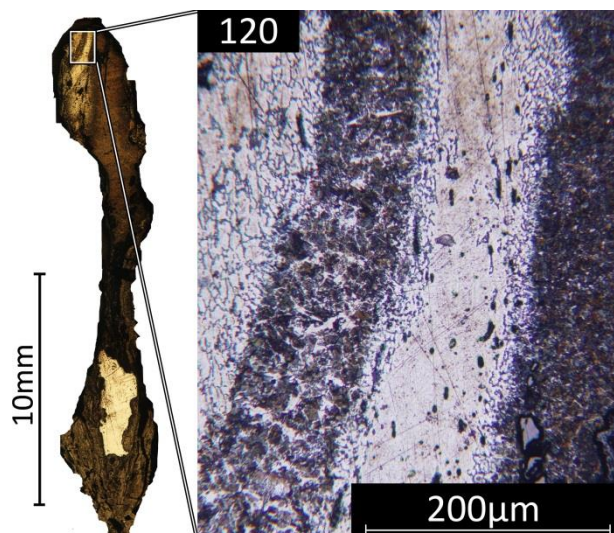


12. ábra: Az 54-es számú kard makrofotója és a vizsgált terület mikroszkópi képe.

Az 54-es számú kard egy 10. századra datálható sírból került elő, amelyet a Kanín közelében található temetkezési helyen tártak fel. A kard lágyvas magjára damaszkolt féंबरakást kovácsoltak, amelyben lágyvas+foszforvas anyagpárosítást használtak. A damaszkolt féंबरakásban a lágyvas rétegek ferrit-perlites, a foszforvas rétegek pedig durvaszemcsés ferrites szövetszerkezetűek. Az él az előrehaladott korrózió miatt nem vizsgálható. A kard nem edzhető vasötvözetekből készült, így ha volt is valamilyen hőkezelés, arra a szövetszerkezet nem utal.

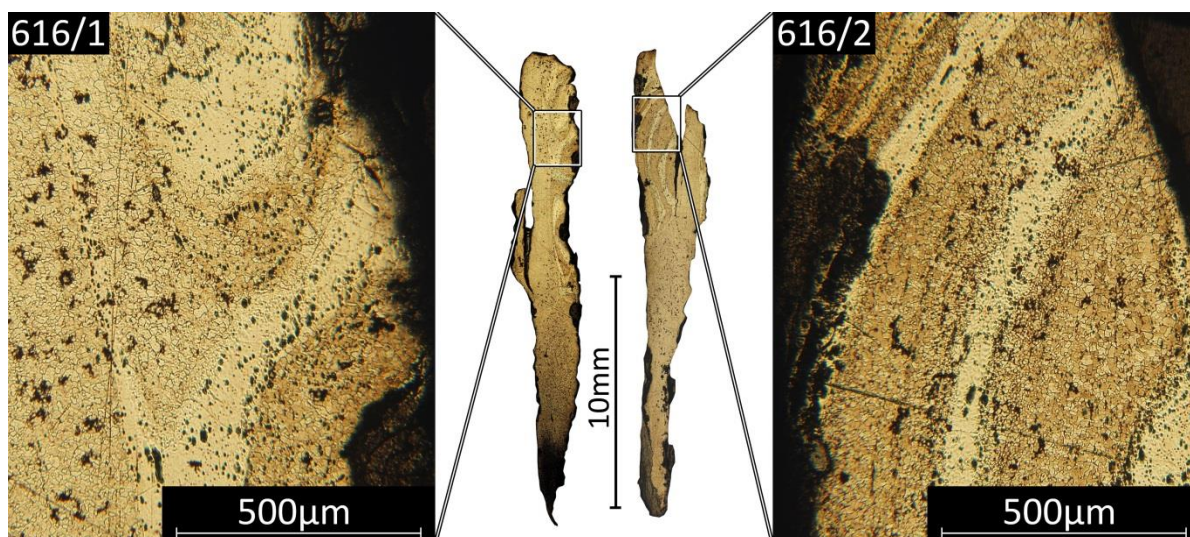


13. ábra: Az 54-es számú kard pengéjének damaszkolt féंबरakással díszített lapjának mintázata Oberhoffer marószerral való maratás után (sztereomikroszkópos felvételek) [140 alapján, módosítva].



