

ANALIZA METALOGRAFICĂ A UNOR OBIECTE DIN FIER DESCOPERITE ÎN ORAȘUL MEDIEVAL SIRET ÎN 1992-1993

DE

MARIA GEBA, ADRIAN VUSATIUC

Secolele XIV-XVII au reprezentat pentru societatea românească o perioadă de dezvoltare sub variate aspecte, inclusiv sub cel al creațiilor tehnice. Formarea la mijlocul secolului al XIV-lea a statelor medievale moldo-mânești, Tara Românească și Moldova, a avut consecințe importante pentru dezvoltarea ulterioară a societății moldo-mânești sub multiple aspecte, inclusiv sub cel al extractiei și prelucrării metalelor.

Pentru a caracteriza nivelul tehnic în realizarea unor obiecte de fier medievale provenite de la Siret și împrejurările săi în secolele XIV-XVI, am întreprins un studiu metalografic. Inventarul arheologic cuprinde obiecte întregi sau fragmentare, ce reprezintă unele (scereri, cosoare etc.), piese de harnăsament (pinteni), cuțite prevăzute cu edjuncții sau cu mâner în formă de lamă, verigi, scoabe etc., recoltate din săpăturile efectuate în vatra orașului Siret, în campaniile din anii 1992-1993, de către specialiștii de la Institutul de Arheologie din Iași.

Piesele erau acoperite cu un strat de produși de coroziune, cu aglomerări de pământ și săruri minerale, provenite din infiltratiile de apă ale solului. Deși mareea majoritate a obiectelor și-au conservat bine forma, coroziunea face dificil un studiu macroscopic pentru determinarea consecvențelor obiectelor. Acest fapt trebuie să se ia în considerare la studiul microscopic al probelor metalografice.

S-au ales pentru analiza metalografică numai acele obiecte care prezintă miez metalic. Obiectele alese au fost curățate întâi mecanic, pentru îndepărtarea depunerilor de sol, apoi, cu ajutorul frezei dentare, s-au înălțurat odușii de coroziune. Când s-a ajuns la suprafața curată a metalului s-a trecut la prelevarea probelor pentru analiza metalografică. Probele pentru studii microscopic au fost luate din secțiunile transversale ale porțiunilor utile (de lucru) ale obiectelor. Pe baza studiilor macro și microscopic ale probelor (împreună cu măsurarea microdurității componentelor structurale) s-a efectuat reconstituirea operațiilor tehnologice. Caracteristicile microstructurale principale s-au fixat pe fotografii. Obiectele au fost supuse curățirii mecanice și chimice (cu conservarea ulterioară) în Laboratorul de restaurare-conservare metalică a Complexului Național Muzeal Moldova, și.

Pentru studiul metalografic s-a folosit microscopul MC 5 A. Microduritățile Vickers s-au măsurat în imp. feritic, ferito-perlitic și perlitic cu ajutorul microdurimetru Haneman-Carl Zeiss, pe un aparat Neophot-Carl Zeiss (tabelul nr. 1). Obiectele au fost studiate macroscopic și s-au ales pentru analiza metalografică un diametru de 15, mai ales lame (tăișuri), care ar putea prezenta unele tratamente. S-au prelevat probe din secțiunile transversale ale părților utile a obiectelor, după care a urmat înglobarea în răsină epoxidică, șlefuirea și apoi udierarea prin microscopic optică, în lumină reflectată la mărimi între 120 și 300.

Pe probele neatacate s-a evidențiat prezența oxiziilor și siliciilor (foto 1-2), cu mărimi diferite de la 1b la 3b, corespunzător STAS 5998/58, cu forme diferite, de la insule mari la linii de puncte. De asemenea, s-au observat la microscop incluziuni de oxizi mari sub formă de insule rotunjite, cu înglobări de silicii, de forme irregulate, de punctaj 1b și 3b pentru oxizi și 1a, 1b și 2b pentru silicii. Incluziunile de formă alungită, prezente pe probele studiate, denotă că materialul supus prelucrării a fost forjat. Apariția în aceleași piese a unor incluziuni dispuse paralel cu direcțiile de deformare plastică trebuie atribuite unor acțiuni corozive și nu impurităților din minereu. Prezența unei anumite cantități de incluziuni în toate piesele cercetate denotă o incompletă reducere

a minereului, deci incapacitatea de a se atinge temperatura de topire completă a minereului. Amprenta Bauman a confirmat concentrația neglijabilă de sulf în probe. Aceasta indică că materia primă era pură și că s-a folosit drept combustibil mangalul. Probele metalografice au fost apoi atacate cu soluție de Nital 2% și s-au observat structurile metalografice.

