

STUDIUL OBIECTELOR ARHEOLOGICE METALICE CU AJUTORUL ANALIZEI METALOGRAFICE ÎN SCOPUL STABILIRII TEHNOLOGIILOR DE PRELUCRARE

de ARIANA STĂNESCU

CONSIDERAȚII PRELIMINARE. Materialele metalice, unul din principalii factori materiali ai progresului și civilizației - obținute și utilizate de-a lungul vremurilor pe baza unor cunoștințe empirice - pot aduce prin studierea lor argumente pentru stabilirea unor criterii de definire a gradului de dezvoltare a tehnicii.

Starea metalică a materiei este constituită fie din atomi metalici de același fel, fie asociați în diferite moduri cu alte feluri de atomi în agregate mari, cu proprietăți specifice stării metalice, formând stări specifice noi, cu proprietăți determinate. Acestea constituie fazele solide, adică părți structurale omogene dintr-un sistem material.

Deoarece metalele pure, fiind alcătuite dintr-o singură specie de atomi, au proprietăți de plasticitate ridicată și din acest motiv sînt mai moi și mai puțin rezistente, din cele mai vechi timpuri s-au elaborat amestecuri de metale. Acestea au proprietăți de duritate și rezistență superioară metalelor de bază, deoarece prezența unor atomi străini produce perturbări în rețeaua cristalină.

Uneori, amestecurile aveau motive estetice, cum ar fi adausul de zinc ce dădea metalului, după lustruire, un ton mai auriu. În antichitate zincul nu se cunoștea ca metal, dar metalurgii știau că topirea minereului de cupru cu cel de zinc (calamina) dădea un aliaj asemănător cu bronzul, foarte utilizat de romani la monezi.

Aliajul este un amestec de metale, obținut în principiu prin topire; există produse metalice obținute din pulberi sub acțiunea presiunii și temperaturii, fără topire. La scara microscopică, el este un material metalic omogen, dar microscopic este eterogen, fiind alcătuit din mai multe cristale sau faze, grupate în funcție de natura forțelor de legătură interatomice. Aliajul este caracterizat în primul rînd prin compoziția chimică. Elementele componente se pot însă asocia în diferite moduri, formînd stări specifice noi și cu proprietăți determinate, care constituie fazele solide din care este format aliajul.

Fazele se pot găsi singure sau asociate, și pot prezenta mărimi, forme și distribuții diferite, aceste repartizări constituind structura microscopică a aliajului. La scară atomică, orice aliaj este eterogen; aspectele specifice de structură ale aliajelor, fie că este vorba de faze unice sau de asociații determinate, se numesc constituenți metalografici.

Metalografia este una din metodele metalurgiei moderne pentru definirea stărilor de agregare multicristalină a unei faze sau a unui amestec de faze.

În agregatele policristaline, cristalele au orientări diferite de-a lungul oricărei direcții, iar repartitia orientărilor diferite este statistic uniformă. Dar, în multe cazuri determinate de deformări plastice, orientările grăunților se grupează în jurul unor valori medii ce devine orientare preferată, numită textură sau fibraj cristalin. Analiza structurală este deci singura care poate da indicații cu privire la intervențiile mecanice suferite de material, care nu afectează proprietățile chimice detectabile analitic.

În structură mai poate apărea ceea ce se numește neomogenitatea de solidificare, fenomen ce nu poate fi corect interpretat fără elementele furnizate de metalurgia fizică.

Neomogenitatea de solidificare este caracteristică pentru soluțiile solide în stare brută de turnare, fiind o consecință a unor stări în afară de echilibru. Aceasta pentru că vitezele de răcire a materialului metalic nu sînt niciodată atât de mici, încît să permită realizarea completă a condițiilor de echilibru. Solidificarea se termină fără a se fi realizat difuziunea, ceea ce are drept urmare faptul că grăunții aliajului sînt alcătuiți din straturi suprapuse de compoziție chimică diferită. Aceste diferențe de compoziție nu pot fi detectate prin analiză chimică, deoarece neomogenitatea se extinde la scara fiecărui grăunte.

Prin metodele chimice și fizico-chimice nedistructive obișnuite se obțin rezultate ce se referă de obicei la stratul superficial al piesei. Datorită prezenței nelipsitelor alterații superficiale și neomogenităților de solidificare rezultatele sînt puțin generalizabile și de redusă utilitate. Pentru interpretarea și sistematizarea datelor privind compoziția, structura, proprietățile metalelor și aliajelor, este utilă cunoașterea metalurgiei fizice, care furnizează elemente pentru urmărirea legilor de modificare a acestor date, sub acțiune termică, mecanică sau chimică.

CAP. I. - ANALIZA METALOGRAFICĂ, INSTRUMENT DE LUCRU.

1. - Analiza macroscopică. Cercetarea structurii pînă la mărimi de 30 ; 1 permite evaluarea structurii piesei în ansamblu:

- suprafețele formate prin solidificare;
- aspectul specific al suprafețelor de rupere (dacă este cazul);
- suprafețele obținute după netezire și atac chimic - evidențiază eterogeneitățile chimice, cristaline sau mecanice;
- amprenta Baumann, probă prin care se evidențiază prezența și repartitia fosforului și sulfului.

2. - Analiza microscopică. Cercetarea structurii cu ajutorul microscopului dă indicații pentru stabilirea relațiilor între aspectele structurale, istoria materialului și proprietăți.

Întrucît materialele metalice sînt corpuri opace și nu pot fi cercetate prin transparență, structura lor se studiază prin procedeul metalografic, în lumină reflectată, suprafața probei destinate analizei fiind plană și lustruită oglindă.

Tehnica de iluminare. Fasciculul incident de lumină poate cădea

normal pe suprafața de cercetat și atunci câmpul probei apare luminos, iar adnciturile întunecate - aspect similar celui observat cu ochiul liber, dacă acesta ar putea percepe detaliile puse în evidență de microscop. Tehnica poartă denumirea de iluminare în câmp deschis (câmp luminos), câmp micșorat.