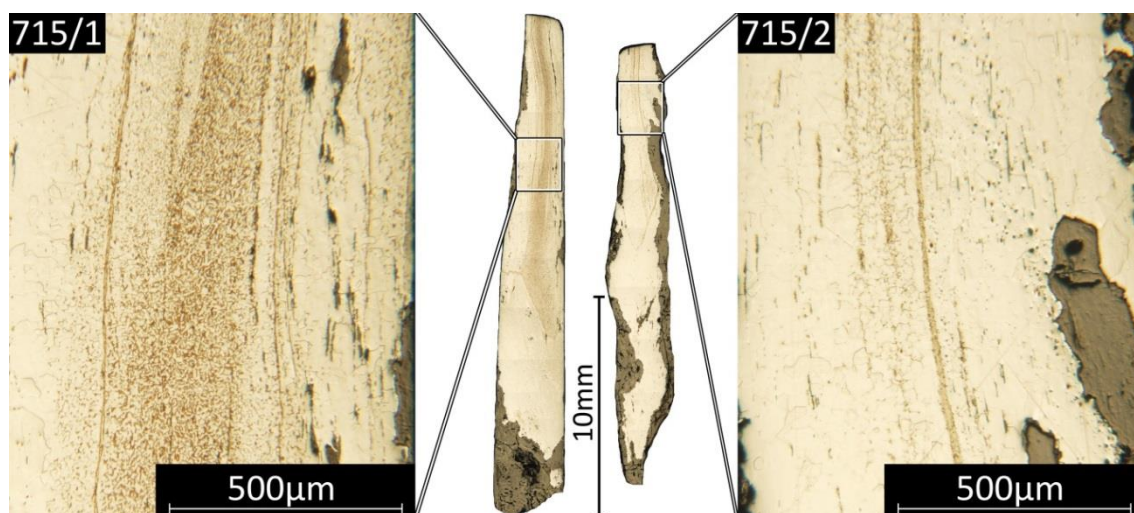
14. ábra: A 120-as számú kard makrofotója és a vizsgált terület mikroszkópi képe.

A 120-as számú kard egy a 9. század első vagy második harmadára keltezhető férfisírból került elő Stará Kouřim régi szláv erődje közeléből. A jó minőségű, kétélű, szokatlanul rövid kardpenge élét két oldalról acélból kovácsolták a maghoz. A kard magja acélból és lágyvasból készült, amelybe acél+foszforvas anyagpárosítással csavart damaszk paneleket kovácsoltak mindkét oldalról, amelyekben az acél rétegek egyike tisztán perlites, a másik widmanstätten-ferrites szövetszerkezetű. A foszforvas rétegek egyike durvaszemcsés ferrites, a másik részben durvaszemcsés ferrites, részben pedig finomszemcsés ferrit-perlites sávokból áll. A szövetelemek alapján a kardpenge normalizált (levegőn hűlt), nem edzett.