Tabelul nr. I

Nr. obiectului	Denumirea și proveniența obiectului (piesei)	Conținutul în carbon %	Microduritate Kg.f./mm ²		
			Microduritate Kg.f./mm ²		
			În câmp feritic	În câmp ferito-perlitic	În câmp perlitic
2/44	Topor (groapa 1)	0,01-0,35	162	485,1	
15	Scoabă (L 5)	0,45-0,55	88,3	152,4	
9	Seceră (groapa 3)	0,3-0,45	118,2		
14,1	Fragm. verigă (L ₁₃)	<0,2	131,3		
26	Potcoavă (L ₆)	0,1-0,15	101,8		
1	Brăzdar (Sf. Treime, S 9, M 7-13)	0,25-0,3	129	208,8	
5	Potcoavă de încălțăminte (Secț. A, S 10-M 5, -0,40 m)	0,1-0,2	102,4	142,4	
6	Cuștit (L ₁₄)	0,06-0,5	163,5		
			221,4		153,5
18	Cuștit (L ₆)	~0,3	137,7		156,6
14,2	Cuștit (L ₁₃)	0,2-0,25	132,2		
11	Cuștit (L ₁₂)	0,2	110,8		126,5
T	Cuștit (Sect. B, S 1, M 44-0,60 m)	0,25	131,6		
10	Fragm. Potcoavă (S 5)	0,1-0,15	159	157,8	
20	Cuștit (Sf. Treime, S 7,-0,20 m)	0,25-0,3	142		282,4 295,2 358,7
16	Cuștit (L 2)	0,5	111,3		157,4 (perlita sorbitizată)

OBS.: La unele piese nu s-a putut determina microduritatea în câmpul perlitic deoarece perlita este foarte fragilă (perlita este prea fină pentru penetrator). Aceasta s-ar datora unei coroziuni interlamelare a perlitei sau termitei îmbătrâinirii perlitei. Unde a fost posibil s-au făcut măsurările microdurității în zona ferito-perlitică.

Piesa nr. 2/44 – topor (foto 3, 4, 5) prezintă o variație a procentului de carbon cuprinsă între 0,01 și 0,35%, iar granulația este mică, 4-6, pe scara AMSLER. Păstrează pe lama urmele unui tratament termic – structură de martensită –, care arată că lama a fost călită în apă rece. Piesa a fost ținută în contact cu mangalul la forjare mai mult timp, ceea ce explică zonele de carburare neomogene.

Una dintre piese (*Nr. 15 – scoabă*) are însă un procent de carbon de 0,45-0,55%, iar în anumite zone apare perlita degenerată cu carburile interioare globulizate, ceea ce ar putea indica un eventual tratament de cementare, adică ținerea piesei în contact cu mangalul timp îndelungat (foto 6, 7, 8). Granulația observată în cazul acestei piese este relativ fină, de 4-6 pe scara AMSLER. Se evidențiază și urme de oxizi (inclusiuni).

Granulația este mare pentru piesa nr. 14, 1 (*fragment verigă*), între 2-4 pe scara AMSLER și fină și uniformă pentru piesa nr. 9, *seceră*, între 4-6 pe scara AMSLER, ceea ce denotă o prelucrare mai îngrijită. Se observă în cazul piesei nr. 14, 1 (*fragment verigă*) coroziune intercristalină și inclusiuni mari de oxizi (foto 11, 12, 13).

Secera (nr. 9) prezintă o variație a carbonului între 0,3 și 0,45%. Ea prezintă în plus o structură în șiruri, rezultat al bateriei la forjare (foto 9, 10).