Fasciculul incident poate cădea înclinat pe suprafața de cercetat, în acest caz adnciturile apărând luminoase, evidențiind astfel denivelările. Tehnica poartă denumirea de iluminare în câmp închis (câmp întunecos).

Observarea structurilor la microscop se poate face prin tehnici speciale, ce au ca scop realizarea unei diferențieri cât mai pronunțate a elementelor observate. Practic, aceasta se poate realiza fie măriră puterea separatoare, fie măriră contrastul imaginii.

În microscopia optică puterea separatoare este însă limitată de condițiile efective de lucru: lungimea de undă a sursei luminoase, indicele de refracție și unghiul sub care se vede din obiect, calitățile obiectivului.

Modalități noi de a obține măriră contrastului se realizează prin microscopia în lumină polarizată sau printr-o defazare controlată - microscopia în contrast de fază.

Microscopia în lumină polarizată este indicată în special pentru studiul sgarilor, a incluziunilor, a fazelor intermediare sau pentru studierea metalelor net anizotrope, ca zincul.

Microscopia în contrast de fază realizează contrastul prin diferențe fază în lumina reflectată de porțiuni care reprezintă mici depresiuni de ordinul 200 - 500 Å; diferențele mici de fază (1/2 lungime de undă) sînt transformate cu ajutorul unui dispozitiv, în diferențe de strălucire pe care ochiul le poate detecta.

În imaginile microscopice obișnuite (iluminare perpendiculară) contrastul imaginii se obține datorită diferențelor de culoare a constituenților sau condițiilor de atac.

Principiile teoretice. Examinarea metalografică reprezintă vederea unei secțiuni plane a unei structuri tridimensionale, care trebuie reconstituită din urmele întimplătoare ale unei secțiuni plane.

Proba, lustruită înainte de atacul chimic, apare în câmpul microscopului cu o luminozitate maximă. Structura nu este pusă în evidență; se pot observa numai fisuri, pori sau elemente de structură colorate (de exemplu Cu_2O în cupru - albastrui), incluziuni nemetalice. Sîraturile de compoziție variabilă cu caracteristici chimice diferite sau aspectele de structură specifice pot fi puse în evidență prin tratament chimic.

În scopul analizei metalografice, eșantionul este supus unui atac chimic; agentul de atac (de obicei în soluție apoasă) determină un proces de dizolvare puternic anizotrop. În fiecare grăunte se formează fațete de corodare cu aceeași orientare și întrucît fiecare grăunte prezintă orientare diferită față de vecini, un grăunte poate reflecta lumina prin obiectiv și deci apare luminos, în timp ce grăunții vecini reflectă lumina mai mult în afară, apărînd din acest motiv mai mult sau mai puțin întunecați.

Atacul selectiv al constituenților evidențiază marginile granulelor,

fiind posibilitatea rezoluției fazelor. Gradul de atac al constituenților este net diferențiat atât în funcție de orientarea granulelor sau cristalelor din secțiune, cât și în funcție de fazele prezente în structuri. De asemenea el este sensibil variabil la schimbările mici de compoziție chimică dintre centrul granulelor și interferențele sau marginile acestora.

Suprafața probei, perfect luminoasă și plană înainte de atac, prezintă după atacul chimic o serie de planuri, fiecare cu o rugozitate caracteristică identității fazei. Limitele grăunțurilor sînt reprezentate prin canale bine delimitate, adînci dar înguste, prin dizolvare chimică locală obținîndu-se o rezoluție netă.

Pentru aceasta se utilizează atacuri repetate sau diferiți reactivi de atac, în funcție de fazele chimice și de orientarea lor.

Prin variația timpului de atac se poate obține oxidarea suprafețelor într-un mod caracteristic tipurilor de faze. În acest caz, spectrul de reflectivitate este suplimentat cu un spectru de culori provenit din interferența luminii cu grosimea filmului de oxid.

Utilizarea luminii polarizate dă posibilitatea rezoluției fazelor, în cazul cînd acestea prezintă o anizotropie optică.

În cursul lustruirii mecanice, cu scopul obținerii suprafeței ogîndă necesară determinării metalografice, se formează la suprafața probei un strat de material puternic distorsionat, numit stratul Deilby. Acesta îngreunează analiza metalografică, denaturînd stratul structural superficial. Pentru înlăturarea lui se poate repeta operația de atac și lustruire ușoară finală pînă la dizolvarea acestuia, moment în care stratul structural apare clar.

Domeniile de aplicare a analizei metalografice. Studiile metalografice pot avea două direcții: - cercetarea tehnologiei metalurgice a obiectelor istorice: arme, unelte, opere de artă etc. în vederea stabilirii nivelului de dezvoltare economică al epocii respective; - cercetări asupra transformărilor și degradărilor suferite de diferite materiale metalice datorită fenomenului de îmbătrînire sau datorită expunerii îndelungate la diferiți agenți nocivi (agresivi).

Cu ajutorul analizei metalografice se poate deci stabili gradul de civilizație tehnologico-metalurgic, se obțin date privind istoria metalurgiei și relații asupra diferitelor evenimente istorice, asupra raporturilor politice-comerciale și a influențelor relative între acestea.

Studierea transformărilor structurale ce se verifică (la materialele metalice) prin procesele de îmbătrînire și de degradare datorită fenomenului de coroziune, pe lîngă faptul că furnizează date precise pentru metalurgie chiar în concepția modernă, ajută la stabilirea stării de conservare a unui obiect metalic; în același timp, pune la dispoziția specialistului elemente pe baza cărora să se poată determina măsurile cele mai adecvate pentru restaurare și pentru conservare ulterioară.

Studiile metalografice pot oferi un ajutor (cu cunoașterea limitelor sale) istoricilor de artă, cărora în special le revine sarcina principală de a interpreta și de a utiliza indicațiile furnizate.