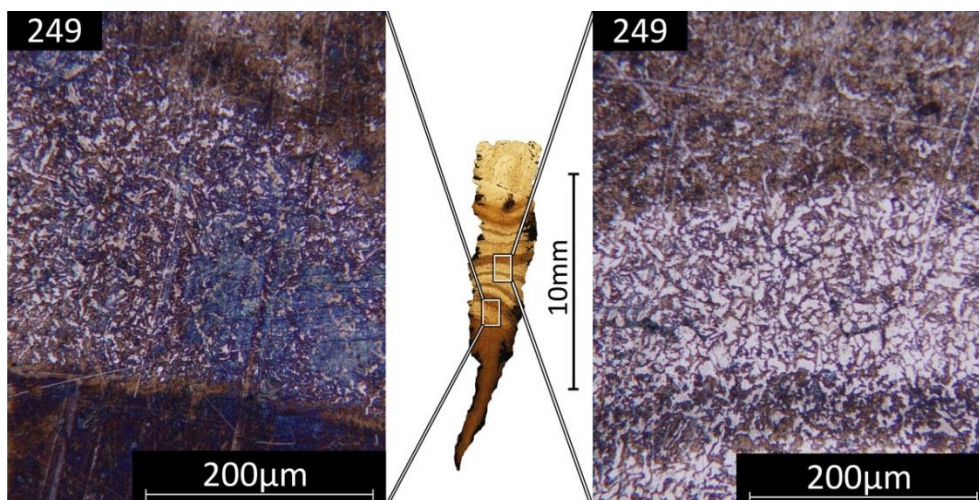
15. ábra: Az 54-es számú kard makrofotója és a vizsgált területek mikroszkópi képe.

A 616-os számú kard egy 5. századi gazdag fejedelmi sírból származik amelyet Bešeňov (Szlovákia) közelében tártak fel. A kard markolata hiányzik. A karból két keresztmetszeti mintát vettünk, amelyek metallográfiai vizsgálatával megállapítottuk, hogy az élt lágyvasból kovácsolták a maghoz, illetve, hogy a kard lágyvas magjára az egyik oldalon damaszkolt panelt kovácsoltak, amelyben lágyvas+foszforvas anyagpárosítást használtak, csavart mintázattal. A damaszkolt panelben a lágyvas rétegek finomszemcsés, kevés perlitet tartalmazó ferrit-perlites, a foszforvas rétegek pedig durvaszemcsés ferrites szövetszerkezetűek. A kard nem edzhető vasötvözetekből készült, így ha volt is valamilyen hőkezelés, arra a szövetszerkezet nem utal.



16. ábra: A 715-ös számú kard makrofotója és a vizsgált területek mikroszkópi képe.

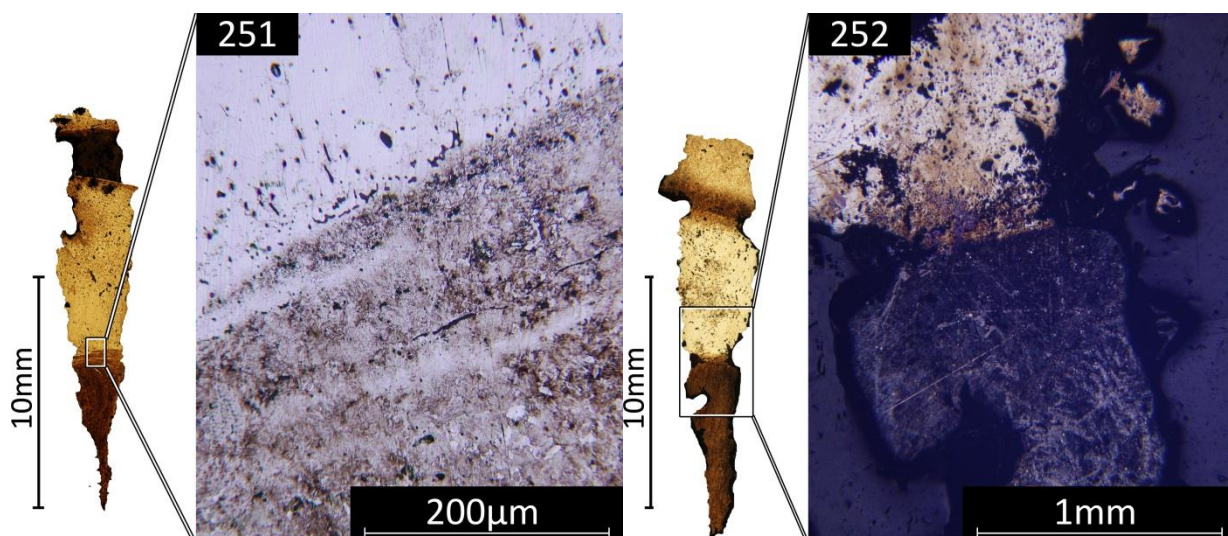
A 715-ös számú kard Mikulčice-ből, a Nagy Morva Birodalom egyik legfontosabb erődjéből való. A 9. század első felére datált 715-ös számú sírból emelték ki. A kadból két keresztmetszeti mintát vettünk. A kard legnagyobb részben lágyvasból készült, az él is lágyvas, a mag teljes keresztmetszetében damaszkolt, lágyvas+foszforvas anyagpárosítással készült. A mintázat nem volt beazonosítható. A lágyvas rétegek finomszemcsés ferrit-perlites, a foszforvas rétegek pedig durvaszemcsés ferrites szövetszerkezetűek. A kard nem edzhető vasötvözetekből készült, így ha volt is valamilyen hőkezelés, arra a szövetszerkezet nem utal.



