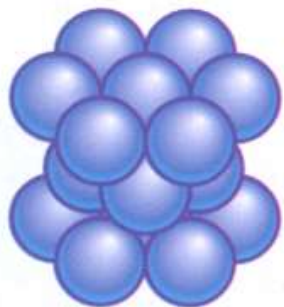
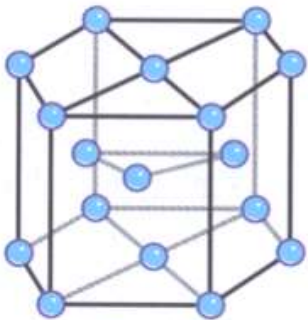


FÉMEK

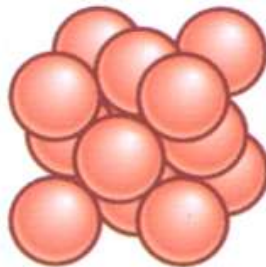
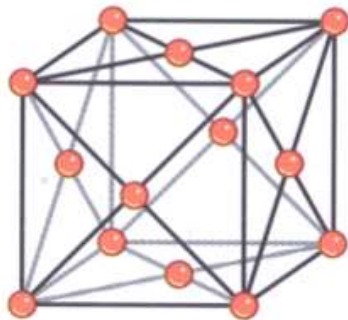
szobahőmérsékleten szilárdak (kivéve: higany)

„fémes kötés” – elektronok mobilitása
jó elektromos és hővezető képesség

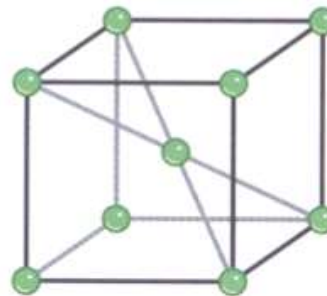
nagy sűrűség
erős fényelnyelés
fémes fény



CPH
(*cink*)



FCC
(*réz, arany, ezüst*)



BCC
(*vas*)

duktilisak, mechanikailag alakíthatók:
dróttá húzhatók, lemezzé kalapálhatók

MEGMUNKÁLÁS

öntött, hőkezelt
fémek: kevés
rácshiba, puhák,
alakíthatók



mechanikai
alakítás



rácshibák
felhalmozódása,
térfogatcsökkenés

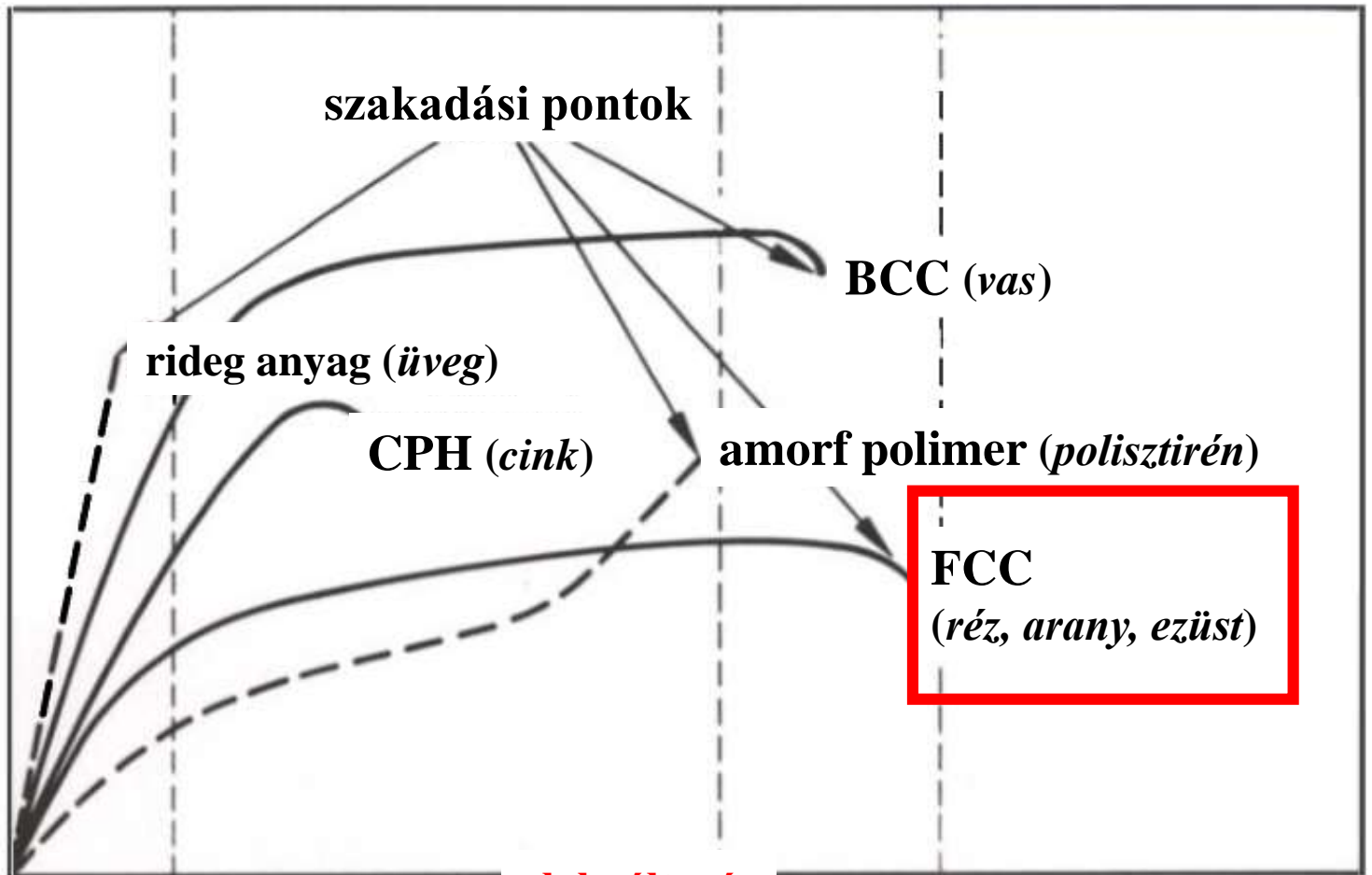


felkeményedés
(duktilitás csökken)



hőkezelés

feszültség



alakováltozás

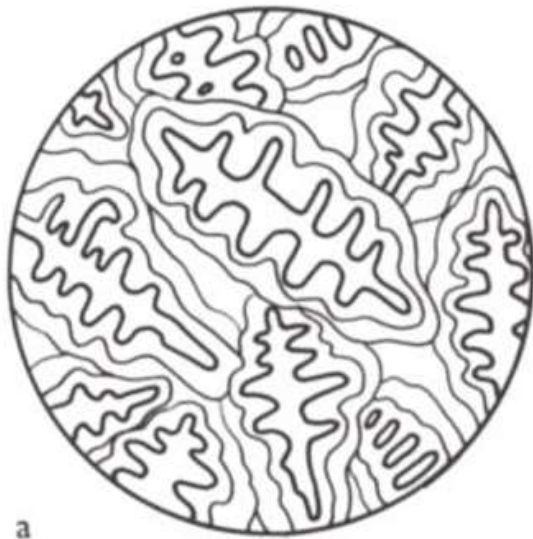
rugalmas alakváltozás képlékeny alakváltozás FCC, BCC **szakadás**

a fém alakításának története visszafejthető

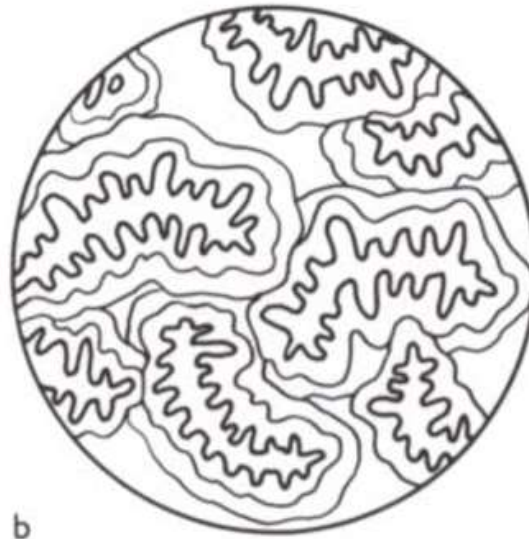
Scott (1991)

A hőkezelési ciklusok finomra hangolásával és a mechanikus alakítás erősségének és irányának megfelelő megválasztásával különböző textúrákat tudunk létrehozni, kontrollálni tudjuk az anyag mechanikai tulajdonságait.

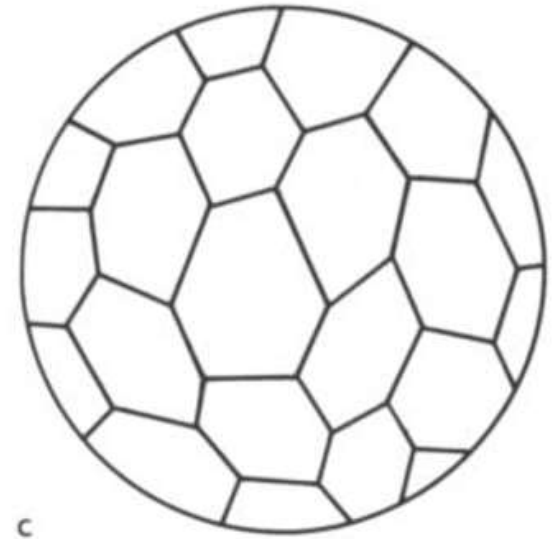
dendrites szövet



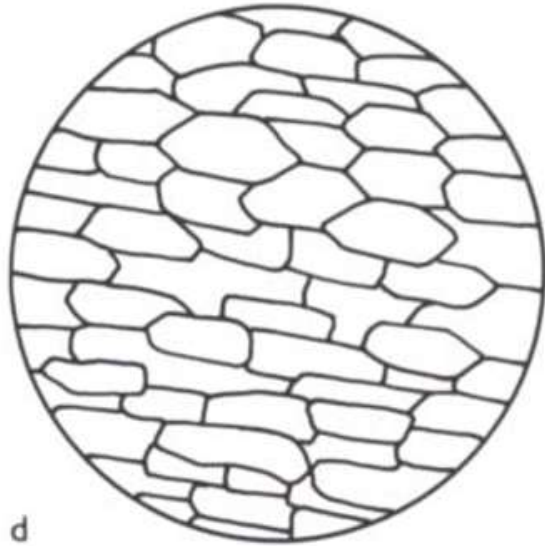
hidegen alakított dendrites szövet



hőkezelt homogén kristályos anyag



*hőkezelt majd
hidegen
alakított fém
szöveve*

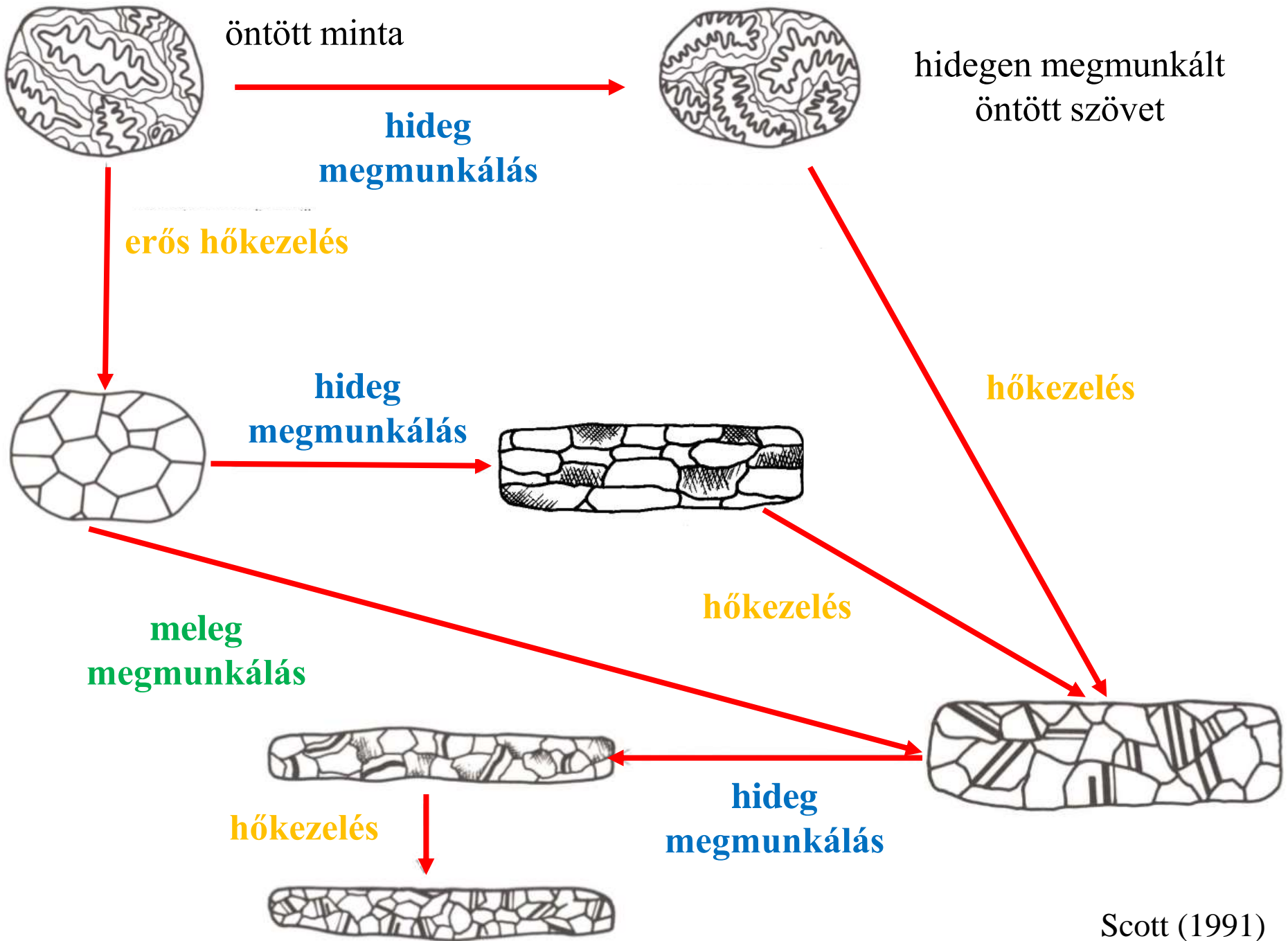


*hideg
megmunkálás
után ismét
hőkezelt fém
szöveve*



*hőkezelés után
újra hidegen
megmunkált
fém szöveve*





ÖSSZETÉTEL

Ötvözetek: két vagy több komponensből állnak.

A komponensek egymásban való oldhatósága különböző lehet.

1. teljesen oldódnak egymásban: arany-ezüst
2. részben oldódnak egymásban: réz-ezüst
3. egyáltalán nem oldódnak egymásban: réz-kobalt

FÁZISDIAGRAMOK

tumbaga: réz + arany,


prekolumbián Közép-Amerika

niello: sötét színű szulfidok (réz~, ezüst~)

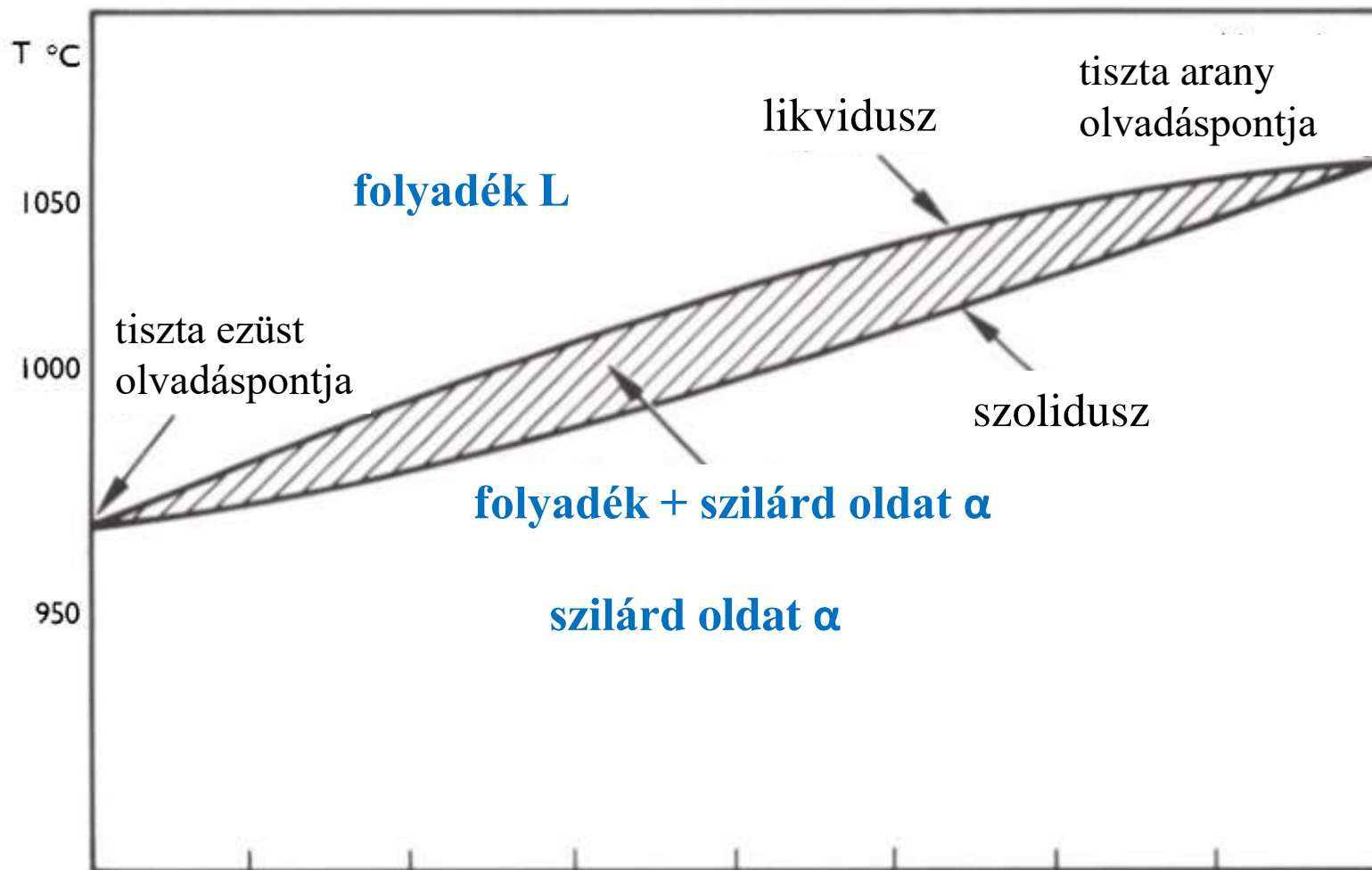
shakudo: arany + réz, kék-lila patina,

Japán

Térképek, amiknek a segítségével megjósolhatjuk, hogy **egyensúlyi** állapotban milyen fázisok lesznek jelen egy ötvözetben.