Două dintre *potcoave* (nr. 5 și nr. 26) conțin carbon de la 0,1 la 0,2%, au granulație mare și o structură mai omogenă. Potcoava de încălțăminte (nr. 5) prezintă segregări; caracteristică este maclarea de-a lungul oxizilor

Brăzdarul (nr. 1), spre deosebire de celelalte două piese (nr. 5 și nr. 26), prezintă o concentrație de carbon mai mare, între 0,25-0,3% (foto 14, 15), amestecul ferito-perlitic având granulația mai fină, de 4-5 pe scara AMSLER, relativ omogenă, indicând o bună prelucrare a unui material omogen (foto 16, 17).

Cele mai interesante piese din punct de vedere al structurii sunt cuștile. Pe ansamblu, conținutul de carbon variază în cazul acestor obiecte între 0,06 și 0,5%. Multe dintre cușite prezintă o decarburație și grăunți mari în zona marginală, ca urmare a unei încălziri prea îndelungate la forjare, ceea ce conduce la o micșorare a durității. Dintre cuștile, piesele nr. 6 și 16 prezintă structuri deosebite. Piesa nr. 16 a fost răcitată moderat după forjare, cu viteze intermediare între cea critică și cea moderată, în structură rezultând trostita aciculară de culoare neagră într-o masă de ferită albă. Procentul de carbon se apropie de 0,5%. Se poate presupune că mediul de călire ar fi fost apă caldă (foto 41, 42, 43, 44). Perlita este foarte măruntă. Se evidențiază porțiuni de perlă sorbitizată. Materialul din care a fost confectionat cuștitul nr. 6 prezintă segregăție cristalină, de tip dendritic, structură similară unei turnări rapide, care n-a permis difuzia carbonului pentru omogenizare. Procentul de carbon variază între 0,06%, corespunzător temperaturii de turnare și 0,5%, corespunzător temperaturii finale de solidificare. Forjarea s-a făcut unilateral, astfel încât dendritele nu s-au fărmătit la batere, ci s-au aliniat, apărând în structură de șiruri orientate (foto 22, 23, 24). În structură sunt urme de oxizi aliniati interdendritic. Granulația, în cazul cuștelor, este de 3-4, pe scara AMSLER. Cuștitul nr. 6, având segregăție, poate avea o ferită mai dură, explicând astfel valorile mari ale microdurițăii în câmpul feritic.

Cuștitul nr. 11 (foto 31, 32, 33, 34) a fost ținut mai mult timp în forjă, la încălzire, înainte de răcire. Se evidențiază structura „Widmanstätten”, caracteristică supraîncălzirii, cu grăunți marginali mari. Prin menținerea îndelungată în forjă s-a produs o decarburație pe margine, identică la *cuștitul T* (foto 35, 36) și la *cuștitul nr. 20* (foto 39, 40).

Cuștitul nr. 14, 2 are perlita foarte subțire în șiruri (foto 27, 28), prezintând în structură și incluziuni (foto 29, 30), ca și *cuștitul nr. 18* (foto 25, 26).

Și în cazul fragmentului de *potcoavă nr. 10* (foto 37, 38) perlita este fină, evidențiuindu-se o structură cu grăunți mari, rezultat al unei încălziri.

Măsurători de microduriță completează datele privind natura materialului din care au fost confectionate obiectele de la Siret. Pieselete analizate fac parte din categoria celor mai răspândite obiecte metalice care apar în săpături sub formă finită. Structura acestor obiecte arată folosirea unor procedee tehnologice tradiționale, alături de unele mai evolute. Așa, de pildă, alături de obiecte lucrate în mod obișnuit la cald, dintr-un oțel moale, se întâlnesc și exemplare realizate dintr-un oțel mai bun, conținând peste 0,3% C, deci o proporție teoretic acceptabilă pentru obținerea unui metal cu calități deosebite: duritate, elasticitate, rezistență față de oxidare. Brăzdarele de plug, secerile, cuștile, prin materialul din care sunt execurate, duc la mărireza eficacității și a randamentului.