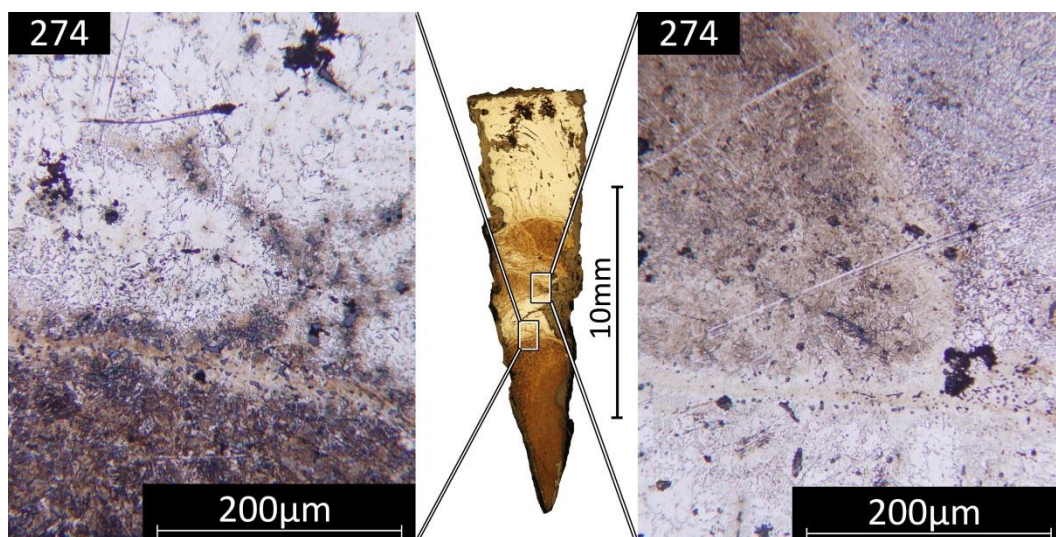
17. ábra: A 249-es számú kés makrofotója és a vizsgált területek mikroszkópi képei.

A 249, 251 és 252 számú kések Sekanka - Hradištko u Davle mellett egy kereskedő település régészeti feltárásakor kerültek elő. A települést valószínűleg a 13. század második negyedében alapították, 1278-ban kifosztották és lerombolták. A település régészeti feltárása nyomán vasiparhoz, főleg kovácsoláshoz köthető leletanyag került elő, sok kovácssalak és számos, valószínűleg helyben kovácsolt vastárgy került napvilágra. Összesen 59 vastárgyat gyűjtöttek be metallográfiai vizsgálatra, ezek közül 33 kés volt. A késeknek kb. fele luxuskés volt, amelyek foszforvas felhasználásával díszítő kovácshegesztéssel készültek.