lassú hűlés  a régészeti leletek többsége

Scott (1991)

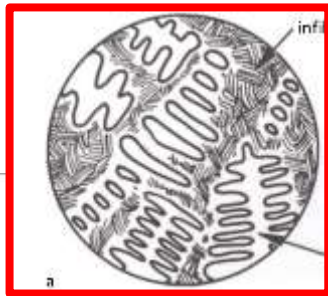


100% ezüst
0% arany

50% ezüst
50% arany

100% arany
0% ezüst

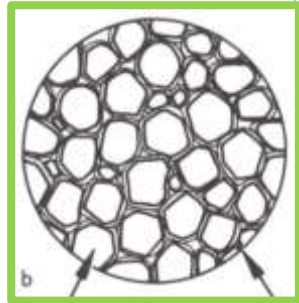
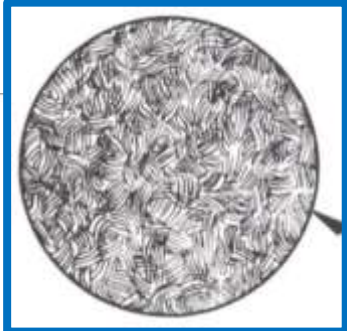
Scott (1991)



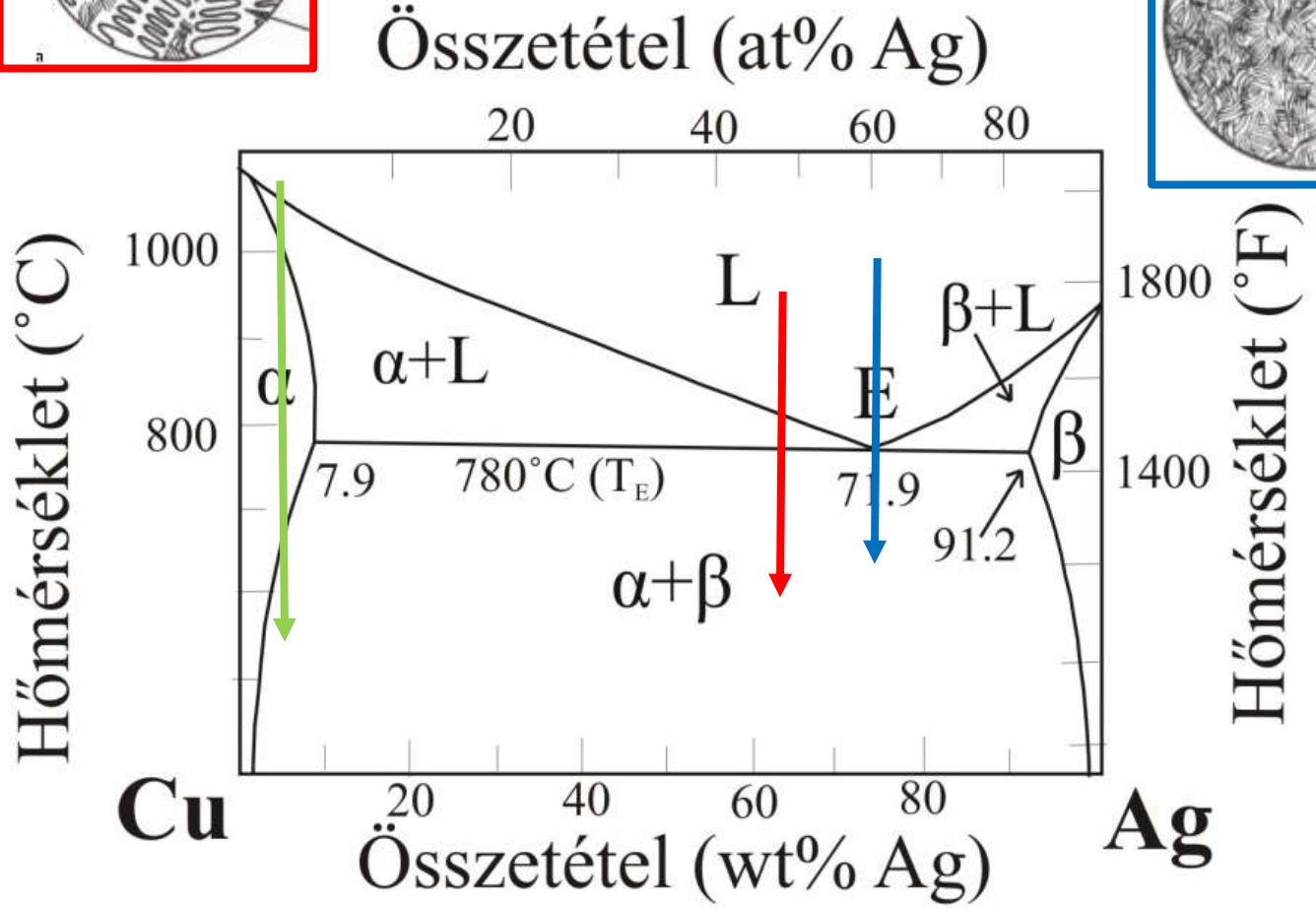
$\alpha + \beta$ eutektikum

$\alpha + \beta$ eutektikum

α dendrit



α szemcse β film



Callister - Materials Science and Engineering: An Introduction, 2000

Scott (1991)

KORRÓZIÓ

Elektrokémiai reakció egy fém és vízzel telített környezete között.

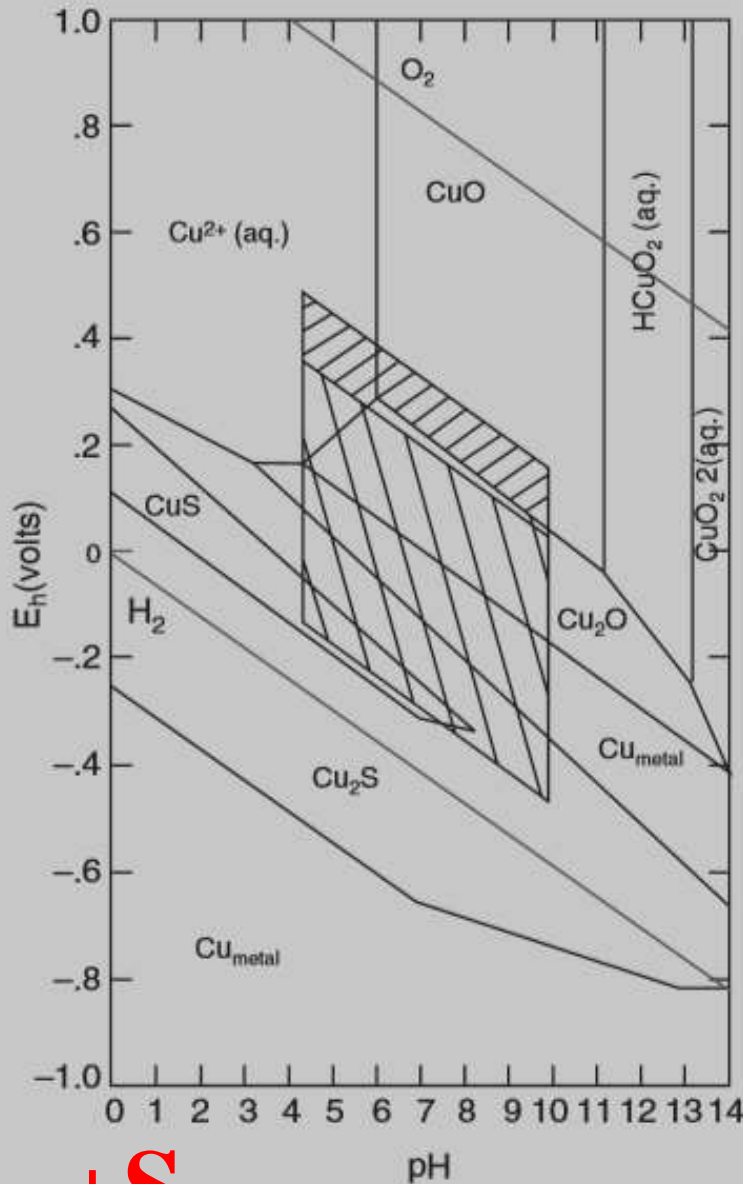
Pl. vas rozsdásodása, azaz nemfémes korróziós termékekké alakulása.

Korrózióvizsgálat a kulturális örökség tárgyain

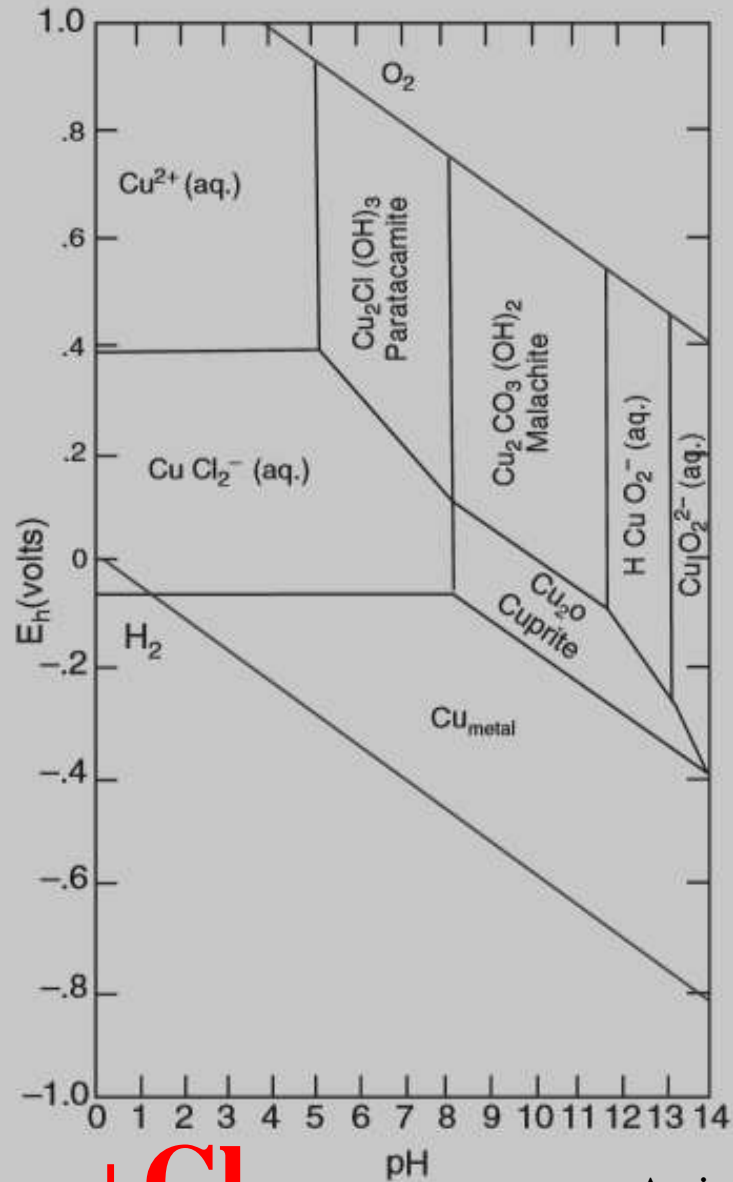
1. Információ a tárgyak eredeti állapotáról
2. Bizonyíték lehet a tárgy eredetiségére
3. Megfelelő restaurálási eljárások kiválasztása

STABILITÁSI DIAGRAMOK

Réz-víz rendszer stabilitási diagramjai



+S



+Cl

Table 3.14. List of metal elements and alloys used in the past, with the approximate time of widespread use (modified from Killick 2001)

Compound	Elemental composition	Earliest reported widespread use	Place
Copper	Cu	7000 BC (native) 5000 BC (smelted)	Near East
Lead	Pb	6th millennium BC	Balkans, Near East
Gold	Au	5th millennium BC	Balkans
Antimony/copper alloy (Sb-bronze)	Sb/Cu	5th millennium BC	Near East
Arsenic/copper alloy (As-bronze)	As/Cu	5th millennium BC	Balkans, Near East
Silver	Ag	4th millennium BC	Balkans, Near East
Tin	Sn	4th millennium BC	Near East
Tin/copper alloy (Sn-bronze)	Sn/Cu	4th millennium BC	Near East, Iran
Zinc/copper alloy (brass)	Zn/Cu	3rd millennium BC	Lesbos
Zinc/tin/copper alloy (gunmetal)	Cu/Sn/Zn	3rd millennium BC	Iraq
Nickel/copper alloy	Ni/Cu	2nd millennium BC	Near East
Iron	Fe	2nd millennium BC	Near East
Tin-lead (pewter)	Sn/Pb	ca 1500 BC	Egypt
Low carbon-bloom	C/Fe	ca 1300–1500 BC	Near East
Mercury	Hg	1st millennium BC	China
Zinc/tin/copper alloy (gunmetal)	Cu/Sn/Zn	ca 500 BC	India
Wootz steel	C/Fe	ca 300 BC	India
Sulphur/copper (niello)	S/Cu	1st century BC	Roman world
Zinc/copper alloy (brass)	Zn/Cu	1st century BC	Roman world
Noric steel	C/Fe	ca 50 BC	Austria
Platinum	Pt	ca AD 100	South America
Sulphur/silver (niello)	S/Ag	4th century AD	Roman world
Gold/copper alloy (tumbaga)	Au/Cu	ca 500 AD	Central America
Damascus steel	C/Fe	900–1100 AD	Near East
Zinc	Zn	10th century AD	India
Sulphur/silver/copper/lead (niello)	S/Ag/Cu/Pb	11th century AD	Byzantine/Islamic
Gold/copper (shakudo)	Au/Cu	12th century AD	Japan
Bismuth/copper alloy	Bi/Cu	ca AD 1500	Peru

a legkorábban
felhasznált fémek
(Cu, Au, Ag)
a legritkábbak a
földkéregben

Table 3.15. List of principal minerals used for metal extraction in the past

Metal	Native	Oxidic ore	Sulphidic ore
Ag	silver Ag	Ag-rich argentovariscite $AgFe_3(OH)_4(SO_4)_2$	chantite-argentite Ag_2S roussite Ag_3AsS_3 pyrrargyrite Ag_2SbS_3 Ag-rich galena (Pb,Ag)S
Au	gold Au		aurstibite $AuSb_2$ gold-amalgam (Au,Ag)Hg ylvanite $(Au,Ag)_2Te_4$
As	arsenic As	hullockite $(Fe,Pb)As_2O_4$ scorodite $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ conichalcite $CaCu(AsO_4)OH$ autinite $CaZn(AsO_4)OH$ erythrite $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ bendatite $PbFe_3(AsO_4)_2(OH)_4$	kutnerudite $(Co,Ni)As_{14}$ calgar AsS orpiment As_2S_3 arsenopyrite $FeAsS$ pyrodoelite $NiAsS$ cobaltite $CoAsS$
Cu	copper Cu	cuprite Cu_2O tenorite CuO delafossite $CuFeO_2$ malachite $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ brochantite $Cu_4(SO_4)(OH)_6$ azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ olivine $Cu_2(AsO_4)OH$ chrysocolla $(Cu,Al)_2H_2Si_2O_7(OH)_4 \cdot n(H_2O)$ chalcantite $CuSO_4 \cdot 5(H_2O)$ atacamite $Cu_2(OH)_2Cl$	chalcopyrite $CuFeS_2$ chalcocite Cu_2S ligonite Cu_2S_3 covellite CuS tormite Cu_3FeS_4 uzonite $CuFeSnS_4$ emanite $(Cu,Fe)_{10}As_2S_{11}$ tetrahedrite $(Cu,Fe)_{13}Sb_4S_{31}$ tourmonite $CuPbSbS_3$ margite $Cu_4As_4S_4$
Fe		goethite $FeO(OH)$ lepidocrocite $FeO(OH)$ magnetite Fe_3O_4 hematite Fe_2O_3 siderite $FeCO_3$ ankerite $Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2$ jarosite $KFe_3(OH)_4(SO_4)_2$	pyrrhotite $Fe_{1-x}S_x$ pyrite-marcasite FeS_2 arsenopyrite $FeAsS$
Hg		montroydite HgO	cinabar HgS
Pb		litharge-massicot PbO cerussite $PbCO_3$ anglesite $PbSO_4$ phosgenite $Pb_2(CO_3)Cl_2$ laurionite $Pb(OH)Cl$	galena PbS soulangeite $Pb_2Sb_4S_{11}$ emseyite $Pb_3Sb_4S_{11}$ tourmonite $CuPbSbS_3$
Sb		cervantite $Sb_3Sb_5O_4$ kermesite Sb_2S_5O senarmontite Sb_2O_3 stibiconite $Sb_2Sb_5O_8(OH)$ valentinite Sb_2O_5	tibnite Sb_2S_3 tetrahedrite $(Cu,Fe)_{13}Sb_4S_{31}$ tourmonite $CuPbSbS_3$ soulangeite $Pb_2Sb_4S_{11}$ emseyite $Pb_3Sb_4S_{11}$ pyrrargyrite Ag_2SbS_3 illmanite $NiSbS$
Sn		cassiterite SnO_2	stannite $Cu_3FeSn_3S_4$
Zn		zincite $(Zn,Mn)O$ smithsonite $ZnCO_3$ emmonophite Zn_4 hemimorphite $Zn_4(OH)_2CO_3$	phalerite-wurtzite $(Zn,Fe)S$

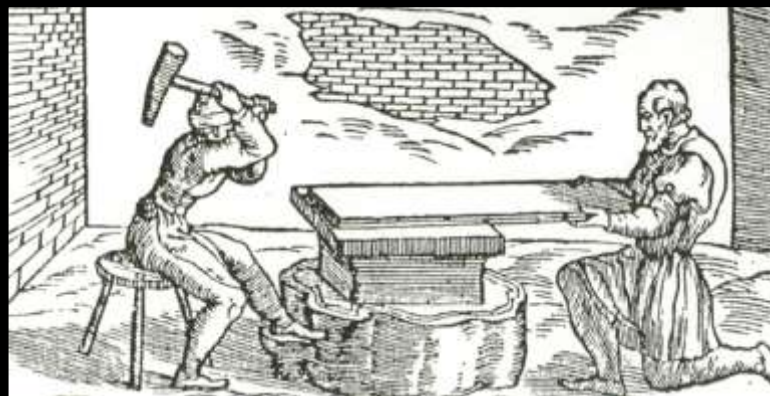
Az egyes fémek történeti felhasználása a fém-oxigén kötés felszakíthatóságával függ össze. Azaz egy fém széles körű történeti felhasználása attól függött, hogy redukáló atmoszférában el tudták-e érni az oxigén-fém kötés felszakításához szükséges hőmérsékletet. Egyszerű pirotechnológiai eszközökkel (1200-1300 °C a korai kemencékben) az elterjedt oxidos érceknek csak egy kisebb része volt fémmé redukálható.