După cum arată studiile metalografice, obiectele provenite din inventarul arheologic de la Siret sunt confectionate prin deformare plastică la cald, procedeul tehnologic fiind forjarea liberă, folosindu-se cementarea superficială a semifabricatelor sau a obiectelor gata confectionate.

Trebuie să remarcăm că, datorită coroziunii superficiale puternice a obiectelor de fier de la Siret, o mare parte din stratul cementat s-a distrus. De aceea, în cazul observațiilor microscopice, nu vom vedea, întotdeauna, cementarea în forma ei clasică. În multe cazuri, se poate stabili prezența cementării superficiale datorită distribuției în toate direcțiile a zonelor carburate, care conțin 0,2-0,5% C. Din această cauză uneori este foarte greu să determinăm ce produs anume a fost carburat – produsul din fier sau cel deja forjat.

Cuștile de gospodărie au fost făurite în întregime din oțel; în majoritatea cazurilor la fabricarea lor a intrat un oțel moale, cu cantități inegale de carbon, aşa-numitul oțel brut, care s-a obținut direct în vatră, în timpul procesului metalurgic. Se întâlnesc și exemplare, cum ar fi cuștile nr. 6 și 16, din oțel cu un mai mare procent de carbon, la care cementarea a fost efectuată cu siguranță.

Tratamentul termic al lamei l-au păstrat două obiecte din inventarul arheologic analizat: toporul cu lama cementată nr. 2/44 a fost călit în apă rece până la faza de martensită, iar lama din oțel a cuștitului nr. 16 a fost călită într-un mediu de călire moale (apă caldă), până la faza de sorbită.

Oprindu-ne asupra unor particularități ale tehnologiei fierarilor și operațiunilor tehnologice, pe care le prezintă produsele din fier de la Siret, am constatat că fierarii posedau toate operațiile forjării libere a metalului,