Imaginile microstructurale evidențiază structura intimă a metalului, degradările și transformările suferite de obiect în timp sub acțiunea factorilor externi. Se pot cunoaște cazurile particulare ale factorilor de coroziune transcristalină de tip geometric, pe care au suferit-o în decursul secolelor, prin expunere în atmosferă sau îngropare, obiectele de bronz supuse la prelucrarea plastică la rece (ciocănire).

Un excepțional exemplu de coroziune selectivă interdentritică se poate întâlni la studiul metalografic-microstructural al unor ineluse de bronz obținute prin turnare, la care fenomenul de coroziune poate cuprinde $\frac{3}{4}$ din diametrul secțiunii inelului.

Relevarea fenomenului de coroziune intercristalină între secțiunile pereților unui obiect turnat poate stabili că anumite intervenții mecanice (îndreptare, redresare etc.), cu scopul de a înlătura deformațiile, sînt total contraindicate.

Examenul metalografic poate semnală prezența unor fenomene de coroziune galvanică datorită acoperirilor metalice cu scop estetic. Fenomenul de coroziune creat între suprafețele de contact ale celor două metale dă naștere unui strat de produși de coroziune, care, chiar dacă inițial constituie o patină nepericuloasă, se alterează progresiv și rapid, cu formarea de săruri solubile, ce pot fi ușor înlăturate de apa de ploaie sau umiditatea atmosferică, punînd în pericol aderența stratului superficial.

Această problemă a solubilizării produșilor de coroziune are în prezent o importanță deosebită. Patinele nobile formate în antichitate, care constituiau un adevărat strat propriu de protecție (fiind destul de stabile în atmosferele mai puțin contaminate, cu cîteva decenii în urmă), nu mai prezintă suficientă garanție, deoarece în orașe poluarea crează un condens acid (valoarea pH pînă la 3) care duce la dizolvarea carbonaților și sulfatilor bazici din componența patinei.

Examenul microstructural dă informații fundamentale asupra posibilităților unor degradări și pagube rapide, precum și asupra modalităților existente de a interveni în scopul conservării obiectelor de muzeu.

CAP. II. - ANALIZA METALOGRAFICĂ A OBIECTELOR METALICE LUATE ÎN STUDIU.

1. Tipuri de aliaje de cupru (considerații generale). Metalele pure au sisteme de cristalizare proprii, iar la analiza metalografică - dacă nu există impurități - apar sub formă de grăunți poliedrici perfect omogeni. În cazul structurii de turnare (structură primară), dacă procesul de cristalizare nu a fost desăvîrșit sau dacă există impurități, se poate pune în evidență structura dendritică - dezvoltarea arborescentă a grăunților. Structurile de compoziții variabile depunîndu-se în conformitate cu acest schelet. Aliajele sînt amestecurile de 2 sau mai multe metale, sau alcătuite din metale, semimetale și metaloide în care predomină însușirile metalice, obținute în principiu prin topire (se pot numi aliaje și produsele metalice obținute din pulberi, fără topire, sub acțiunea presiunii și temperaturii).

Aliajele sînt materialele metalice cu proprietăți de duritate și rezistență superioare metalului pe baza căruia sînt constituite. Aceasta deoarece prin prezența atomilor străini se produc perturbări în rețeaua cristalină, ceea ce are ca efect creșterea (îmbunătățirea) proprietăților mecanice. Metalele pure, alcătuite dintr-o singură specie de atomi, au un aranjament structural uniform, ceea ce duce la o ușoară plasticitate, la un material mai moale și mai puțin rezistent.

Din punct de vedere macroscopic, un aliaj este un material metalic omogen, în timp ce la scara atomilor orice aliaj este eterogen.

În funcție de metalul ce constituie baza aliajului, acestea pot fi aliaje feroase și neferoase. Elementele chimice care intră în compoziția aliajului sînt componenții acestuia. Aliajele formate pe baza aceluiași componenți alcătuiesc sisteme de aliaje. Componentul principal (de bază) este metalul care predomină în compoziția aliajului, care devine astfel un derivat al metalului de bază. În funcție de aceste considerații, aliajele metalelor neferoase pot fi cu bază de cupru, de nichel, de aluminiu sau de titan.

Componentul sau elementul de aliere îi reprezintă metalele, semimetalele sau metaloidele introduse în mod intenționat în metalul de bază pentru a forma aliaje cu proprietăți specifice. După numărul elementelor de aliere, aliajele pot fi binare, ternare, quaternare sau complexe. După conținutul în elementul de aliere, se consideră în mod convențional categoriile: slab aliate (cu mai puțin 2,5% element de aliere în greutate), mediu aliate (cu 2,5 - 10% element de aliere) și puternic aliate (cu peste 10% element de aliere).

Elementele străine ce nu au putut fi îndepărtate complet în procesele de rafinare sau au fost introduse accidental în procesele de elaborare și prelucrare sînt impurități. Acestea pot fi neutre sau nocive - înrăutățind proprietățile metalului.

Pentru analiza metalografică este important să se cunoască ce proporții ocupă volumul diferitelor componente ale unui aliaj, pentru a interpreta, prin metodele metalografiei cantitative, proporțiile constituenților (este util să se indice concentrația în % volumice). În același timp, prin analiza metalografică se poate estima compoziția aliajului, apreciind în proba analizată cantitatea de eutectic față de masa materialului de bază. Eutecticul este un amestec mecanic de 2 faze uniform repartizate între ele, ce s-au solidificat la o temperatură constantă caracteristică; este un amestec mecanic de mai multe tipuri de cristale, ce cristalizează simultan din lichid. În cazul probei analizate, la cuprul turnat, eutecticul este $Cu + Cu_2O$, are un caracter punctiform și este repartizat la marginile grăunțurilor de Cu , materialul de bază.