ESETTANULMÁNY

történeti fémfonalak
készítéstechnikájának vizsgálata



**Azonosíthatók-e a korabeli
fémfonalkészítési technikák?**



**Rekonstruálható-e az
aranyozás módja?**

Milyen a fonalak finom rétegszerkezete?



Milyen vastag a felületi aranyréteg?

Hogyan változik a kémiai összetétel a rétegeken keresztül:

van-e az aranyozási technikára utaló elemdúsulás (Cu, Hg) az arany/ezüst réteghatáron?

A MINTÁK



mintaelőkészítés: cm – mm

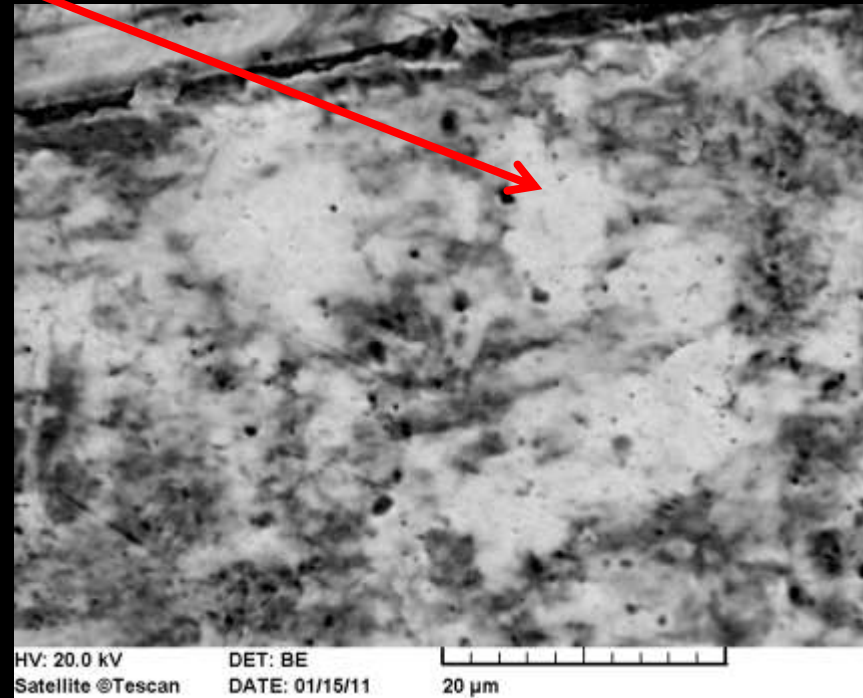
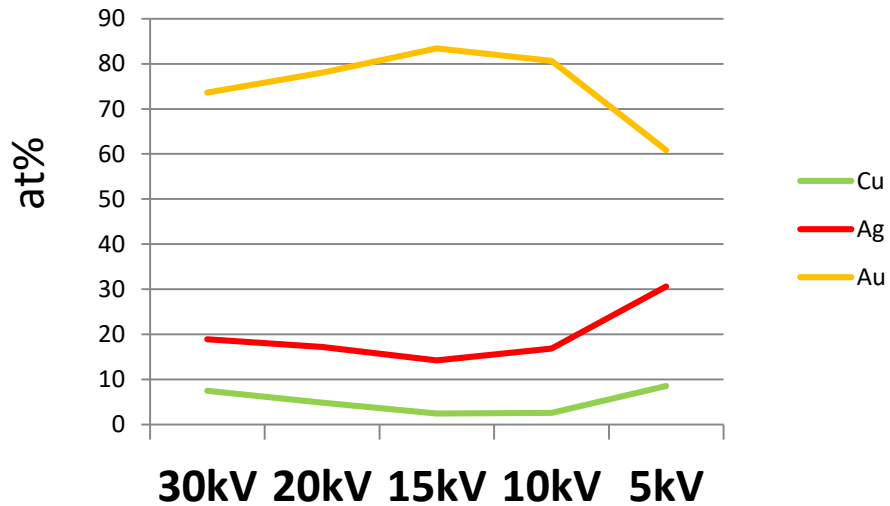


400 μm

szoknya hímzése, kontúrozó, magyar hímzés c. 1610

ELSŐ VIZSGÁLATOK

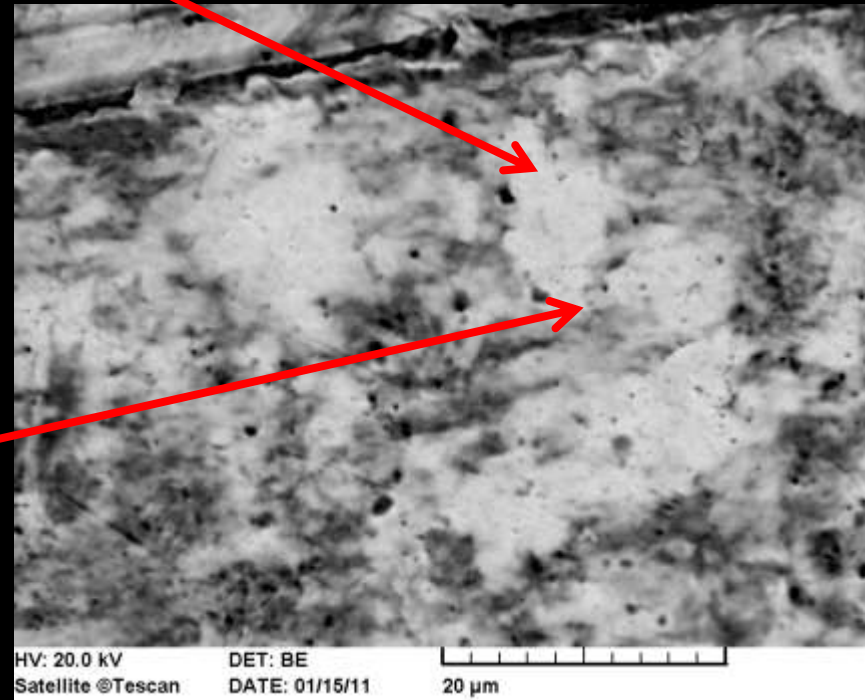
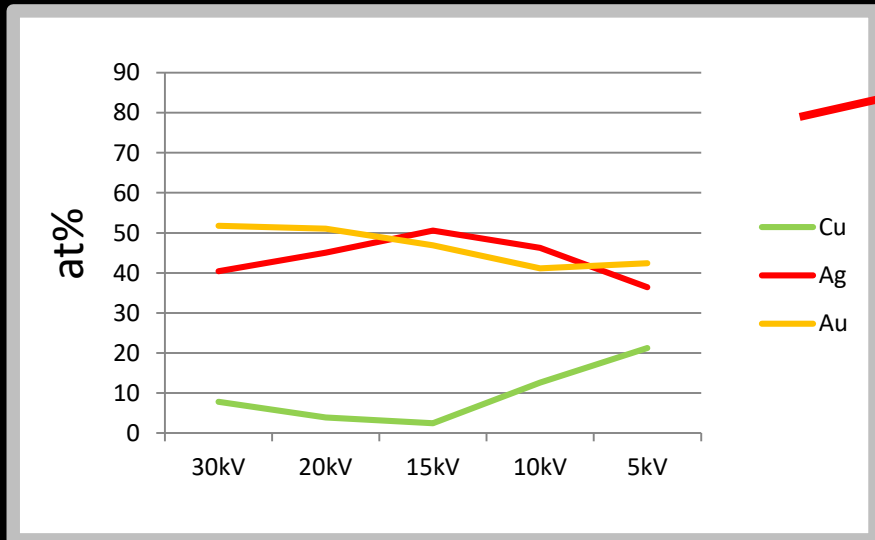
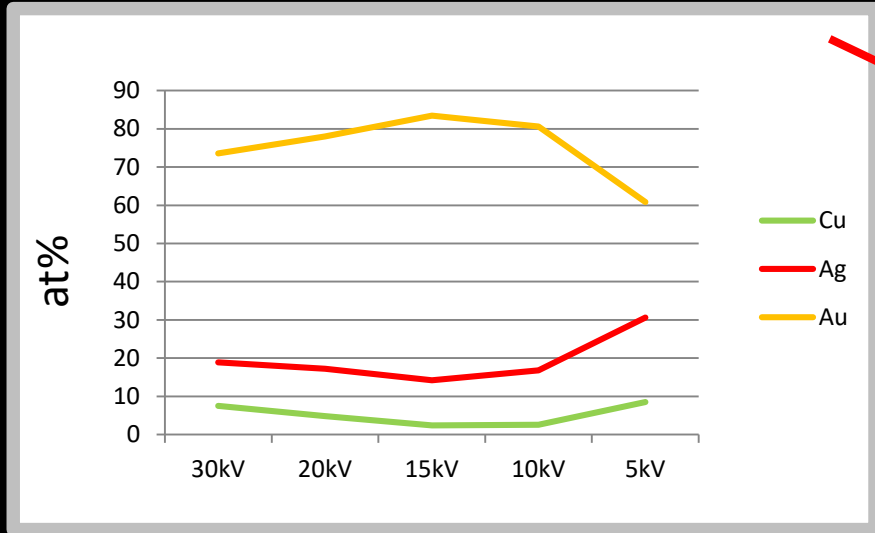
FELÜLETI EPMA



$\text{Cu/Ag} = 0.05 \text{—} 0.58$

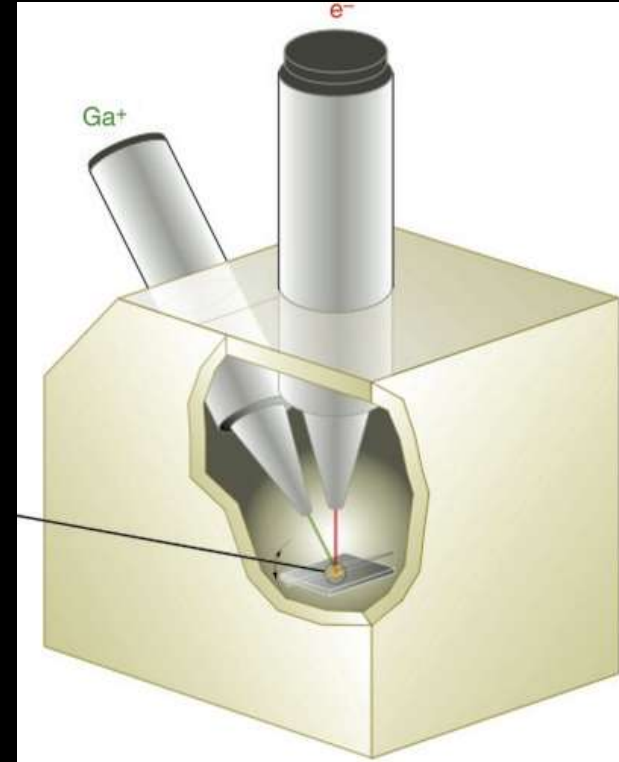
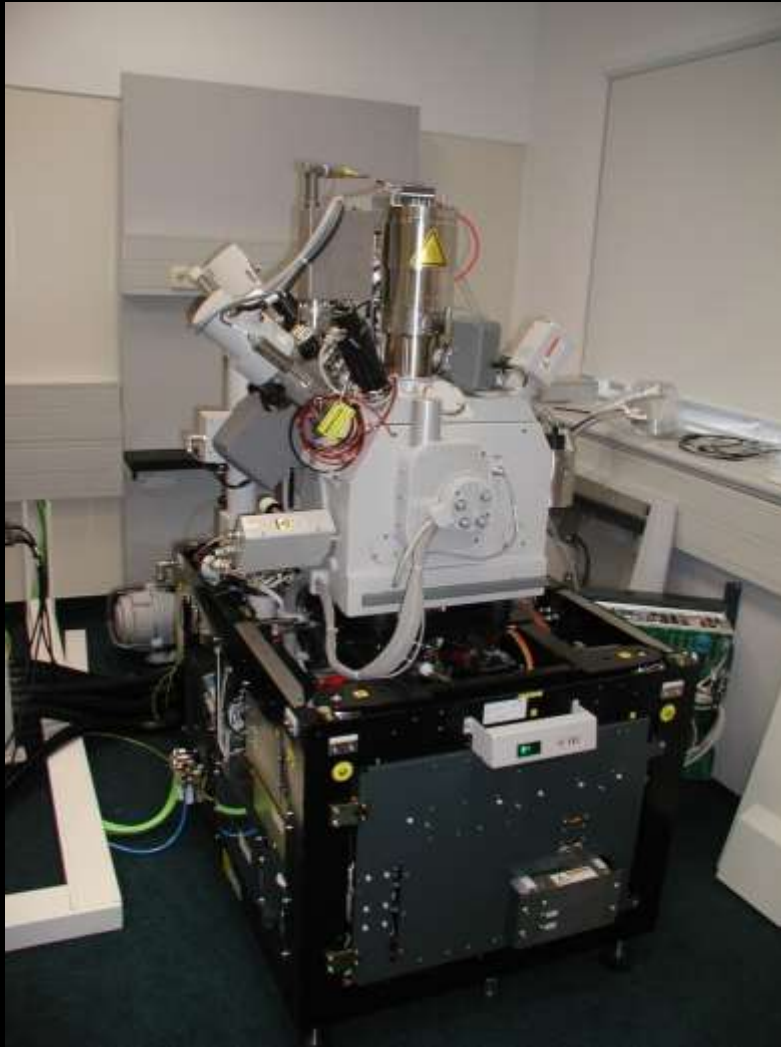
ELSŐ VIZSGÁLATOK