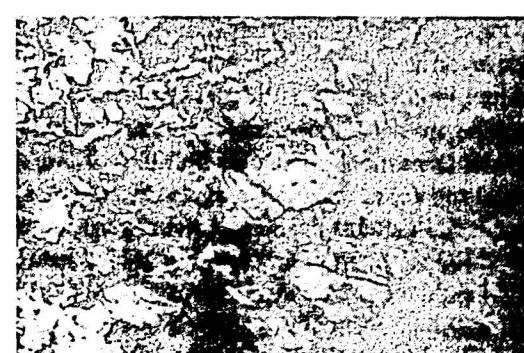
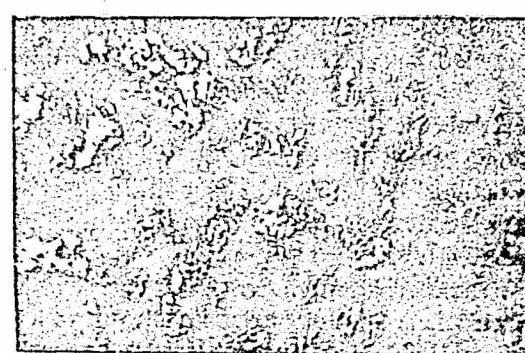
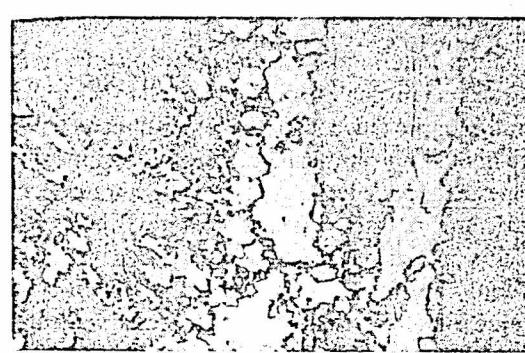
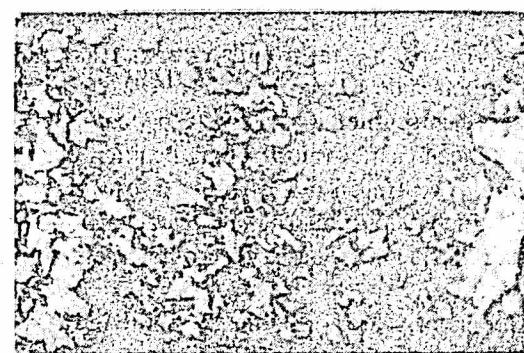
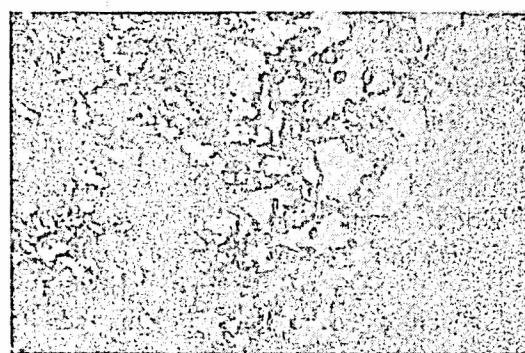
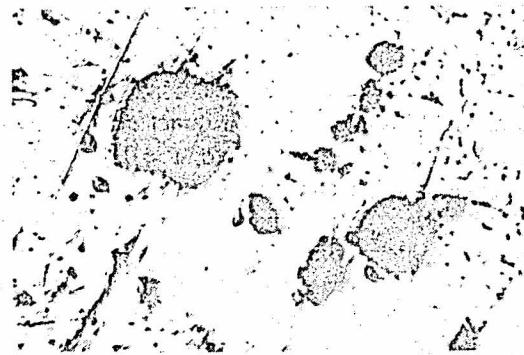
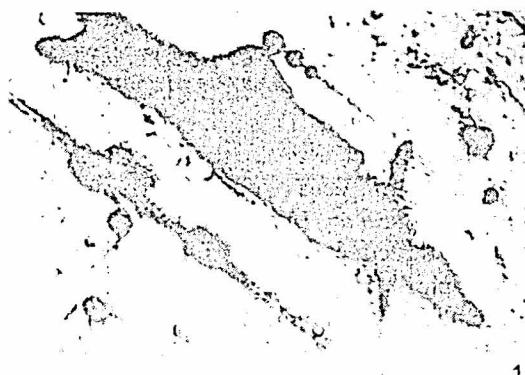
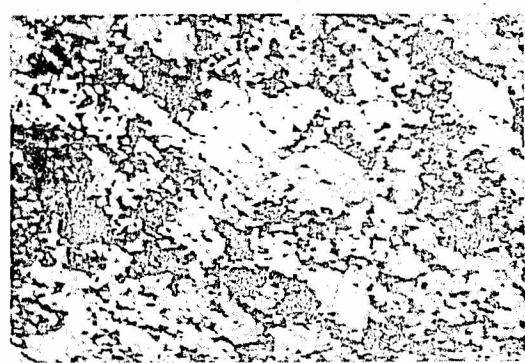


Fig. 1. Structuri metalografice ale pieselor din fier de la Siret.