2. Investigare optică, structuri - incluziuni (înainte și după atac).
Un prim lot de piese luate în analiză a fost constituit din obiecte arheologice provenind din șantiere din Moldova:

1. Brățară, nr. inv. 69597, descoperită la Izvoare, cultura Cucuteni - A datînd din mil. IV î.e.n.

2. Daltă, nr.inv.31961, descoperită la Bacău, cultura Horodiștea-Foltești datînd din perioada de tranziție la epoca bronzului, sîrșitul mil.III f.e.n.

3. Topor-daltă, nr.inv.14052, descoperit la Sălcuța (variantea Sălcuța), datînd din mil.III f.e.n.

4. Topor cu brațe în cruce, nr.inv.54046, descoperit la Odorhei, Jasladay, varianta Orșova, datînd din mil.III f.e.n.

5. Topor cu brațele în cruce, nr.inv.12038, idem.

6. Topor ciocan, nr.inv.32038, descoperit la Reci-Sf.Gheorghe, tip Vidra, datînd din mil. III f.e.n.

ANEXA 1. Tabel 1

ANALIZA CHIMICĂ

Elementul	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4	Proba 5	Proba 6
	%	%	%	%	%	%
Staniu	0,007	0,005	0,005	0,005	0,005	0,003
Zinc	0,009	0,005	0,002	0,005	0,005	0,003
Fier	0,010	0,010	0,010	0,020	0,010	0,010
Argint	0,12	0,10	0,16	-	0,10	0,10
Plumb	0,05	0,05	0,08	0,005	0,005	0,001
Siliciu	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Oxigen (O ₂)	0,2	0,5	0,5	0,2	0,3	0,1

Conținut în arsen și stibiu zero, magneziu numai proba 40,05%, restul pînă la 100% în probe.

ANALIZA METALOGRAFICĂ

Proba 1.- Micrografie în miezul materialului; probă neatacată, mărire 115 : 1. Formațiuni eutectice (Cu + Cu₂O) dispuse la limitele grăunților maclați din materialul de bază; se remarcă o orientare în șiruri.

Micrografie în miezul materialului; atac persulfat de amoniu 10%, mărire 115 : 1. În masa de bază, din grăunți omogeni de cupru, se remarcă oxizi de cupru (Cu₂O) dispuși în șiruri. Poliedri maclați de mărime neuniformă și dispunerea oxizilor globulari în șiruri sugerează faptul că obiectul a fost obținut prin deformarea plastică la cald, urmată de o răcire în aer (sau eventual de o recoacere).

Micrografie la zona de suprafață: atac persulfat de amoniu 10% mărire 115 : 1. În masa de bază, din grăunți poliedrici de cupru, nuanțați diferit și maclași datorită distorsionării rețelei cristaline în urma deformării plastice, se văd Cu_2O , dispuși la limitele grăunților. Din analiza structurii metalografice rezultă că obiectul a fost obținut prin forjare la cald (temperatură peste 200°C).

Proba 2. - Micrografie în miezul materialului: probă neatacată, mărire 115 : 1. Formațiuni eutectice de $(\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu})$ dispuse la limitele grăunților de cupru.

Micrografie în miezul materialului atac persulfat de amoniu 10% mărire 115 : 1. Structură de turnare cu grăunți poliedrici maclași de cupru, cu formațiuni de eutectic plasate la limitele grăunților ce-și păstrează forma caracteristică solidificării. Rezultă că răcirea s-a făcut foarte încet în aer, sau după turnare s-a aplicat o recăzere pentru omogenizare. În partea activă a piesei, se observă macle de deformare, ceea ce duce la presupunerea că suprafața a fost finisată prin prelucrare la rece (probabil pentru aspect). Deoarece piesa are o repartitie neuniformă a greutateii, rezultă că ar fi putut reprezenta o armă de greutate.

Proba 3. - Micrografii în miezul materialului: probă neatacată, mărire 115 : 1. Oxizi de cupru (Cu_2O) și incluziuni nemetalice grosolane, micropori în masa metalică de bază, alcătuită de poliedri cristalini maclași de cupru.

Micrografii în miezul materialului: atac persulfat de amoniu 10% mărire 115 : 1. Structură de turnare și de deformare plastică la cald, grăunți poliedrici cu macle de deformare.

Piesa prezintă o suprapunere de material oxidat ce poate reprezenta o deformare unilaterală (materialul a fost bătut într-o singură direcție, dar fiind zonă mare de lucru nu apare fenomenul de ecrusare), sau se poate conchide că turnarea obiectului s-a făcut în două straturi orizontale (se poate deduce că nu a ajuns materialul și s-a completat cu material din altă oală de turnare). Cantitățile apreciabile de incluziuni nemetalice indică o elaborare neglijată sau repetată din resturi de material.

Proba 4. - Micrografie în miezul materialului: probă neatacată, mărire 115 : 1. Formațiuni eutectice ($\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$) dispuse orientat la limita poliedrilor maclași de cupru.

Micrografie în miezul materialului: atac persulfat de amoniu 10% mărire 115 : 1. Structură de turnare, soluție solidă neomogenă dendritică. Se remarcă dispunerea oxizilor globulari preferențial în șiruri în interiorul materialului.

Micrografie la suprafața materialului: atac persulfat de amoniu 10%. Oxizii de cupru (Cu_2O) relativ uniform repartizați în masa de bază, alcătuită din poliedri maclași de cupru, indică procedee de ușoară deformare plastică la cald pentru fasonarea părții active. Obiectul a fost obținut prin turnare, iar partea activă a fost realizată prin prelucrare

mecanică. Răcirea s-a efectuat lent, realizând structura de recoacere. Aspect de coroziune intercristalină la suprafața piesei.

Proba 5.- Micrografie în miezul materialului ; proba neatacată, mărirea 115 : 1. Oxizi de cupru dispuși pelicular la limitele grăunților de cupru, microretasuri și microsufurii.