FELÜLETI EPMA

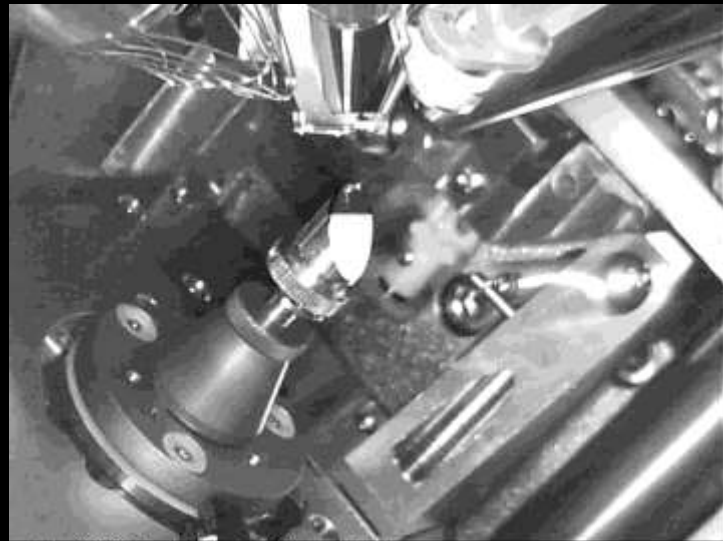


$Cu/Ag=0.05—0.58$

AZ ÚJ MÓDSZER: ELEKTRONSUGARAS MIKROELEMZÉSSEL KOMBINÁLT FIB/SEM ANALÍZIS

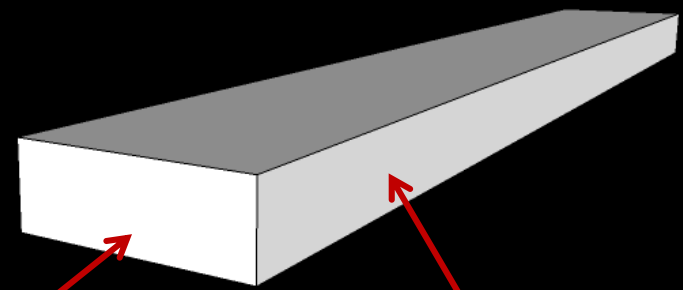


A MÓDSZER



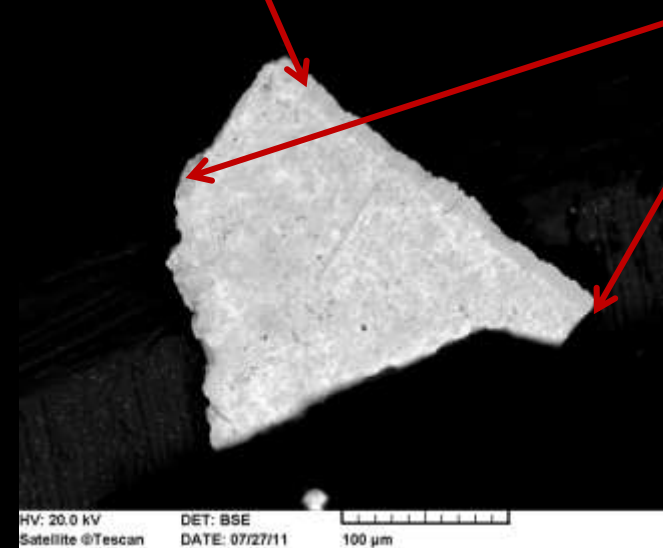
4/13/2011 det x: 1.2990 mm tilt
11:25:23 AM IR y: -5.0579 mm 45°

mintaelőkészítés:
mm – μm



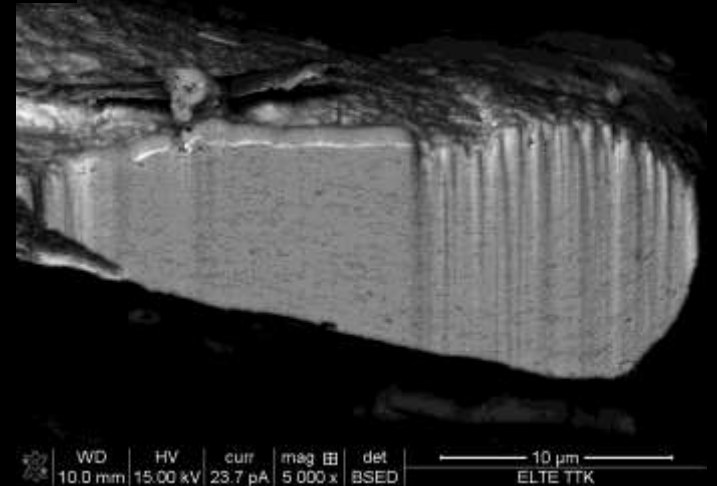
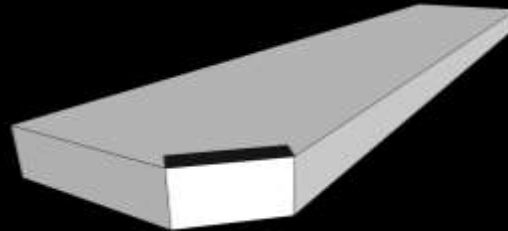
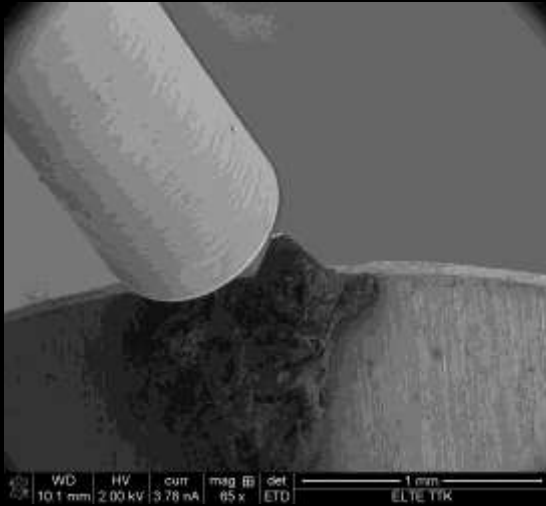
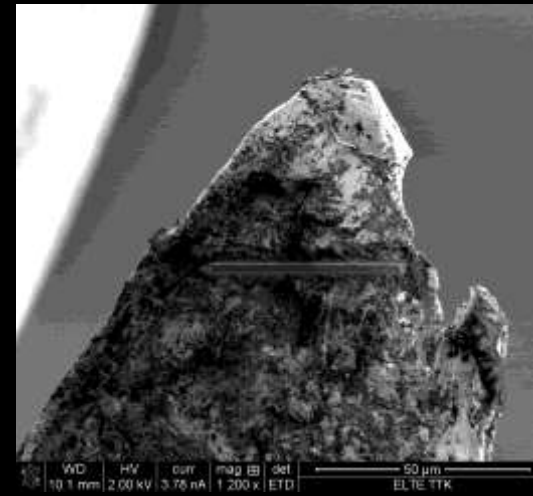
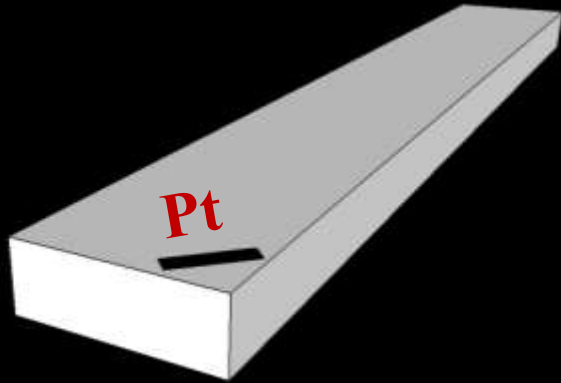
új, a
mintaelőkészítés
során kialakult
él

eredeti, a 15.
századi
aranyműves
vágta él



HV: 20.0 kV DET: BSE
Satellite @Tescan DATE: 07/27/11 100 μm

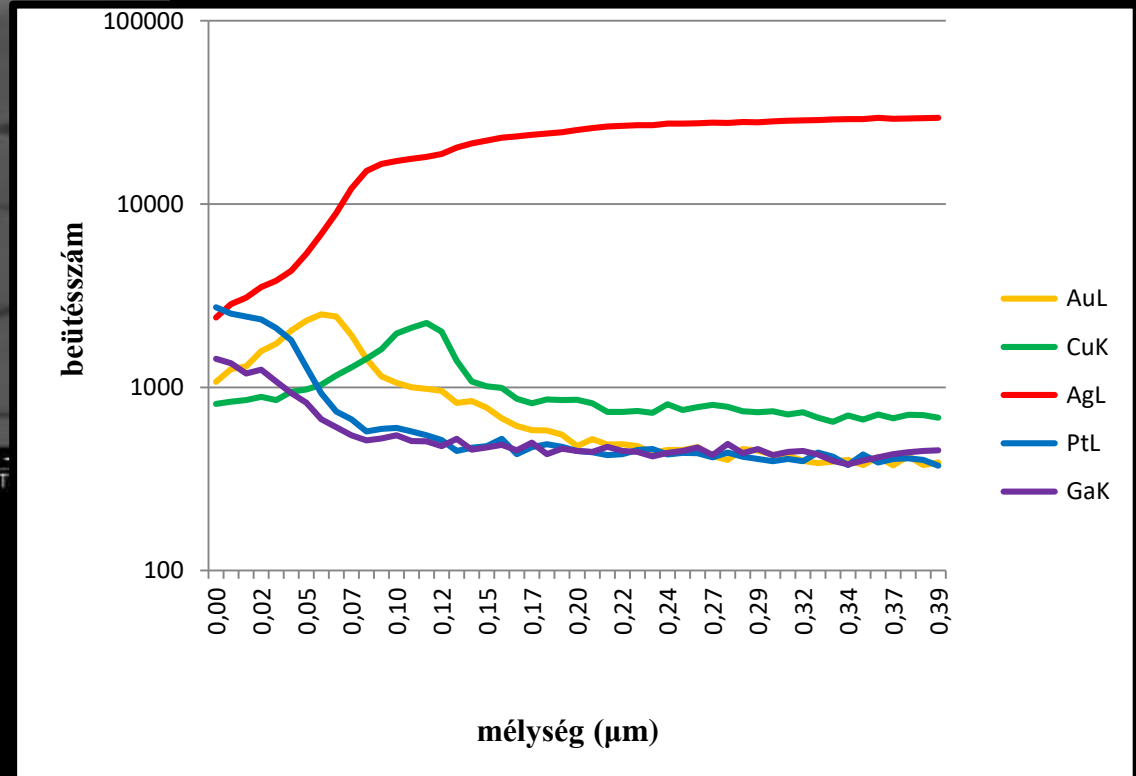
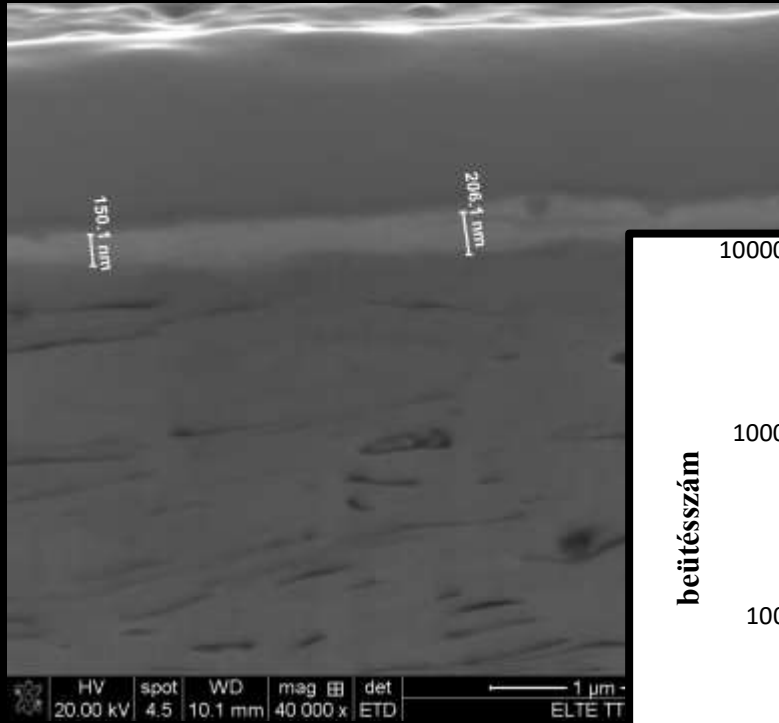
A MÓDSZER



mintaelőkészítés: μ m – nm
Pt-lerakás, ionmegmunkálás

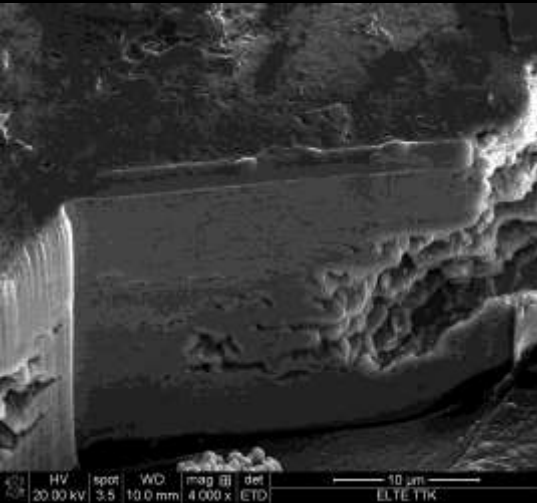
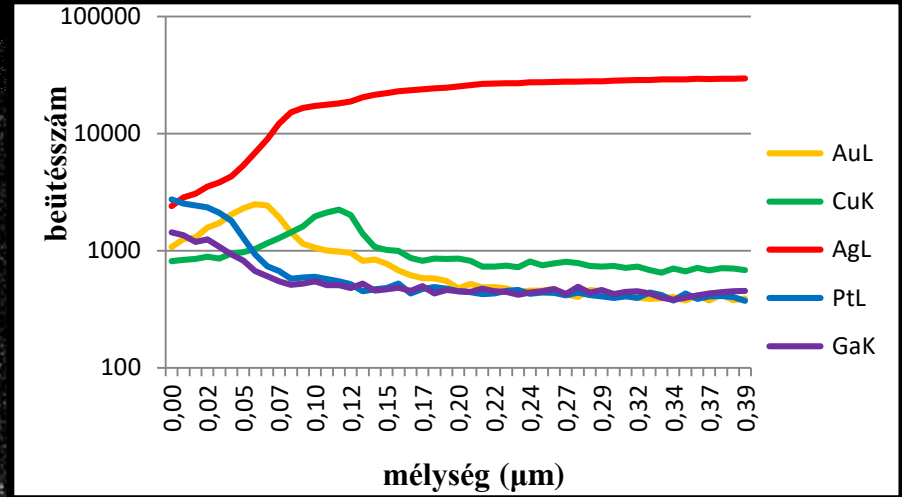
ELSŐ VIZSGÁLATOK

KERESZTMETSZETI EPMA



ELSŐ VIZSGÁLATOK

KERESZTMETSZETI EPMA

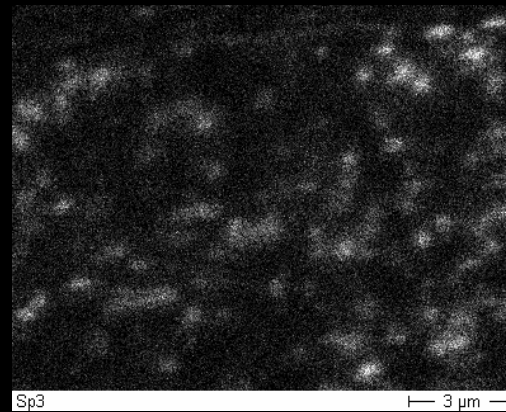
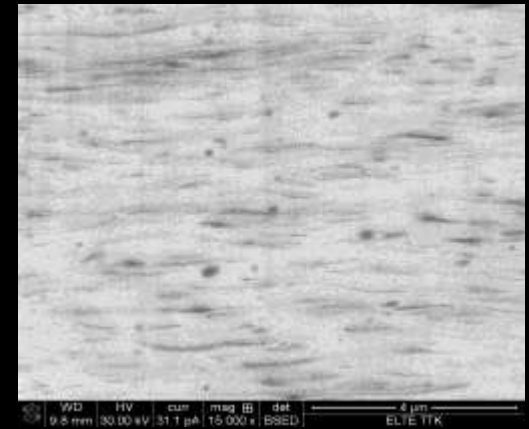
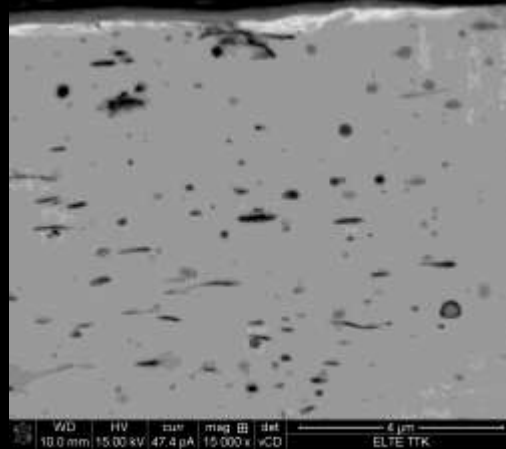
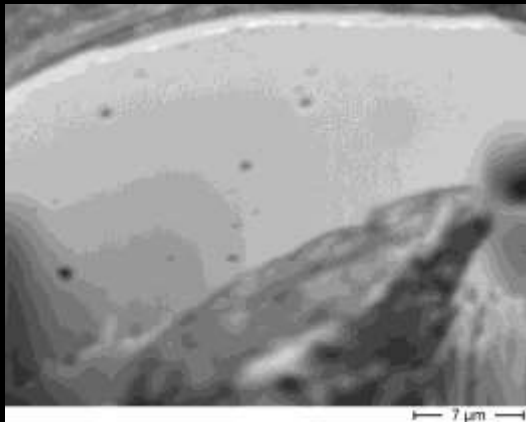