9



10



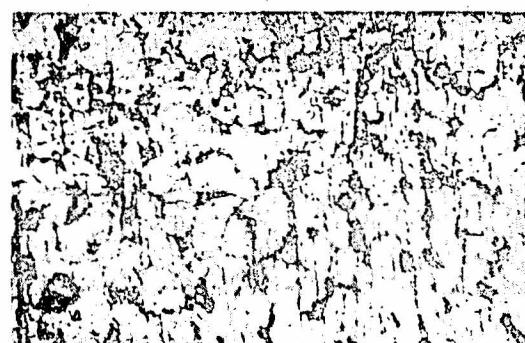
11



12



13



14

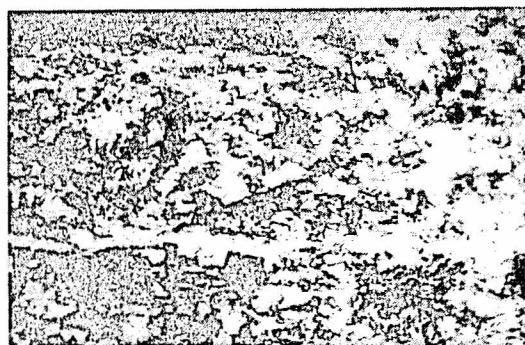


15

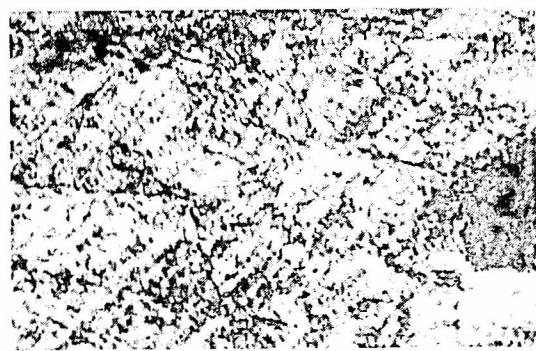


16

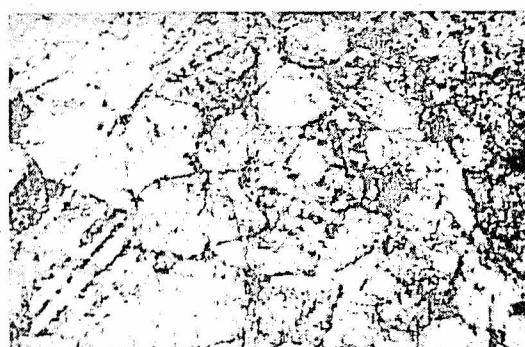
Fig. 2. Structuri metalografice ale pieselor din fier de la Siret.



17



18



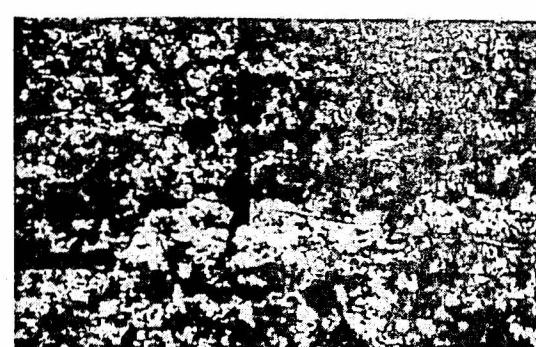
19



20



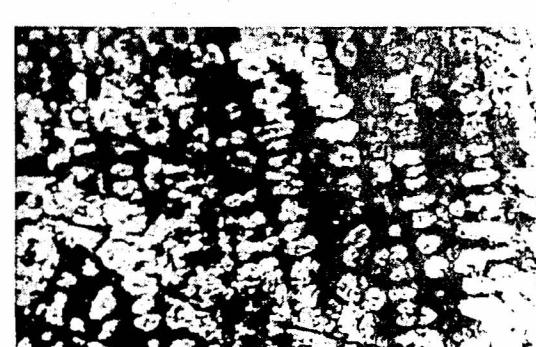
21



22

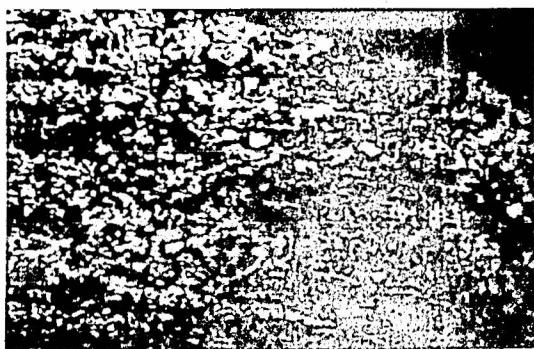


23

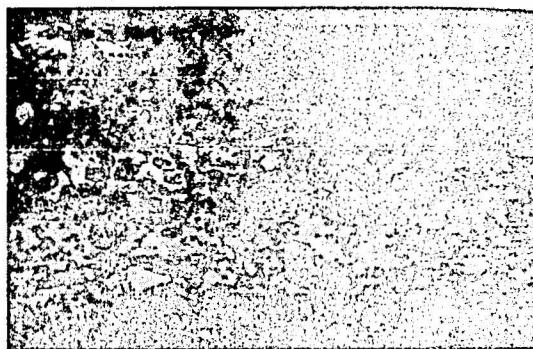


24

Fig. 3. Structuri metalografice ale pieselor din fier de la Siret.