Micrografie în miezul materialului ; atac persulfat de amoniu 10% mărirea 115 : 1. Oxizii de cupru sînt repartizați relativ uniform în masa de bază, alcătuită din poliedri maclați de cupru, macle de deformare. Materialul turnat a fost prelucrat prin forjare la rece. Această supoziție este sugerată de aspectul micrografiei, care prezintă oxidul globular plasat în jurul grăunților de cupru. Ipoteza deformării plastice la rece este confirmată de microfisurile interioare și exterioare, intercristaline și transcristaline. După forjarea la rece, a avut loc o recristalizare care a dus la formarea unei structuri poliedrice maclate.

Din analiza microstructurii nu se poate confirma că obiectul a fost folosit în scop practic, drept unealtă.

Proba 6.-Micrografie în miezul materialului proba neatacată, mărirea 115 : 1. Oxizi de cupru, incluziuni nemetalice și microretasuri în masa metalică de bază.

Micrografie în miezul materialului ; atac persulfat amoniu 10% mărirea 115 : 1. Grăunți cristalini maclați de cupru, la limitele cărora se pot observa oxizi de cupru; se remarcă numeroase incluziuni nemetalice și microretasuri; la unii grăunți de cupru se văd linii de alunecare și benzi de deformare plastică.

Micrografie lângă tăișul piesei ; atac persulfat de amoniu 10%, mărirea 115 : 1. Structură de turnare și deformare plastică la cald, poliedri maclați, grăunți cristalini alungiți, linii de alunecare și benzi de deformare plastică. Piesa a fost obținută prin turnare și deformare plastică la cald, dar deoarece nu apare o omogenitate perfectă a structurii, rezultă că după turnare a avut loc o prelucrare la temperatură de deformare mai joasă. În vecinătatea tăișului sculei se remarcă o zonă de ecrui-zare rezultată fie prin lovire la rece pentru ascuțire, fie care urmare a unei utilizări.

Interpretînd rezultatele analizei metalografice a probelor enumerate se poate conchide că:

a.- În perioada respectivă, la noi în țară în regiunea descoperirii, nu se cunoșteau (sau nu se utilizau) procedeele de dezoxidare cu fosfor în timpul elaborării, întrucît materialul conține un procent ridicat de oxigen (detectat metalografic). Fosforul provenit din calcinarea osemintelor era folosit în antichitate în metalurgie sub formă de cenușă (cu conținut ridicat în fosfor), care era adăugată în topituri. Aceasta acționa ca dezoxidant și creștea fluiditatea în timpul topirii.

b.- S-au folosit minereuri de cupru nativ, existente din belșug în acea perioadă în țara noastră. Gradul de puritate destul de ridicat (cupru de puritate tehnică) confirmă faptul că elaborarea metalului s-a făcut în mod simplu, numai prin topirea minereului. Se poate presupune că s-a

utilizat metoda licuației, adică purificarea obținută prin răcirea progresivă a metalului topit, până la o temperatură foarte apropiată de punctul de solidificare. La această temperatură solubilitatea impurităților diminuează foarte mult și acestea formează o spumă ce plutește la suprafața metalului, de unde poate fi îndepărtată.

c.-Din analiza aspectului exterior, precum și din studierea microstructurii rezultă că uneltele au fost executate în majoritate prin turnare. Ulterior, pentru finisare s-a obținut prin șlefuire părțile active. S-au făcut intervenții de ușoară deformare plastică la cald, operațiuni de forjare la rece sau de polizare.

d.-Din structură nu se evidențiază o ecruisare accentuată și nu se poate afirma dacă au fost utilizate ca unelte. Săptămâna înainte de a fi analizate au suferit intervenții (de restaurare - curățare), poate duce la presupunerea că prin coroziunea lor în timp și prin îndalțurarea stratului superficial corodat (prin curățirea produșilor de coroziune) s-au șters urmele unor eventuale zone ecruisate, care ar fi denotat utilizarea lor ca unelte. Aceste presupuneri nu se pot însă confirma prin analize metalografice, decât cel mult prin sacrificarea pieselor.

e.-Apariția unui procent mai mare de impurități la unele probe ar putea denota o altă sursă de minereu; această supoziție este însă mai puțin probabilă, deoarece meșteșugarii ce se ocupau cu prelucrarea metalelor pentru confecționarea uneltelor și procurau și materia primă. Deci, prelucrarea nu era separată de reducerea minereului. Impuritățile în proporție mai mare pot rezulta din reutilizarea materialului metalic, prin retopirea pieselor.

3.-Tipuri de aliaje fier-carbon (considerații generale) Cel mai important element de aliere al fierului este carbonul; această aliere are drept rezultat (în funcție de conținutul de carbon) oțelurile și fontele, simple sau aliate.

Carbonul, care este solubil în fierul lichid, se poate separa la solidificare sub două forme: grafit - carbon liber (forma stabilă) și cementită-carbură de fier Fe_3C (formă metastabilă, cu tendința de a se descompune în fier - ferită și carbon - grafit).

Fierul tehnic este caracterizat printr-un conținut mic de carbon, care are o influență neglijabilă asupra proprietăților.

Oțelurile au în mod obișnuit un conținut de carbon între 0,1% - 1,7% și sînt aliaje plastice sau forjabile.

Fontele sînt aliaje cu un conținut de carbon peste 1,7%, în mod practic limitele fiind cuprinse între 2-4,5%. Din cauza cementitei (fază fragilă) și a grafitului (fază friabilă, lipsită de rezistență), fontele sînt neforjabile, lipsite de plasticitate.

Aliajele de fier conțin și impurități normale, rezultate din procesul de elaborare (mangan, siliciu, fosfor, sulf, oxigen), care au diferite influențe asupra proprietăților metalului, în funcție de procentul în care se găsesc. Uneori, se adaugă în mod deliberat elemente care la elaborarea oțelurilor pot forma soluții solide cu fierul sau asocieri cu carbonul -

carburi, care influențează considerabil, în mod pozitiv, proprietățile materialului - oțel aliat.