Sp3

8 μm

EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 1

finom textúra/fémötvözés



Cu

	wt%	at%
Cu	1,11	1,86
Ag	98,89	98,14

2x2 μm²

	wt%	at%
Cu	4,65	7,64
Ag	95,35	92,36

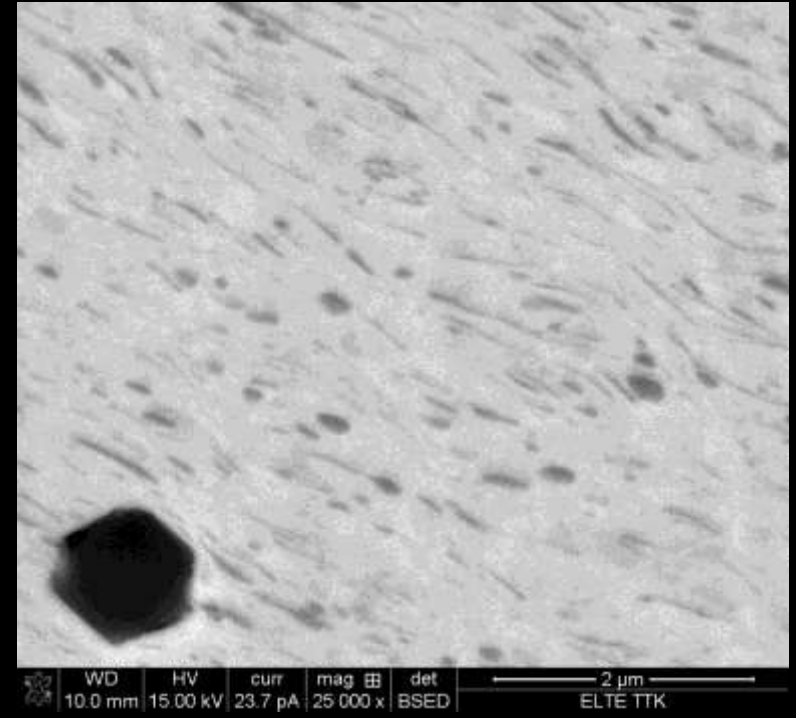
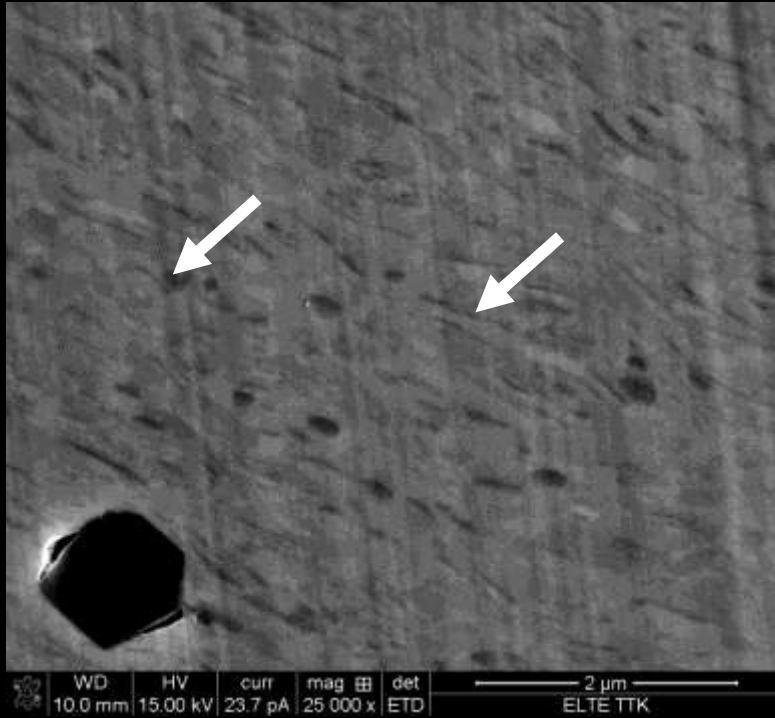
térképezett terület

	wt%	at%
Cu	9,23	14,73
Ag	90,77	85,27

térképezett terület

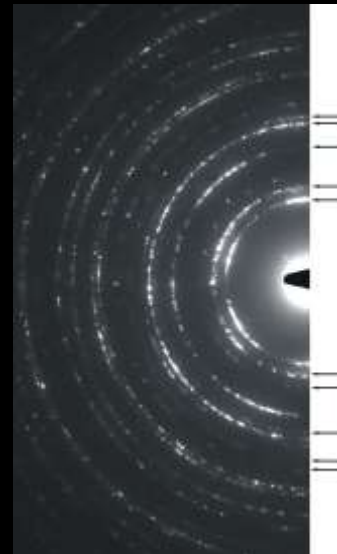
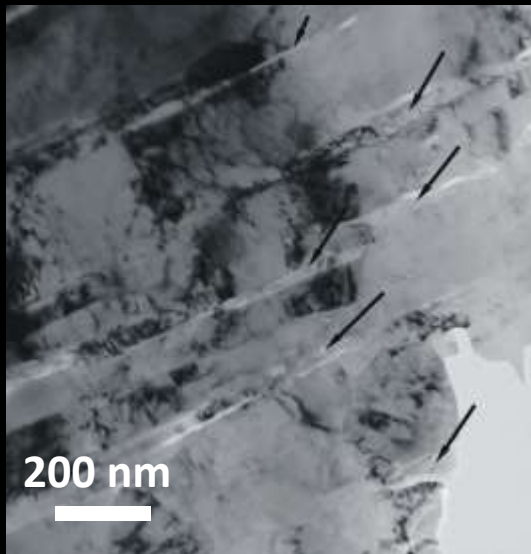
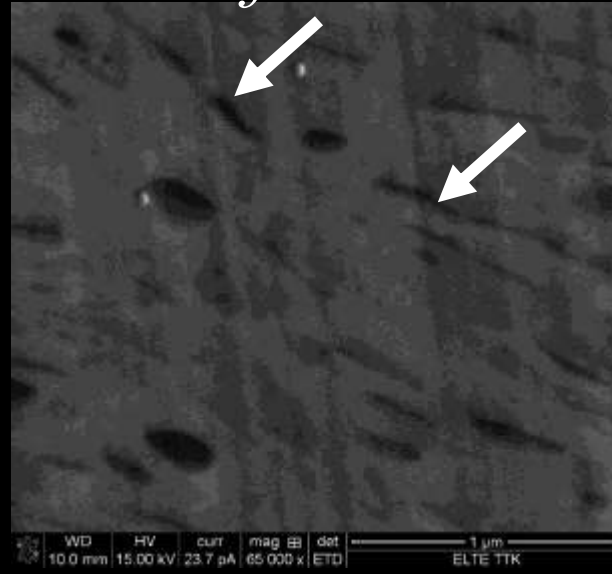
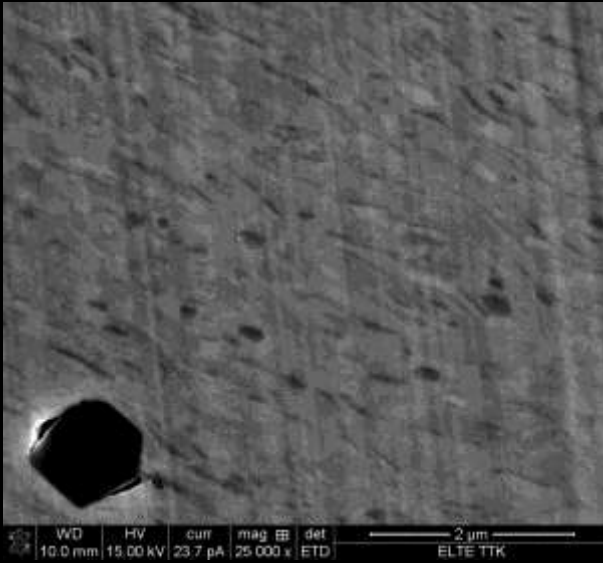
EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 1

finom textúra/fémötvözés



EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 1

finom textúra/fémötvözés

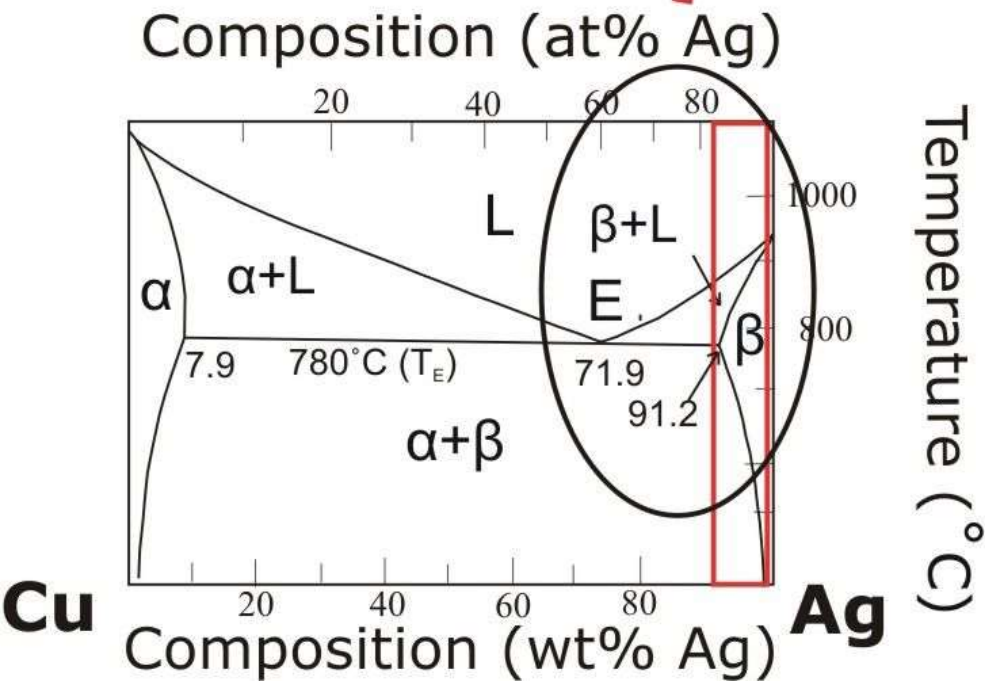


Ag

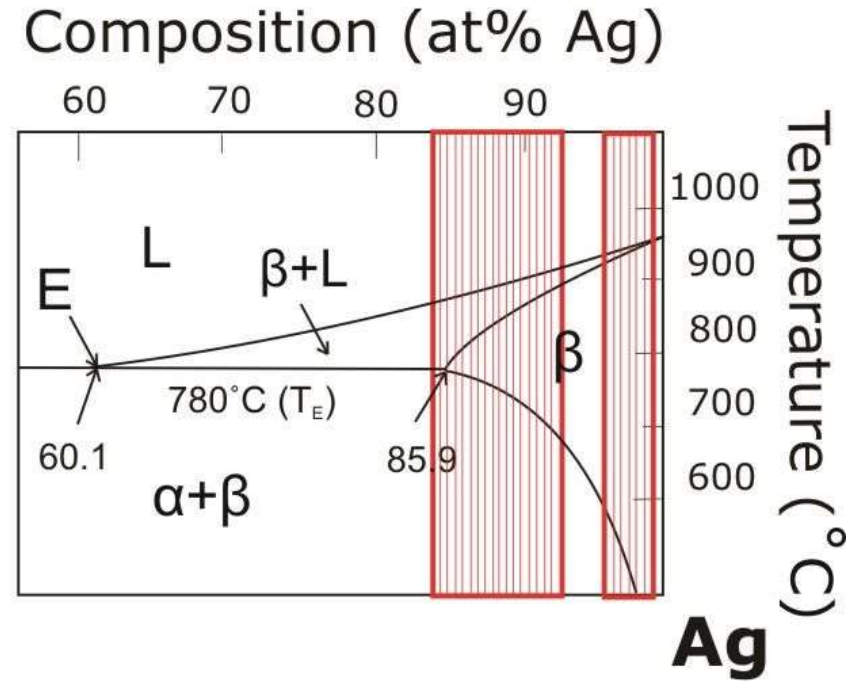
Cu

EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 1 *finom textúra/fémötvözés*

A

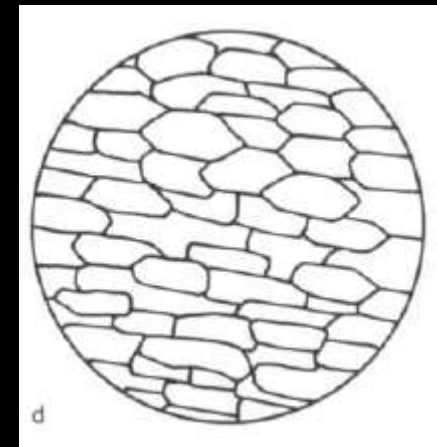
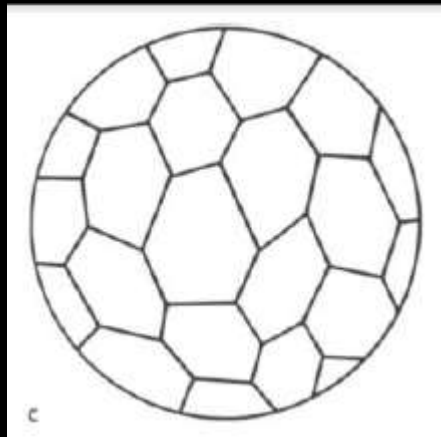
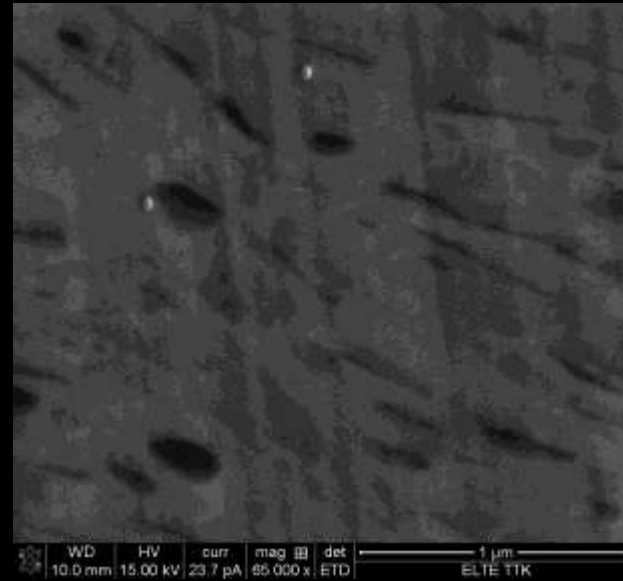
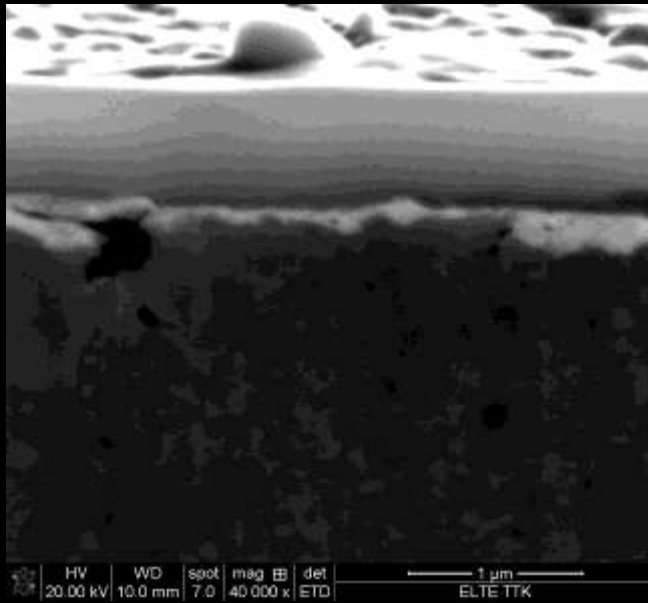


B



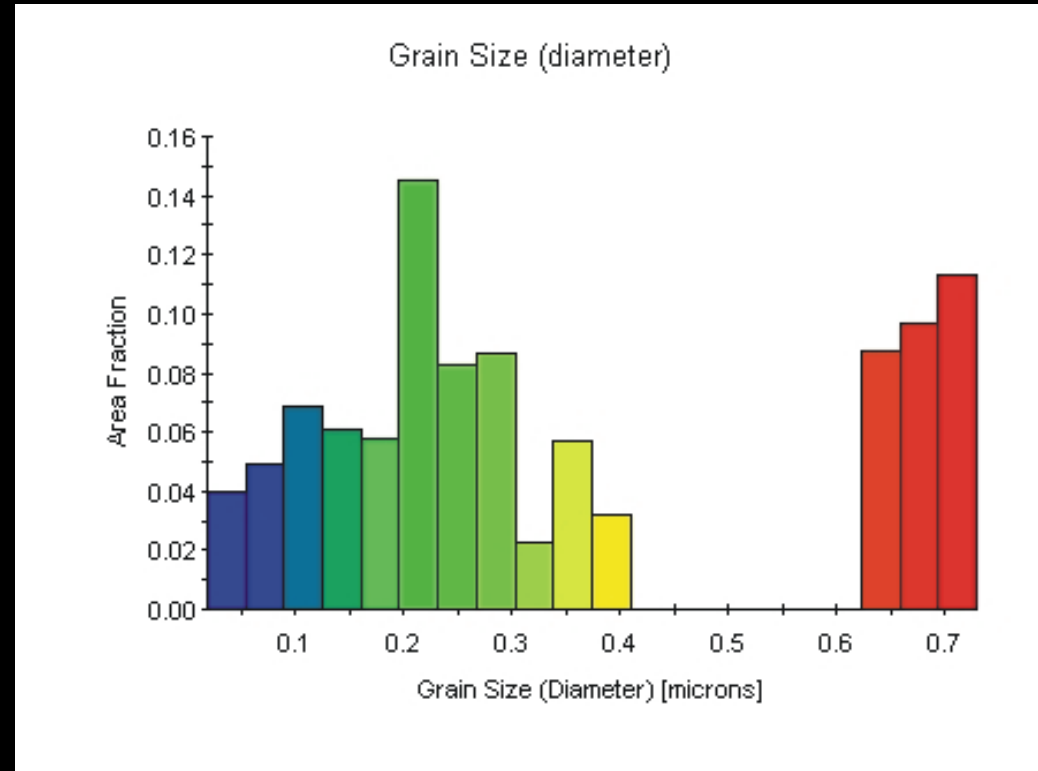
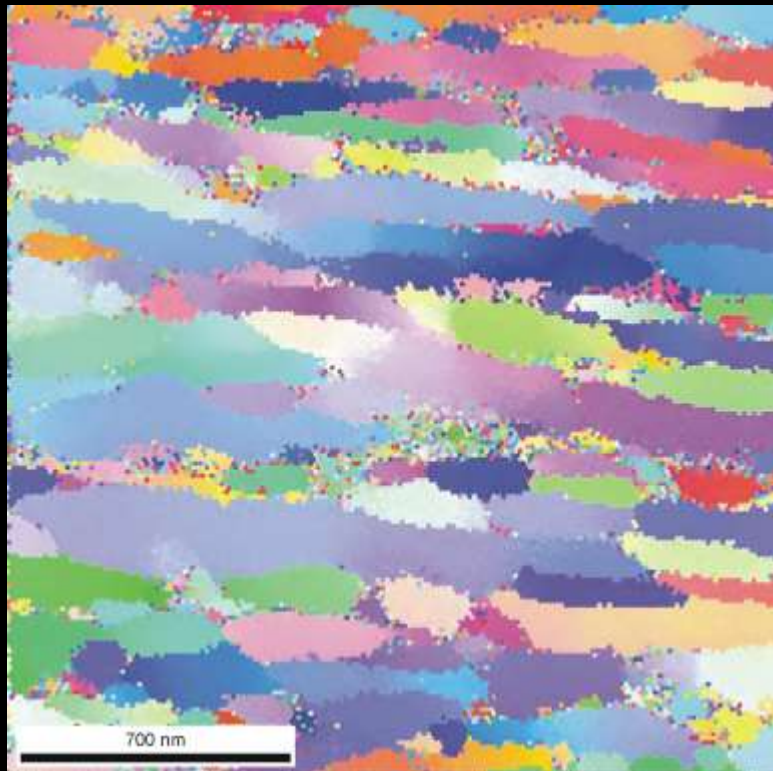
EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 2