25



26



27



28



29



30



31



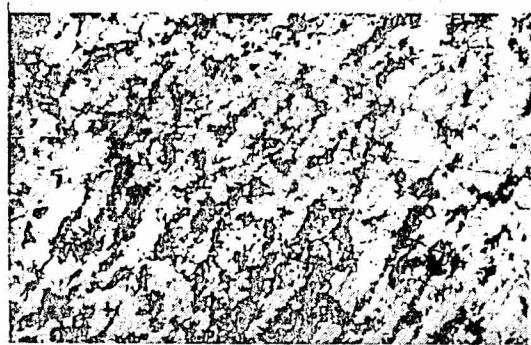
32



33



34



35



36



37



38



39



40



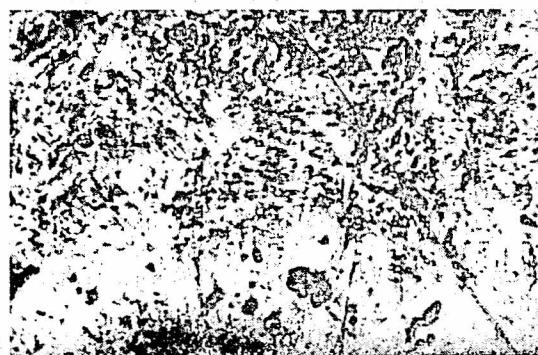
41



42



43



44

Fig. 6. Structuri metalografice ale pieselor din fier de la Siret.

ca: întinderea prin forjare, îngroșare, dăltuire și tăiere, ca și găurile, îndoirea și răsucirea metalului. Cementarea deschisă (adică procesul de saturare cu carbon a fierului moale pentru obținerea oțelului) a fost o însemnată realizare tehnică deoarece a deschis posibilități de folosire multilaterală a unui nou metal – oțelul. Oțelul se putea obține în vatra cuptorului, pe seama carbonificării nepremeditate a fierului în timpul topirii metalurgice (aşa-numitul oțel brut). Totuși, reglarea acestui proces pentru obținerea unor rezultate optime nu este de regulă posibilă, deoarece aceasta cere și o bună cunoaștere a fazelor fizico-chimice ale procesului și a posibilității controlării și păstrării condițiilor de topire. Mai simplu, la nivelul dat al tehnicii, apărarea metoda obținerii oțelului prin cementarea superficială a fierului în scopul creării pe suprafața produsului (obiectului) a unui strat de oțel dur. Acest fapt, descoperit ca urmare a experienței practice și a unei bune observări din partea metalurgului, a fost metoda de îmbunătățire a calităților lucrative (utile) ale obiectelor de fier. Astfel, se poate obține un oțel cu calități bune, datorită cementării directe (pătrunse, în profunzime) a obiectelor din fier. Acest proces nu punea probleme de complexitate tehnologică deosebită meșterilor și a fost aplicat și pentru unele din piesele de la Siret. Era necesară ținerea în cuptor, pe o durată îndelungată (10-15 ore), unde se găsea un vas de lut cu semifabricatul (obiectul) din fier, cu cărbune de lemn și cu adăosuri organice, la o temperatură de 900-1000°C.

Față de alte piese de fier medievale analizate anterior (Bârca Doamnei, secolul XIII și Baia, secolul XV), o parte din piesele descoperite la Siret prezintă o prelucrare mai îngrijită (cuțitele și potcoavele), granulație relativ mică și inițierea unor tratamente termice (călirea) și termochimice (cementarea) mai mult sau mai puțin controlate*.

* O parte din probele metalografice au fost prelucrate de către fizician Ana-Maria Vlad, care a efectuat și fotografierea la microscopeul MC 5 A. Inventarul de Siret a fost restaurat și conservat

în cadrul Laboratorului zonal de restaurare-conservare Iași, de către prof. Mihai Croitoru.

ANEXĂ

ANALIZA UNUI PINTEN DIN BRONZ (două fragmente)

Proveniența: Siret, „Sf. Treime”, locuința 1.

Descoperit în anul 1992 de către specialiștii de la Institutul de Arheologie din Iași.

Piesa a fost analizată de către analiștii de la Institutul de Fizică Nucleară – Măgurele-București (IFIN).