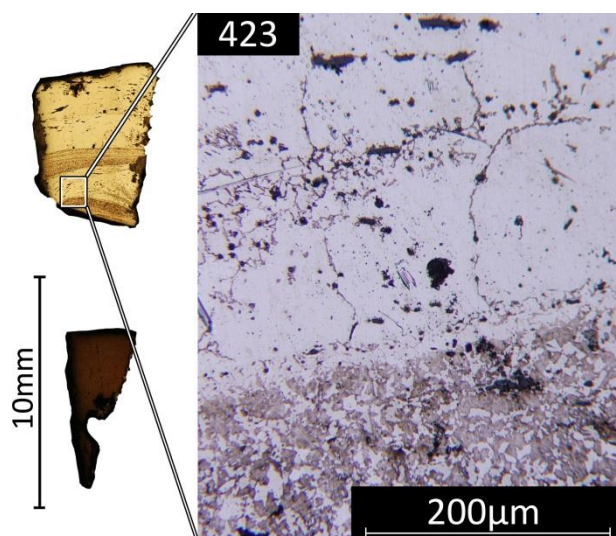
A megtalált nagyszámú díszített kés (fogazott vagy egyszerű lapolt díszítő kovácshegesztés) miatt feltételezhető, hogy ezeknek a luxuskéseknek az előállítását a településhez köthető. A 249-es kés tipikus damaszkolt kés. A kés élét acélból, fokát pedig lágyvasból kovácshegesztették hozzá a 16 rétegű damaszkolt maghoz, amely acél+foszforvas anyagpárosítással készült. A kést hőkezelték, az él megeresztett martenzites, a magot alkotó acél rétegek az éltől távolodva megeresztett matenzites, bainites és widmanstätten-ferrites szövetszerkezetűek. Ez a szövetszerkezet arra utal, hogy csak az él gyors hűtését végezték el, a kés többi része hővezetéssel hűlt. Hasonló hőkezeléssel létrehozott „szövetszerkezet gradiens” figyelhető meg a 274-es és a 423-as számú kések esetében is. A foszforvas minden rétegben ferrit-perlites szövetszerkezetű, ebben hasonlóságot mutat a 120-as számú kard 2. foszforvas rétegéhez, amely azonban csak ferrit-perlites sávokat tartalmazott.



18. ábra: A 251 és 252-es számú kések makrofotója és a vizsgált terület mikroszkópi képe. A 251 és 252 számú kések esetében a penge hossza mentén egy foszforvas réteget kovácsoltak be. Mindkét kés éle acélból, foka pedig lágyvasból készült, azonban a 251-es számú kés éle nem edzett, viszont a 252-es számúé igen. 252-es számú kés metallográfiai csiszolatán a lágyvas fok belső oldalán egy nagyobb karbon tartalmú sáv figyelhető meg. A foszforvas réteg mindkét esetben tisztán ferrites, durvaszemcsés szövetszerkezetű. A 251 és 252 számú kések felépítésükben hasonlítanak a 667-es számú késhez.