finom textúra/fémmegmunkálás



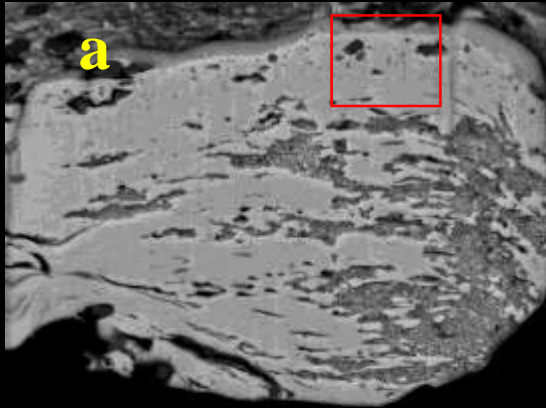
EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 2

finom textúra/fémmegmunkálás

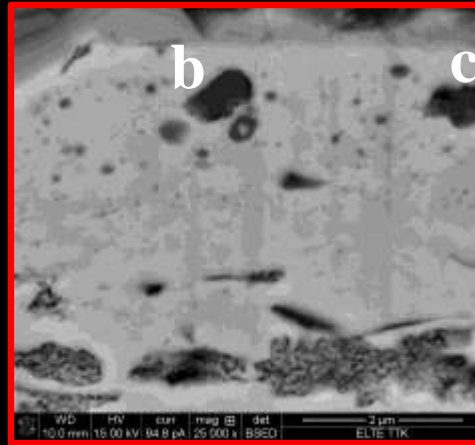


EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 3

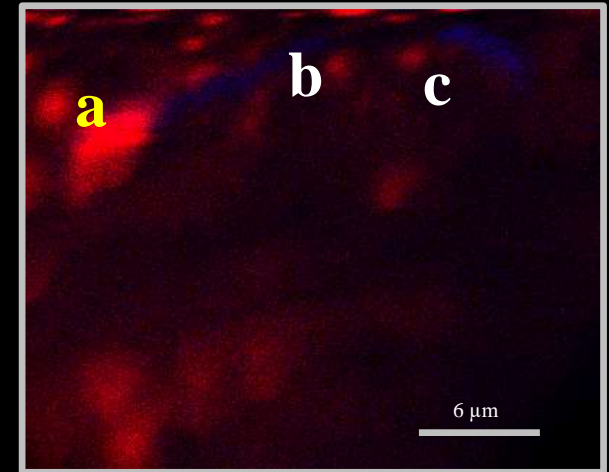
finom textúra/ércfeldolgozás



WD 10.0 mm HV 15.00 kV cur 94.8 pA mag 25.000 x det BSED ELTE TTK

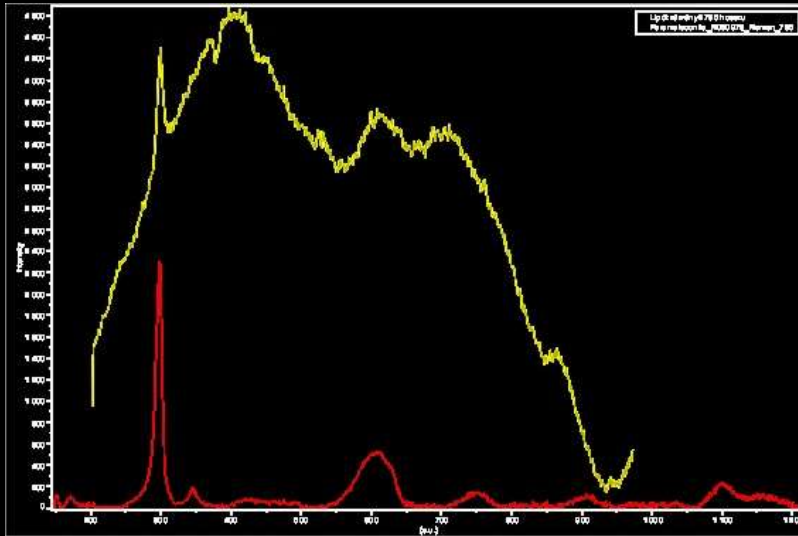


WD 10.0 mm HV 15.00 kV cur 94.8 pA mag 25.000 x det BSED ELTE TTK



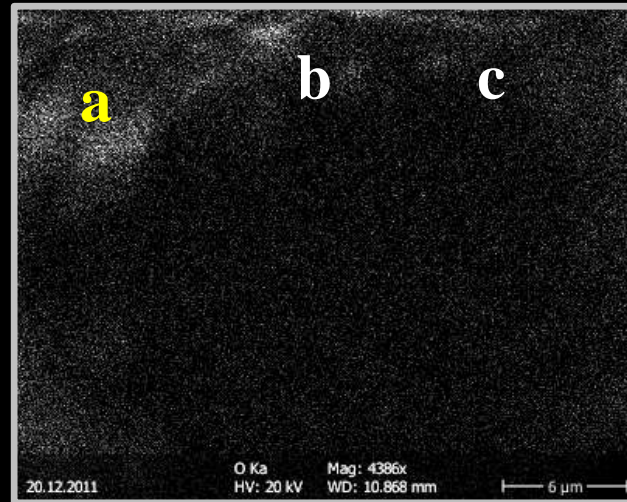
6 μm

Pt Cu



a, paramelakonit (Cu_4O_3)

(RRUFF: R060978)

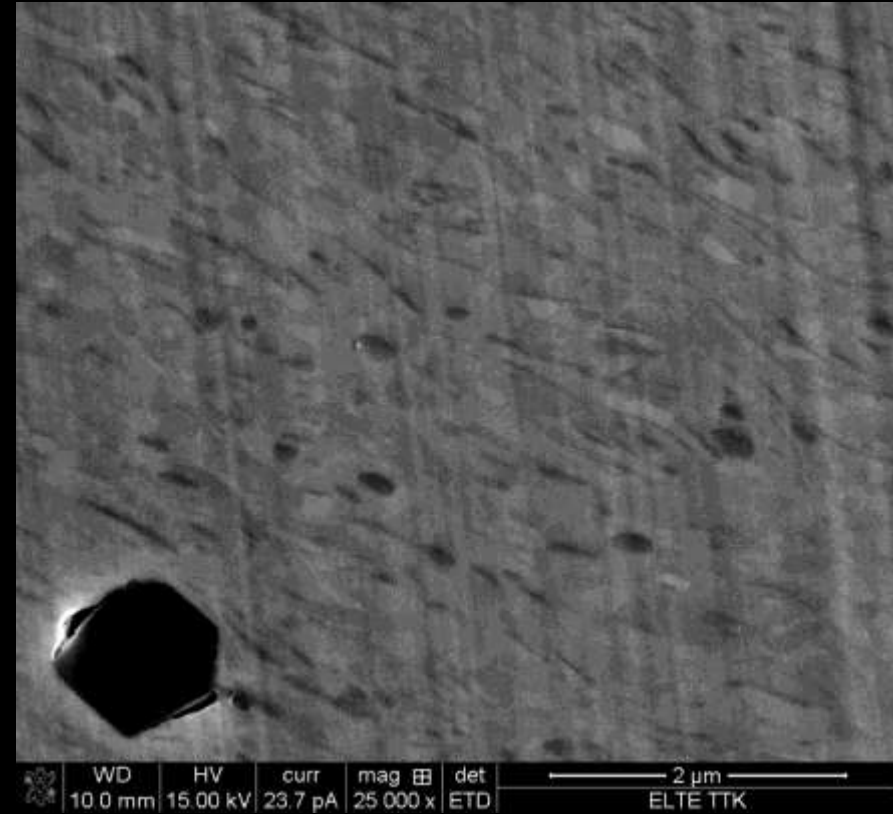
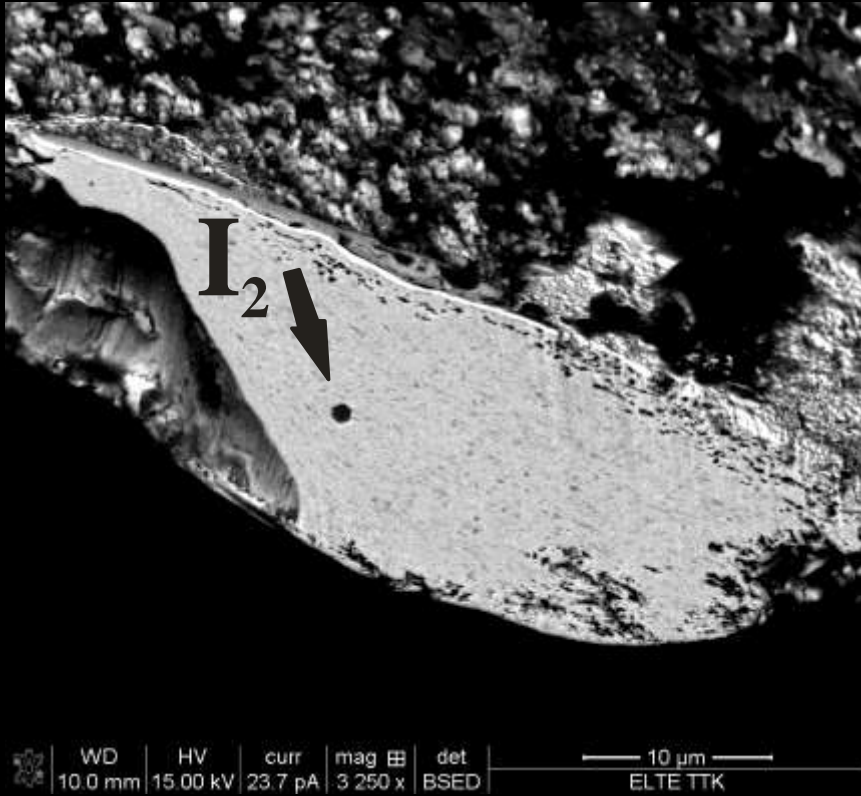


20.12.2011 O Ka Mag: 4386x HV: 20 kV WD: 10.868 mm

O

EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 3

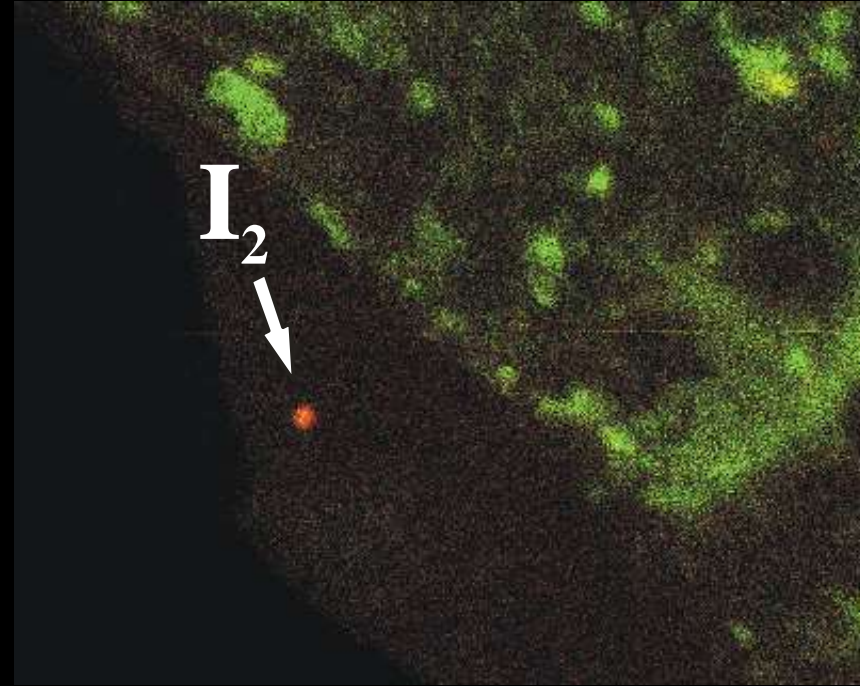
finom textúra/ércfeldolgozás



EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 3 *finom textúra/ércfeldolgozás*



WD 10.0 mm | HV 15.00 kV | curr 23.7 pA | mag 3 250 x | det BSED | 10 μ m | ELTE TTK



Fe, Cu



Fe

02.11.2012 | FeKa | Mag: 2165x | HV: 20 kV | WD: 10.859 mm | 10 μ m

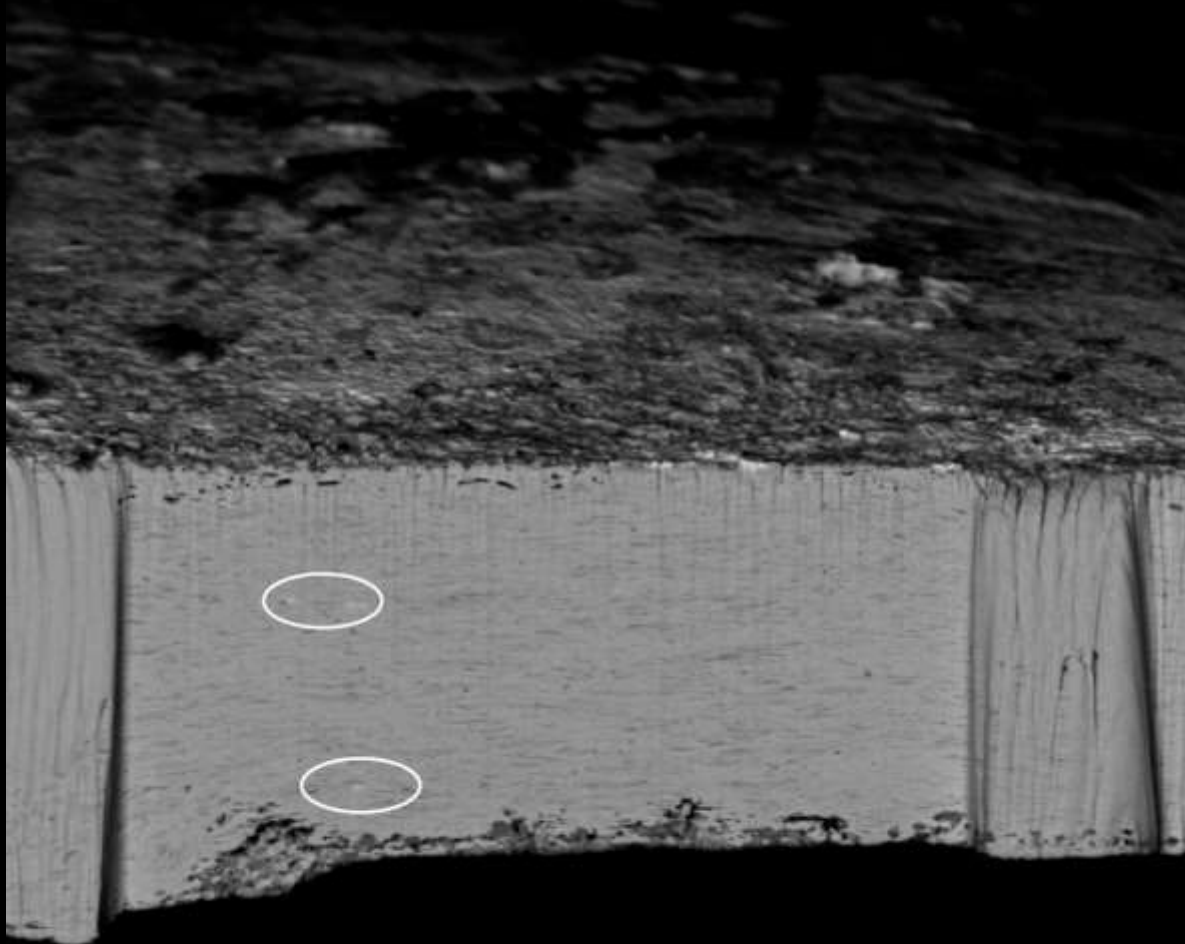


O

02.11.2012 | O Ka | Mag: 2165x | HV: 20 kV | WD: 10.859 mm | 10 μ m

EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 3

finom textúra/ércfeldolgozás



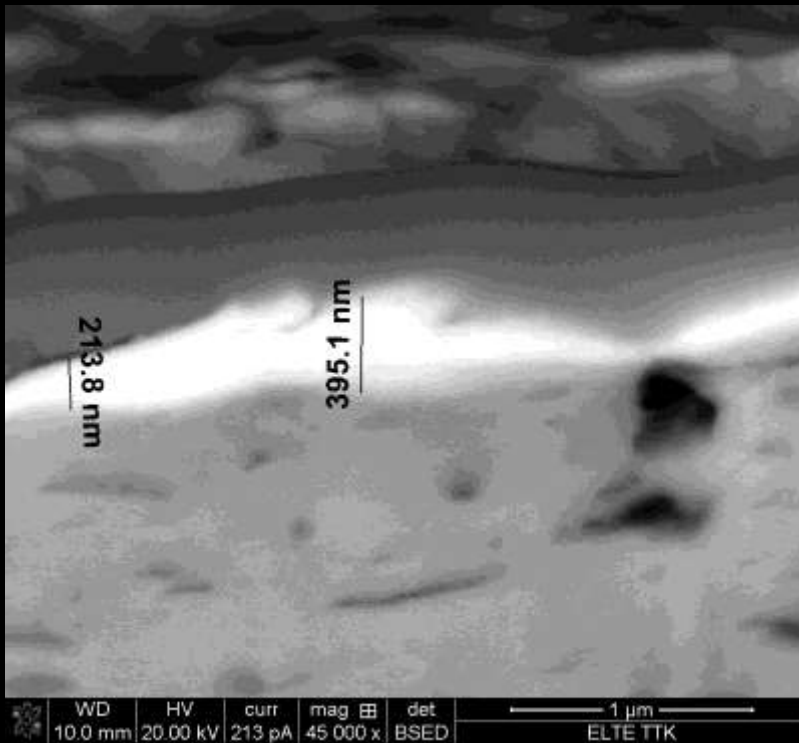
	WD	HV	curr	mag	det
	10.0 mm	15.00 kV	47.4 pA	2 500 x	BSED