Oțelurile, fiind alcătuite din amestecuri de cristale, vor avea proprietăți dependente de natura constituienților și de proporția acestora: ferita, este un constituient moale și foarte plastic, dar cu o rezistență scăzută; cementita este dură și fragilă; în amestec eutectoid cu ferita formează o fază cu aspect lamelar specific, perlita; perlita este dură (datorită cementitei), rezistentă, dar cu o oarecare plasticitate (datorită feritei).

Fazele separate din impurități, care nu corespund constituienților normali, alcătuiesc impuritățile; acestea pot avea caracter metalic, comportându-se plastic (FeS, MnS), sau nemetalic, comportându-se fragil (oxizi, silicați). Natura, forma, cantitatea și distribuția incluziunilor influențează puternic proprietățile oțelurilor și furnizează informații asupra modului de elaborare și de prelucrare. În afară de aceste incluziuni endogene (care se separă din oțelul topit), materialul mai poate conține și incluziuni exogene (din materiale refractare, zgură), antrenate de metalul lichid și înglobate prin solidificare.

Oțelurile prezintă o gamă foarte largă de proprietăți, de la rezistențe și durități mici, până la valori foarte mari. Ele se clasifică în funcție de conținutul de carbon (clasificarea fiind legată de comportarea la tratamente termice - călire) sau în funcție de elementele speciale din compoziție (oțeluri aliate).

Macrostructura oțelurilor sau structura primară se formează la solidificarea oțelurilor și constă din soluția solidă care prezintă segregare dendritică - segregatie microcristalină. Deoarece solidificarea se produce printr-o dezvoltare arborescentă - dendritică a grăunților, straturile de compoziții variabile se depun în conformitate cu acest schelet, iar grăunții cristalini sînt neomogeni sau prezintă separări.

Microstructura sau structura secundară se formează ca urmare a transformărilor care se produc în oțeluri la răcire; ea este sensibilă la tratamente termice și la prelucrări mecanice.

4. - Investigarea optică, structură - incluziuni.

Obiectul: CELT-LAPUS. Micrografie probă neatacată: mărire 115 : 1. Se constată prezența unor incluziuni nemetalice de formă alungită și incluziuni fragile de zgură, în masa metalică a materialului de bază. Proba Braumann de evidențiere a sulfurilor arată că în interiorul piesei nu sînt sulfuri, deci incluziunile sînt de altă natură. Micrografie: atac nital - mărire 115 : 1.

Structura probei are un caracter grosolan, este o structură de supraîncălzire de tip Widmanstätten, ceea ce presupune un grăunte primar mare și o viteză mare de răcire (răcire în aer rece de la temperatura finală de circa 1000°C).

Nu s-a putut executa analiza chimică a piesei, dar după structură se poate aprecia că aceasta corespunde unui oțel cu conținut de circa 0,3% carbon. În exterior, se constată o ușoară decarburare față de interior, iar la grăunții de perlită-ferită (oțel hipoeutectoid) se remarcă

zone de coroziune microcristalină. Din analiza macroscopică a materialului existent în interiorul piesei, rezultă că acesta este de natură nemetalică, ceva similar bitumului. Se poate presupune că materialul de umplutură avea rol de liant, rezistență mecanică și de protecție la coroziune, întrucât în partea interioară a țevii nu s-au constatat coroziuni intercristaline. Ca tehnologie de execuție se presupune utilizarea unei table obținută prin forjare la cald (circa 1000°C), ulterior roluită, probabil tot prin forjare, prin batere și înfășurare. Marginile benzii au fost suprapuse prin forjare, fără roluire pe dorn.

CAP. III. - CONCLUZII.

Una din sarcinile ce revin sectorului de investigații din cadrul laboratorului de conservare-restaurare este și furnizarea de date în sprijinul cercetării muzeistice, cu scopul expertizării tehnice în vederea identificării, datării și autentificării obiectelor de muzeu și a pieselor arheologice.

Analiza metalografică reprezintă modalitatea de a cunoaște structura intimă a obiectelor metalice; interpretarea datelor legate de această structură poate duce la concluzii cu privire la tehnologia de fabricație, la intervențiile mecanice sau termice suferite de obiect și la cauzele sau modul în care s-au produs degradările în timp. Studiul metalografic aplicat pieselor arheologice metalice poate elucida aspecte ale dezvoltării metalurgiei în țara noastră, ale stadiilor tehnice ale metodelor extractive și prelucrătoare ale metalelor în diferite epoci.

Necesitatea studierii mai îndeaproape și sub toate aspectele a materialului arheologic metalic decurge în unele cazuri din insuficiența informațiilor științifice-tehnice referitoare la aceste obiecte. Interpretările studiilor arheologice pornesc de cele mai multe ori de la observații stilistice, tipologice și foarte rar au la bază analize de laborator privind structura sau compoziția chimică a acestor piese.

Despre materialul arheologic ceramic se cunosc mult mai multe date, întrucât degradările suferite de obiecte în timp nu afectează rezultatele analizelor de compoziție și structură, care sînt mai omogene ca valori și de aceea pot duce la concluzii mai clare și mai ușor de precizat. Materialul ceramic, descoperit fragmentar, permite prelevarea probelor pentru analize întrucât nu stingherește identificarea și restabilirea formelor: în același timp, deteriorările de ordin fizic nu afectează datele legate de structura sau compoziția materialului, care poate fi reconstituită.