Metoda folosită pentru analiză: PIXE.

Efectuată la acceleratorul Tandem al IFIN la 29 oct. 1993.

Fascicul: protoni de 4 MeV.

Absorbant: Al de 10 microni.

Detector de raze X, Ge intrinsec (Canberra).

Calibrare detector: sursa Am.

Concentrațiile rezultate din analiza efectuată sunt următoarele:

Fe(Z=26): 5,1%

Cu(Z=29): 71,1%

Zn(Z=30): 1,1%

Ag(Z=47): 0,68%

Sn(Z=50): 15,9%

Sb(Z=51): 1,3%

Pb(Z=82): 4,8%

Interpretarea rezultatelor. (Laboratorul zonal de restaurare-conseriere Iași – Sectorul investigații fizico-chimice): Aliajul din care s-a confectionat pintenul este un bronz (aliag pe bază de cupru) în care:

elemente majore sunt: Fe=5,1%; Sn=15,9%; Pb=4,8%; iar elemente minore: Zn=1,1%; Ag=0,68%; Sb=1,3%.

În general, elementele din aceste clase, demonstrează nivelul cunoștințelor metalurgice. Fierul mărește rezistența mecanică a piesei, argintul și zincul pe cea la coroziune, iar un conținut ridicat de plumb și staniu sporesc fluiditatea aliajului. Plumbul crește fluiditatea aliajului până la un procent de maxim 2%; peste 2% plumbul scade punctul de topire al aliajului. Stbiul se combină ușor cu fierul, cuprul, plumbul, argintul și staniul, descrește maleabilitatea aliajului și mărește duritatea lui. Procentul optim de staniu este de 10-12%; un procent mai mare de 12% staniu va crește cu puțin duritatea, în schimb bronzul devine foarte fragil, dar poate fi bine polizat.

Pentru turnarea pieselor se urmărește un conținut ridicat de staniu, zinc și plumb în cupru, pentru a mări fluiditatea aliajului.

După concentrațiile elementelor ce reieș din analiza efectuată pe pinten rezultă că elementele enumerate mai sus (Fe, Zn, Sn, Sb, Pb) au fost adăugate intenționat, meșterii respectiv cunoscând proprietățile acestora în obținerea bronzurilor.

Obiectul (pintenul) este protejat suplimentar împotriva coroziunii de o frumoasă patină (realizată probabil prin procedee termochimice), continuă, de culoare neagră, ce individualizează astfel de obiecte, trimițându-ne la analogii cu piesele elaborate de vikingi.

BIBLIOGRAFIE

R. J. Forbes, *Studies in Ancient Technology*, vol. IX, Leiden, 1964.

Încercările metalelor (colecția STAS), București, 1971.

N. Maghiar, Șt. Olteanu, *Din trecutul mineritului în România*, București, 1970.

Șt. Olteanu, C. Șerban, *Meșteșugurile în Tara Românească și Moldova în evul mediu*, București, 1969.

L'ANALYSE MÉTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES OBJETS EN FER DÉCOUVERTS DANS LA VILLE MÉDIÉVALE DE SIRET EN 1992-1993

RÉSUMÉ

L'étude présente la structure d'un groupe de pièces en fer, découvertes à l'occasion des fouilles archéologiques effectuées à Siret, site du XIV^e-XVI^e siècles. On a déterminé la structure par analyse métallographique et on a mesuré aussi les microduretés dans la zone de ferrite et de perlite. Dans une première phase, les échantillons, après polissage, ont été étudiés inattaqués, pour observer les inclusions d'oxydes, de silicates et de sulfures. On a attaqué ensuite les échantillons avec Nital 2%, pour mettre en évidence la structure.

En conclusion, toutes les pièces ont été obtenues par déformation plastique à chaud, le procédé d'usinage utilisé étant le forgeage libre. Les pièces de Siret, caractérisées par un usinage plus soigné, une relativement moindre granulation, une utilisation intentionnelle des traitements thermiques et thermochimiques, représentent une étape plus avancée de l'usinage du fer au Moyen Âge.

LÉGENDE DES FIGURES

Fig. 1-6. Structures métallographiques des pièces en fer de Siret.