20 μ m
ELTE TTK

EREDMÉNYEK az aranyréteg1

finom textúra/aranyozás

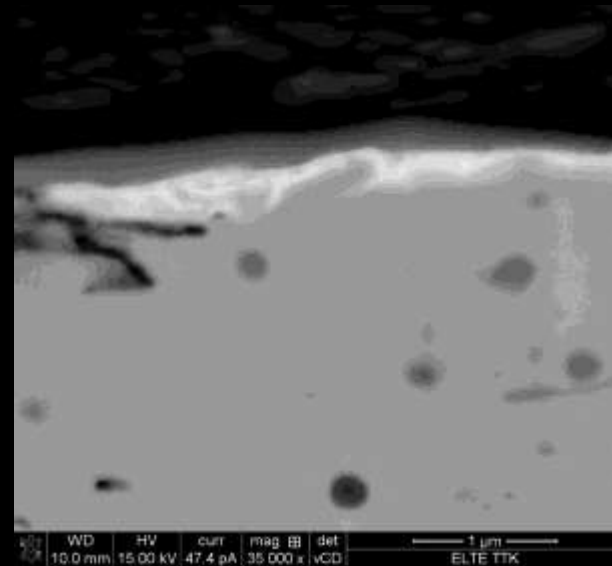
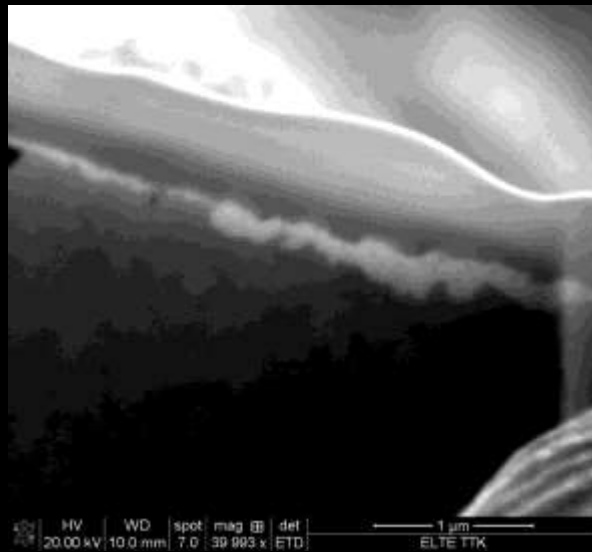
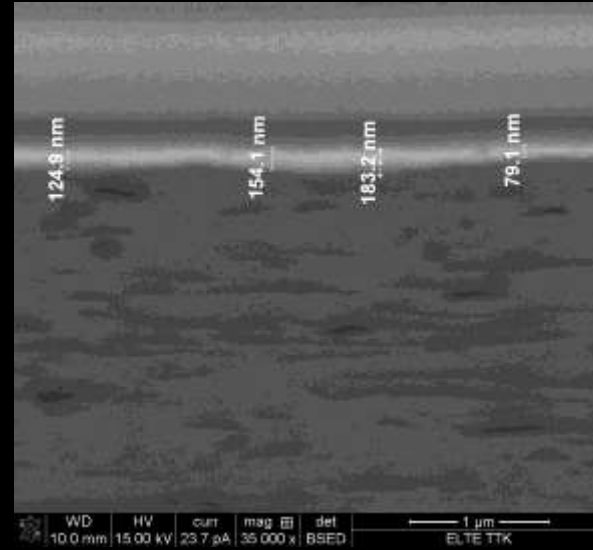
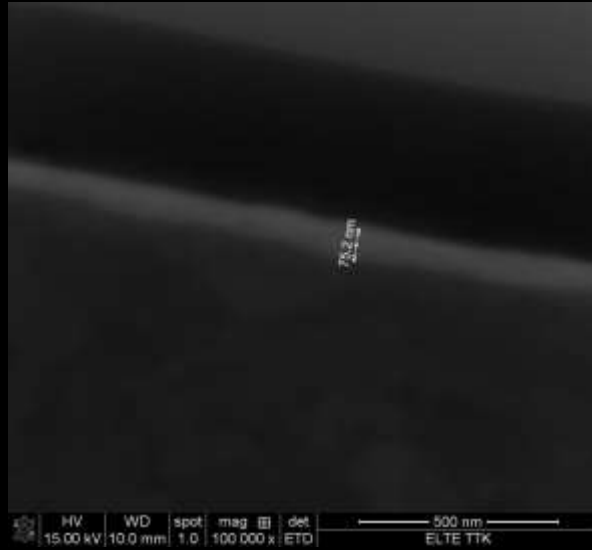
vastagság



EREDMÉNYEK az aranyréteg 2

arany/ezüst határvonal

finom textúra/aranyozás



EREDMÉNYEK az aranyréteg 3

higany

finom textúra/aranyozás

WDX

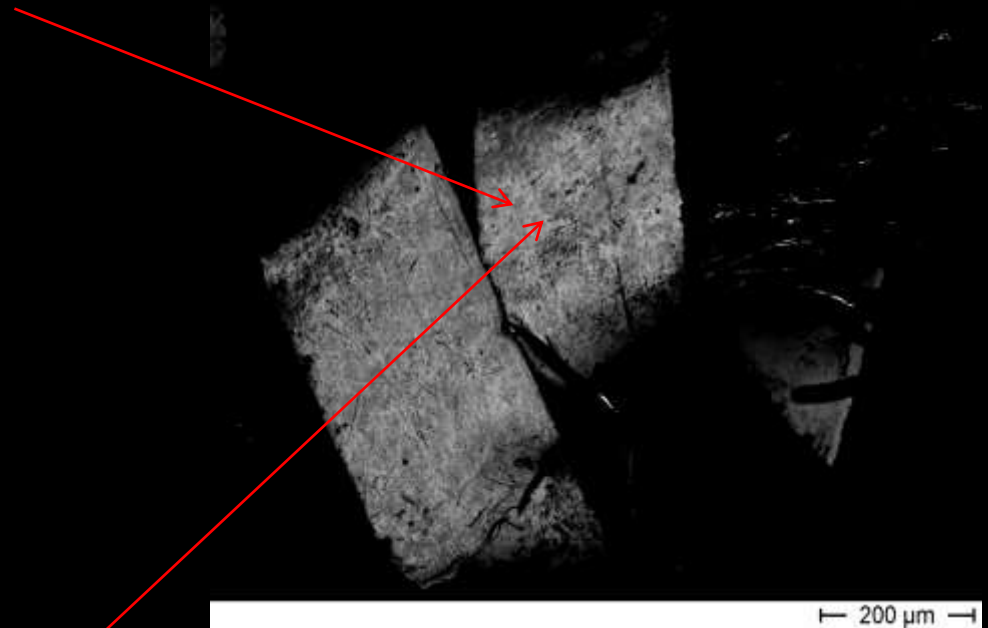
világos

	wt%	at%
Cu	3,32	8,07
Ag	25,67	36,72
Au	69,3	54,17
Hg	1,35	1,04
total	99,47	

WDX

sötét

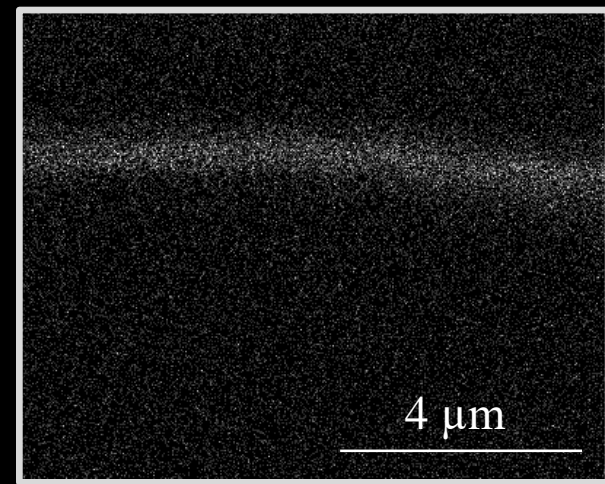
	wt%	at%
Cu	3,6	5,64
Ag	83,93	88,17
Au	10,60	6,10
Hg	0,17	0,10
total	97,86	



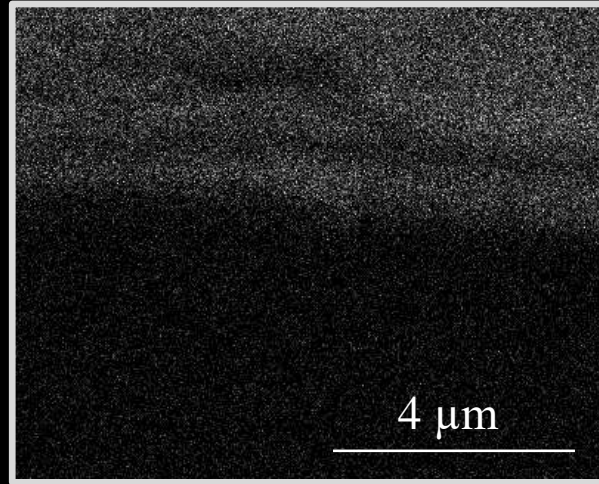
EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 4

higany

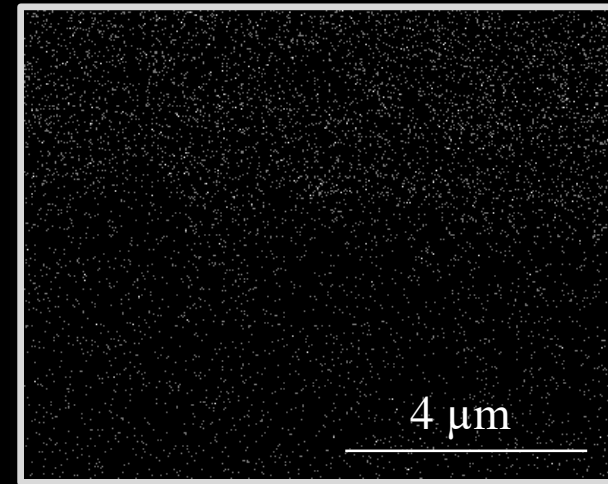
finom textúra/aranyozás



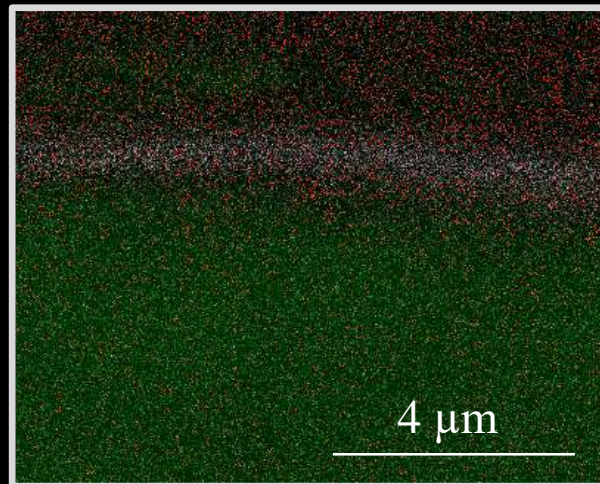
Pt



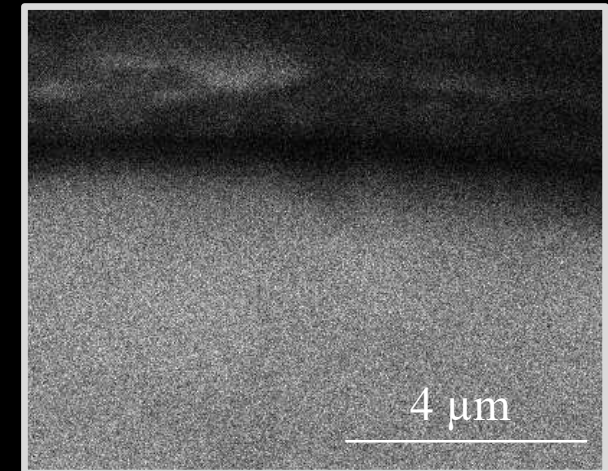
Au



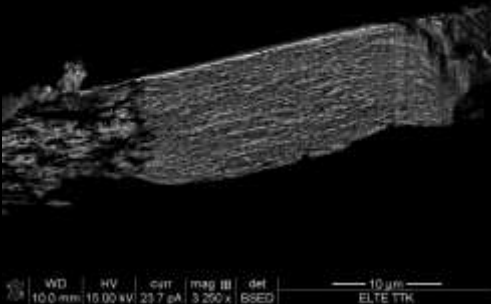
Hg



Hg Ag Pt

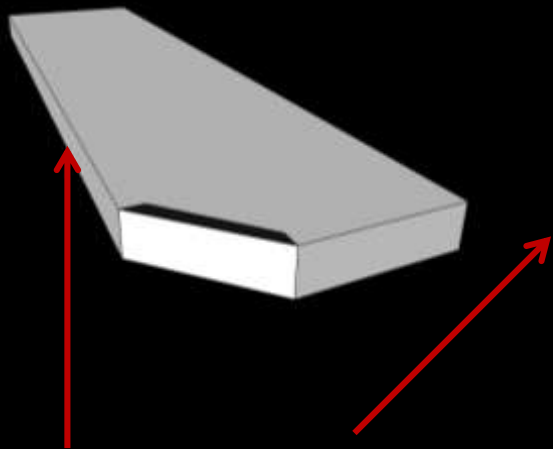


Ag

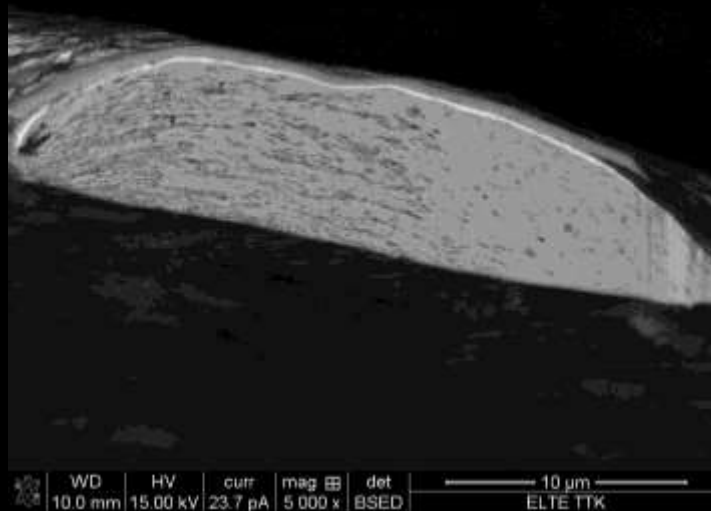


EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 5

korrózió



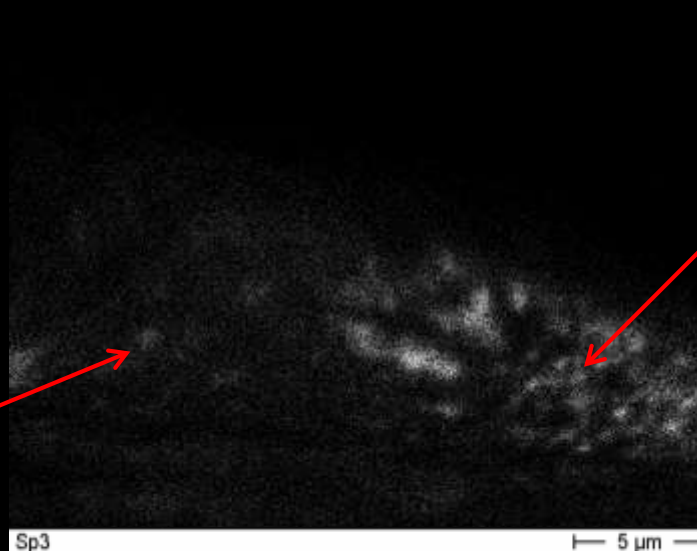
eredeti, a 15.
századi
aranyműves
vágta él