Obiectele sau fragmentele arheologice metalice reprezintă o mare varietate de materiale, atât în ceea ce privește compoziții, proprietățile, cât și starea de degradare în care se găsesc. Materialele sînt mult afectate de coroziune, fenomen care acționează diferit și neomogen, în funcție de mai mulți parametri, dintre care unii chiar necontrolabili. Astfel, în timp, metodele suferă un proces de îmbătrînire, proces spontan ce se desfășoară la temperatura ordinară și tinde spre o reînnoire parțială

la starea de echilibru fizico-chimic. Fenomenul se traduce fizic prin creșterea durității și rezistenței pe seama micșorării plasticității materialului, iar chimic prin coroziune și mineralizare, întrucât forma sub care tind metalele este cea corespunzătoare oxizilor, starea de echilibru a celor mai multe metale în atmosferă și forma sub care se găsește în natură.

În studiile arheologice, noțiunea de "bronzuri" este generalizată la aproape toate materialele din categoria metalelor neferoase din epoca bronzului (cupru și aliajele sale). Chiar dacă aparent sînt asemănătoare ca aspect, patină, produși de coroziune, sensibilitate la factorii de microclimat, structural între aceste materiale există deosebiri esențiale care au ca rezultat o rezistență diferențiată în timp și un comportament specific. Astfel, spre deosebire de cupru, bronzurile suferă un proces de coroziune neuniform repartizat pe obiect, datorită structurii necomogene, cu zone de compoziții chimice diferite, cu procente variate din diferitele elemente de aliere (staniu, plumb etc.), situație care se abată foarte mult de la starea de echilibru. Fără a necesita o analiză chimică aceste diferențe de structură dintre obiectele de cupru și cele de bronz sînt evidențiate printr-o analiză metalografică. Rezultatele referitoare la tipul de material din care sînt alcătuite obiectele metalice arheologice pot ajuta la obținerea unor indicii ce fixează și cadrul cronologic al descoperirii respective.

Studiul metalografic al metalelor explică uneori apariția fenomenelor de coroziune preferențială în anumite zone ale piesei. Astfel, într-o atmosferă umedă, alama cu peste 20% cupru, ecrusată în urma unei prelucrări mecanice, se corodează mai mult decît materialul neprelucrat, fenomenul avansînd în interior pe marginile grăunților; aceasta duce la apariția unor tensiuni interne ce pot provoca în timp fisurarea obiectului. Chiar și o prelucrare mecanică ușoară, cum ar fi îndoirea unei table, face ca locul deformat să devină mai sensibil la acest gen de coroziune. Aceste câteva considerații teoretice pot da indicații asupra modului cum trebuie aplicat tratamentul de conservare al unei piese metalice care a suferit o prelucrare metalică, ce o face mai susceptibilă la degradări.

Metalografic se pot determina structuri care detectează fenomenele de necristalizare ale unor piese metalice, ducînd la pierderea rezistenței acestora și la perturbarea considerabilă a comportamentului lor. Acest proces este influențat de timp, de puritatea materialului, de grade de deformare anterioară etc. Pentru metalele ce cristalizează în sistemul cubic cu fețe centrate (argint, aur, cupru) este frecventă formarea marelui, care afectează zone importante de cristal și duc la o comportare fragilă. Sesizarea unor astfel de situații sau efecte, ridică problema măsurilor ce pot proteja piesa de la dispariție.

La obiectele de bronz, prin îmbătrînire naturală (la 20°C), are loc o separare din soluția solidă a fazei în exces, în stare de dispersie fină, care provoacă modificarea proprietăților, prin formarea unor zone de concentrație mai mare de cupru. Aceste zone sînt ca niște discuri ce

grosimea a 2-3 straturi de atomi, rețeaua lor fiind legată coerent de rețeaua soluției solide. Acest fenomen detectabil numai prin analiză metalografică, explică la rândul lui modul de comportare al obiectelor arheologice din bronz, diferențierea pe zone și neuniformitatea repartizării produșilor de coroziune.

Piesele arheologice din material feros sînt de multe ori complet transformate datorită fenomenelor de coroziune, ajungînd a fi constituite numai din produși de mineralizare. Chiar în cazurile cînd sub stratul produșilor de coroziune mai conține miez metallic, nu prezintă valoare pentru studiul de structură, deoarece rezultatele nu sînt concludente. Analiza metalografică rămîne însă perfect aplicabilă la obiectele metalice feroase la care procesele de coroziune au afectat numai stratul superficial, deoarece în acest caz structura miezului în comparație cu a zonelor de suprafață poate releva date legate de trecutul tehnic al pieselor respective.

Prin analiza metalografică se poate stabili intervenția mecanică suferită de un obiect, întrucît modificarea formei unui material prin deformare plastică se reflectă în modificări structurale care sînt detectabile microscopic, distorsionările rețelei cristaline, schimbarea formei și dimensiunilor grăunților, formarea texturii.

Tot prin studiul metalografic se poate stabili dacă deformarea a avut loc la cald sau la rece, înțelegînd prin această interpretarea fenomenului în sensul strict științific. Determinarea procesului de deformare nu ia în considerație temperatura la care a fost încălzit obiectul pentru a fi prelucrat, ca valoare în sine, întrucît delimitarea celor două domenii de prelucrare (la cald și la rece) este determinată de temperatura de recristalizare a metalului, specifică fiecăruia. Numai în cazul unei prelucrări la o temperatură deasupra celei de recristalizare, microstructura finală apare neafectată de deformare, materialul își păstrează plasticitatea și se poate vorbi despre o prelucrare la cald (efectul se observă în microstructură numai indirect, deoarece grăunții de recristalizare sînt echiași).