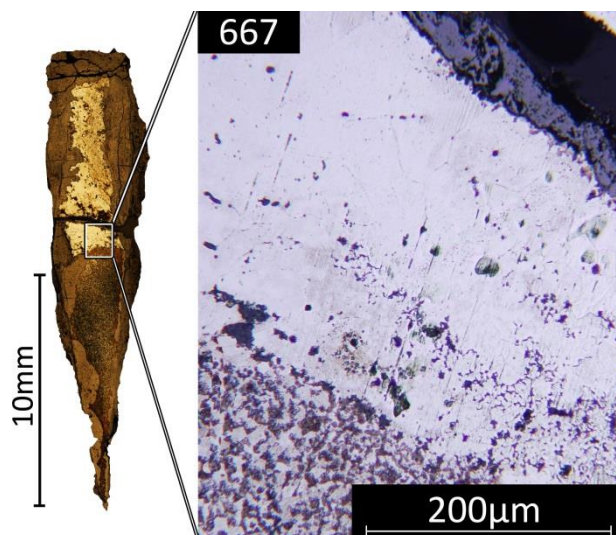


19. ábra: A 274-es számú kés makrofotója és a vizsgált területek mikroszkópi képei. A 274-es kést Lahovice közeléből, egy településtől távol található nyílt terepen lévő 9. század közepétől a 11. századig használt temetkezési helyen, a 10. század első felére datált 274-es számú sírban találták. Erről a régészeti lelőhelyről számos vastárgyat, köztük 4 kést választott ki Radomír Pleiner, cseh régész, archeometallurgus metallográfiai vizsgálatra. A kés magja 5 rétegű csavart damaszk, amely acél és foszforvas anyagpárosítással készült. A kés éle acél, foka pedig meglepő módon szintén foszforvas. A kést hőkezelték, éle edzett, megeresztett martenzites szövetszerkezetű, damaszkolt magjában az acél rétegek megeresztett martenzites és bainites szövetszerkezetűek. A damaszkolt magban lévő két foszforvas réteg volt azonosítható, amely közül az egyik durvaszemcsés ferrites, a másik foszforvas réteg pedig finomszemcsés ferrit-perlites szövetszerkezetű volt.



20. ábra: A 423-as számú kés makrofotója és a vizsgált terület mikroszkópi képe. Mutějovice mellett egy települést (10-13. század) és benne két falusi kovácműhelyt tártak fel. Az egyik kovácműhelyt a 13. század első, a másikat a második felében használhatták. 12 vastárgy metallográfiai vizsgálata alapján feltételezhető, hogy a műhelyekben olyan kovácsok dolgoztak, akik mindenféle vaseszközt készítettek, nemcsak késeket. A 423-as számú kiváló minőségű kés bizonyítja, hogy egy kis faluban is feltűnhetnek olyan kések, amelyek előállítását a korabeli csúcstechnológiával történt. A kés valószínűleg nem helyben készült, hanem egy olyan kovácműhelyben, ahol speciális luxuskéseket kovácsoltak. A kés datálása bizonytalan (12-13. század).

A kés élét acélból, fokát lágyvasból kovácsolták az acél+foszforvas anyagpárosítással készült, csavart mintázatú damaszkolt maghoz. A metallográfiai csiszolathoz kivágott mintán a mag egy része korrózió miatt hiányzik. Az él edzett, martenzites szövetszerkezetű, a foszforvas rétegekben a foszforvas durvaszemcsés ferrites, az magban lévő acél rétegek ferrit-perlites szövetszerkezetűek.



21. ábra: A 667-es számú kés makrofotója és a vizsgált terület mikroszkópi képe. A 8-9. század fordulóján alapított Budeč a 10-11 században fontos erődítmény volt. A 10. század közepe táján elvesztette katonai jelentőségét, azonban megőrizte gazdasági szerepét. Budeč régészeti feltárása során nagyon sok vastárgy került el. Pleiner ezek közül 21-et választott ki metallográfiai vizsgálatra, amiből egy kivétellel mind kés volt. A vizsgálati eredmények alapján ezek a kések igazi mesterművek voltak. A legkiválóbb minőségű kések a 10 és a 11. századra keltezhetőek. Ezek egyikét, a 667-es számú kést, az erődítmény középső részén, az őrtorony közelében találták.

A 667-es számú kés felépítését tekintve hasonló a 251-es és 252-es számú késekhez, a penge hossza mentén egy foszforvas réteget kovácsoltak be. A kés élét acélból, fokát pedig lágyvasból kovácsolták a középső foszforvas réteghez. A kés éle edzett. A foszforvas réteg tisztán ferrites, durvaszemcsés szövetszerkezetű.