Indiferent care este aspectul urmărit în studierea obiectelor arheologice (piese sau fragmente), pentru obținerea unor concluzii științifice ferme este nevoie însă de executarea analizelor la sute de probe paralele, pentru ca rezultatele datelor obținute să dea prin prelucrare posibilitatea generalizării concluziilor pe plan local. Dacă o analiză chimică concludentă necesită prilevarea mai multor probe pentru obținerea unei probe medii și a unui rezultat cît mai veridic (sau executarea cu mijloace nedestructive determinării în cît mai multe zone ale piesei), o analiză metalografică interpretabilă necesită șlifuri (eșantioane prelucrate) din diferite porțiuni ale piesei sau, în orice caz, minimum o secționare a piesei. Acest gen de analiză presupune posibilitatea de a dispune liber de piese, ceea ce este foarte rar posibil în cazul obiectelor de patrimoniu, care se înscriu într-un regim cu totul deosebit. Desigur, printr-o analiză completă, orice obiect capătă o valoare documentară

sporită, dar, pe lângă dificultatea executării analizelor metalografice (suficient de laborioase), greutatea prelevării probelor este unul din motivele pentru care materialul arheologic metalic este mult mai puțin cunoscut analitic-structural.

La investigarea materialului metalic se merge în general pe principiul analizelor nedestructive, care, deși furnizează date raportabile de cele mai multe ori numai la straturile superficiale ale pieselor, sînt suficiente și utile în procesul de restaurare, întrucît asupra acestor zone se acționează de obicei prin tratament. Rezultă că studiul metalografic al pieselor arheologice metalice este aplicabil și indicat pieselor de serie mare, ce pot constitui material documentar.

Pentru a obține maximum de rezultate cu o fracționare minimă a pieselor este preferabilă folosirea microscopului metalografic cu iluminarea de jos în sus. Această tehnică necesită numai o suprafață plană (prelucrată - șlif), indiferent de conturul și aspectul celorlalte laturi; se impune deci numai o singură secționare a piesei. La examinarea de sus în jos (cum este cazul unor metalografe tip I.O.R.), șliful trebuie să aibă 2 fețe plan paralele, ceea ce presupune o secționare dublă pentru tăierea unei fșii din obiect sau prelucrarea în secțiune și pe latura piesei (în cazul în care aceasta este perfect plană). Pentru un anumit gen de analiză metalografică (de punere în evidență a stratului superficial), la piesele mici, suprafața de examinare poate fi constituită chiar dintr-o latură plană a obiectului (în cazul iluminării de jos în sus), prin prelucrarea ei corespunzătoare. Dezavantajul este faptul că structura relevantă nu reprezintă dovada transformărilor interne ce au avut loc în material în timpul prelucrărilor, dînd indicații numai cu privire la eventuale finisări (ecruisări, acoperiri, tratamente de suprafață). Numai examinarea structurii miezului, a modificărilor apărute în diferite straturi și zone pot da indicații suficiente pentru stabilirea eventualei tehnologii de fabricație a obiectului (sub rezerva transformărilor suferite în timp, de care am amintit).

Consider că analiza metalografică în slujba restaurării poate servi cu succes activitatea de cercetare legată de diversificarea metodologiei de lucru în restaurare metale sau de verificarea eficacității tratamentului aplicat. Folosind eșantioane de probă din fier și diferite aliaje neferoase, pe care se creează artificial fenomene și variate tipuri de coroziune, se poate încerca reproducerea unor situații întâlnite mai frecvent pe obiectele de patrimoniu. Testînd pe aceste probe de lucru diferite procedee și soluții, se pot stabili cei mai avantajoși parametrii de regim, în funcție de scopul urmărit (randamentul sau calitatea curățării), pentru a putea fi aplicați în situații similare, printr-o maximă eficiență.

Am trecut în revistă cîteva considerente de ordin teoretic și practic pentru a completa datele cu privire la executarea analizei metalografice, care, cu toate impedimentele, rămîne un instrument foarte util în slujba cercetărilor din diferite domenii. Interpretarea rezultatelor studiilor metalografice în contextul cercetărilor istorice, cu menținerea

limitelor admisibile ale adevărului științific, corelarea cu alte date (geologice, etnografice etc.), impune însă un vast material de prelucrat și o cantitate mare de informații interdisciplinare, pentru a avea posibilitatea unor generalizări în vederea obținerii concluziilor juste.

Adresez mulțumiri călduroase ing.prof.dr.Constantin Dumitrescu de la Catedra de Metalurgie Fizică a Institutului Politehnic București și ing.Nicolae Denghel, șeful Laboratorului de metalurgie de la Uzinele 23 August, pentru sprijinul acordat.

BIBLIOGRAFIE

- 1 A.P.Guliaev, Metalurgie fizică, Edit.Tehnică, București, 1954.
- 2 S.S.Steinberg, Metalovedenie, Metalurghizdat, Moskova, 1961.
- 3 H.Schumann, Metalurgie fizică, Edit.Tehnică, București, 1962.
- 4 A.De Sv și J.Didts, Traité de mtallurgie structurale, Dunod, Paris, 1962.
- 5 I.J., Le Thomas, La metallurgie, Ed. du Seuil, Paris, 1963.
- 6 S.Gâdea și M.Protopopescu, Aliaje neferoase, Edit.Tehnică, București. 1965.
- 7 Ion Radu, Solidificarea metalelor, Manuscris, Catedra Metalurgie Fizică Institutul Politehnic Gh.Gheorghiu Dej, București, 1967.
- 8 Ing.Georgeta Goras, Metalurgie fizică elementară, Edit.Tehnică, București, 1968.
- 9 L.Giullet, Précis de metallographie, Masson, Paris, 1958.

L'ÉTUDE DES OBJETS ARCHÉOLOGIQUES MÉTALLIQUES MOYENNANT L'ANALYSE MÉTALLOGRAPHIQUE, EN VUE D'ÉTABLIR LES TECHNOLOGIES DE L'USINAGE.

Résumé

On présente les principes généraux, les avantages et les indications techniques fournis par la méthode d'analyse métallographique, dans l'étude des pièces métalliques d'intérêt archéologique et de musée en précisant les limites d'applicabilité de cette technique de travail.

En partant de quelques exemples concrets on prouve que les données fournies par ce genre d'analyse, servent à préciser le procédé technologique appliqué à l'exécution des objets étudiés, et implicitement à l'établissement du niveau de développement de l'époque respective.