új, a
mintaelőkészítés
során kialakult
él

	wt%	at%
Cu	1,33	2,25
Ag	98,67	97,75

2x2 μm² terület



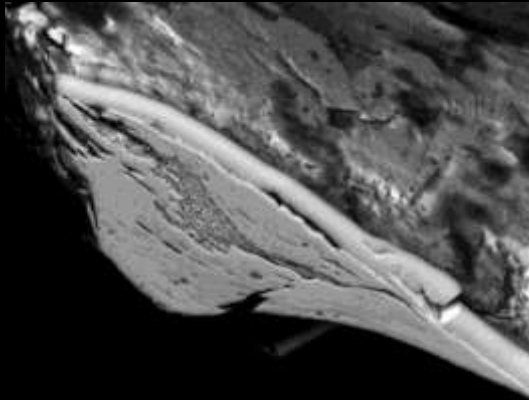
Cu

	wt%	at%
Cu	5,6	9,15
Ag	94,4	90,85

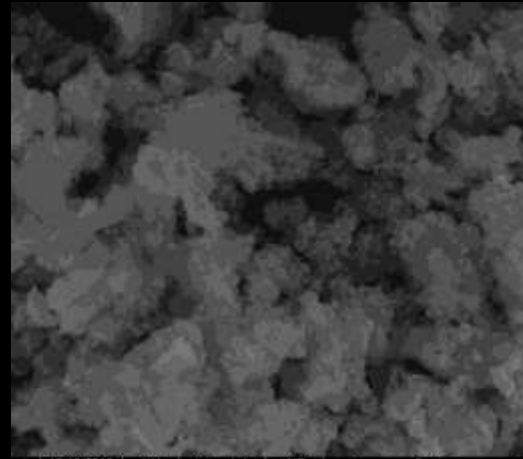
2x2 μm² terület

EREDMÉNYEK az ezüst alapfém 5

korrózió

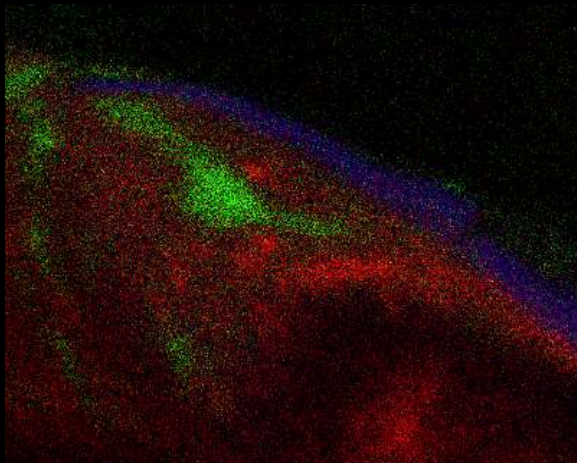


WD 10.0 mm HV 15.00 kV cur 94.5 pA mag 500 x det BSED
5 μm
ELTE TTK

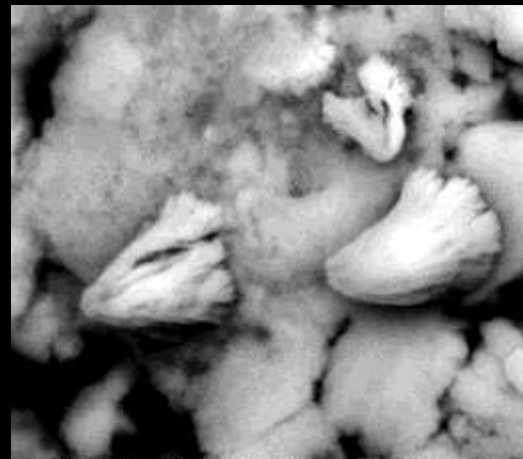


12/10/2010 HV cur det WD
11:30:03 AM 15.00 kV 9.92 pA ETD 10.1 mm
3 μm
ELTE TTK

ezüst-klorid



Pt Cu Cl

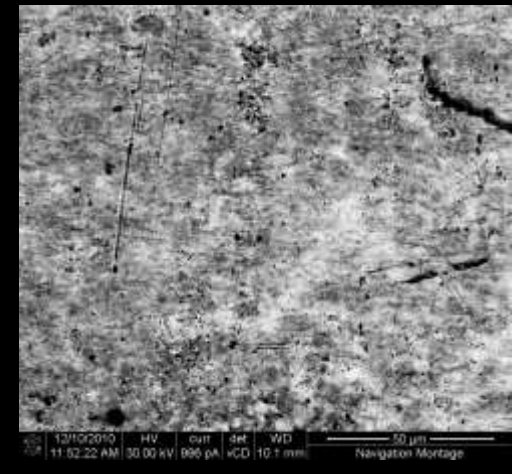
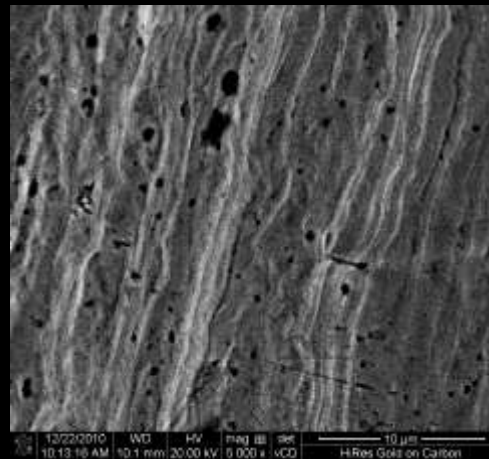
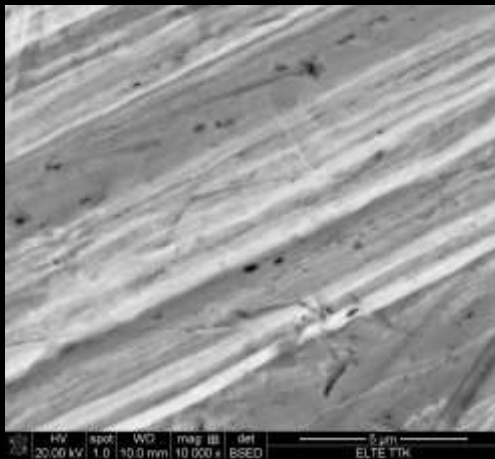
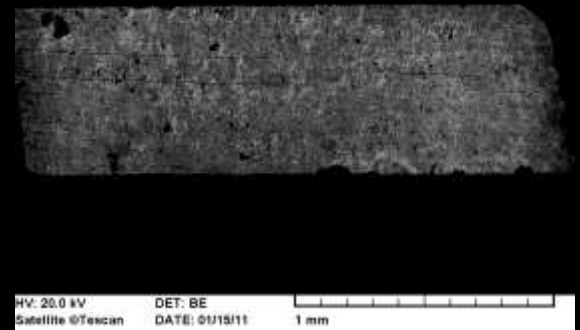
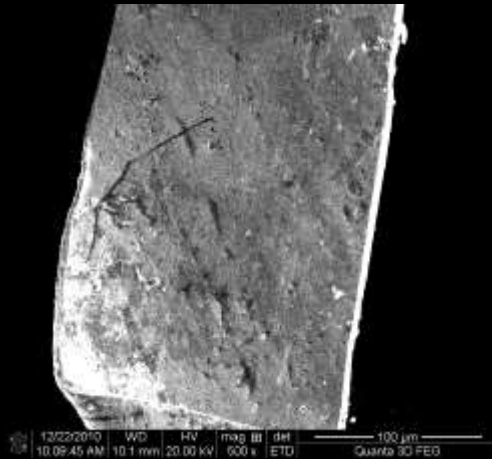
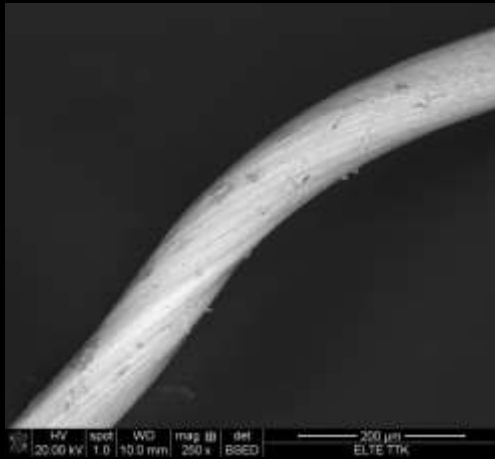


WD 10.0 mm HV 15.00 kV cur 23.7 pA mag 35 000 x det BSED
1 μm
ELTE TTK

ezüstsulfid

EREDMÉNYEK az aranyréteg 1

folytonosság/fémmegmunkálás



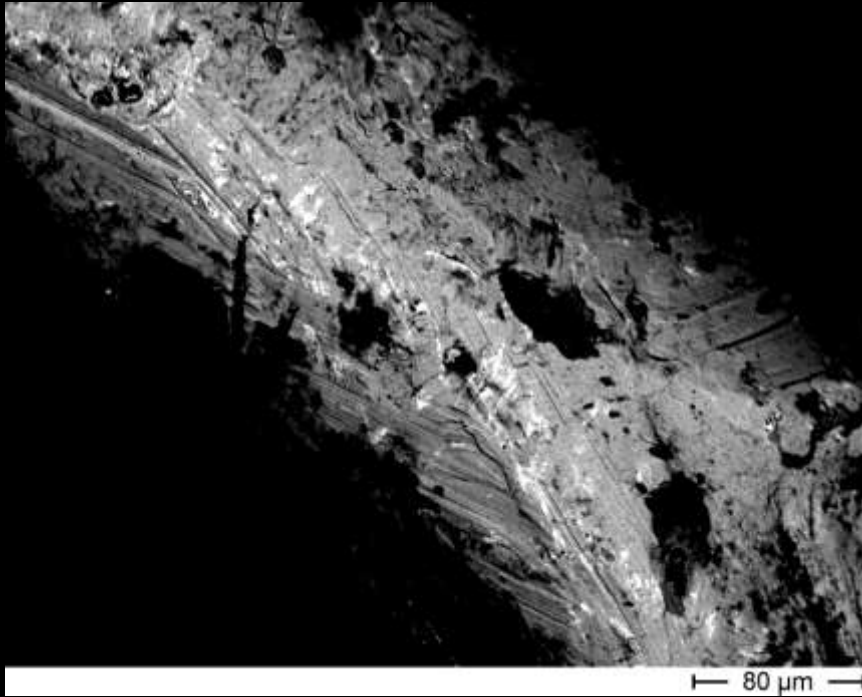
aranyozott ezüstdrót

két oldalon aranyozott
(aranyozott ezüstdrótból
hengerelt) szalag

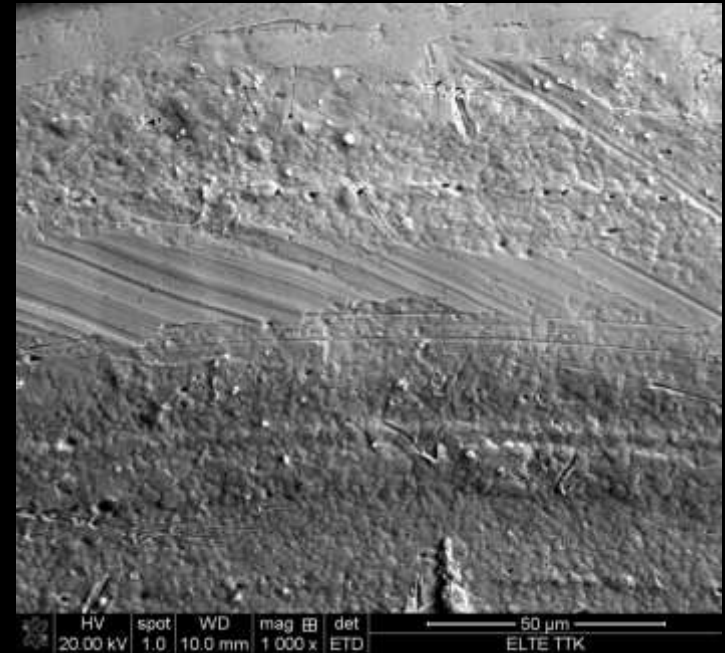
egy oldalon aranyozott
ezüstszalag

EREDMÉNYEK az aranyréteg 1

folytonosság/fémmegmunkálás

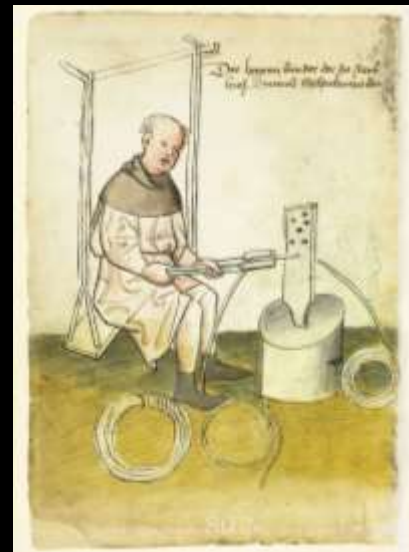


aranyozott(?) ezüstdrót



EREDMÉNYEK az aranyréteg 1

folytonosság/fémmegmunkálás



Die Hausbücher,
Mendel I.

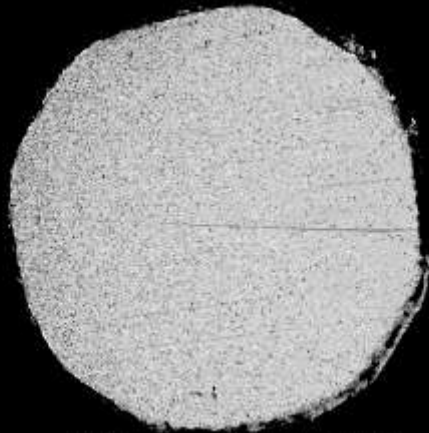
Amb.317.2°Folio 40
verso,

<http://www.nuernberger-hausbuecher.de/75-Amb-2-317-40-v/data>

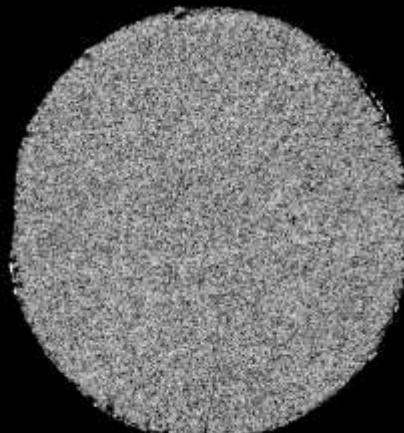


EREDMÉNYEK az aranyréteg 1

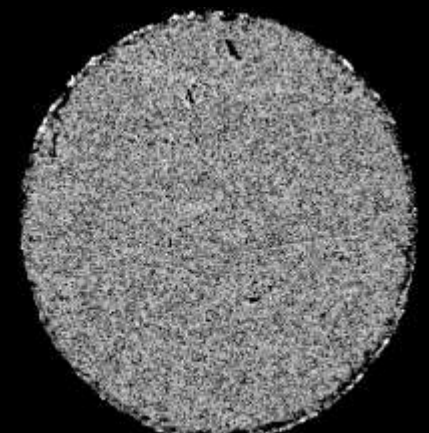
folytonosság/fémmegmunkálás



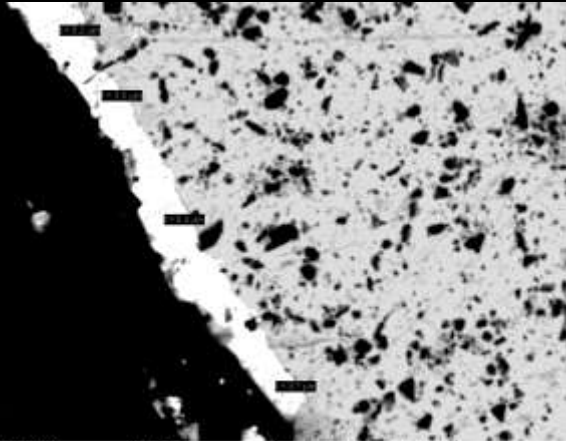
HV: 20.0 kV DET: BE
Satellite @Tescan DATE: 05/13/11 500 µm



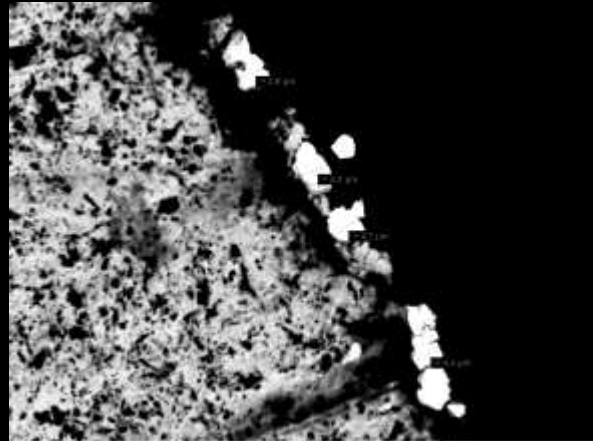
HV: 20.0 kV DET: BE
Satellite @Tescan DATE: 05/13/11 500 µm



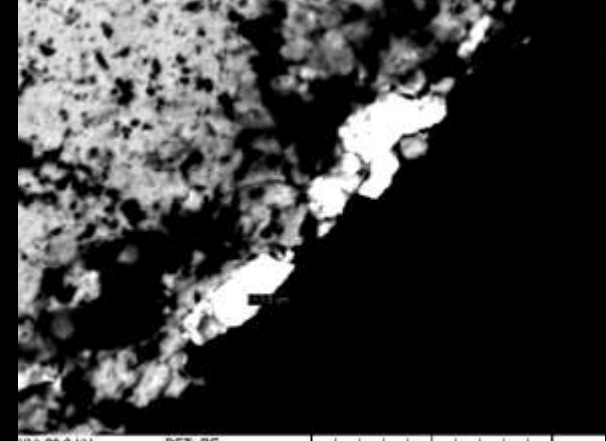
HV: 20.0 kV DET: BE
Satellite @Tescan DATE: 05/13/11 200 µm



HV: 20.0 kV DET: BE
Satellite @Tescan DATE: 05/13/11 20 µm



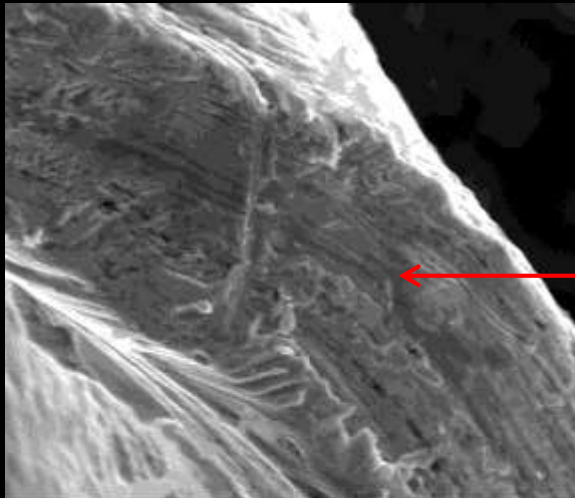
HV: 20.0 kV DET: BE
Satellite @Tescan DATE: 05/13/11 20 µm



HV: 20.0 kV DET: BE
Satellite @Tescan DATE: 05/13/11 20 µm

EREDMÉNYEK

fémmegmunkálás

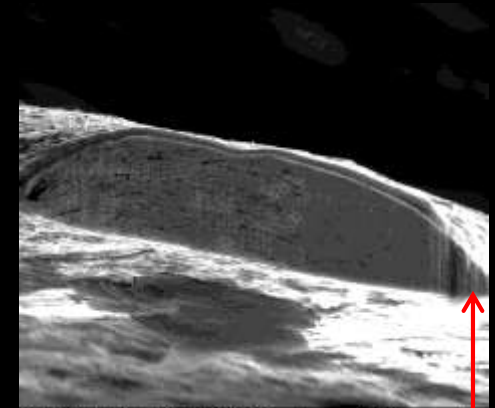


alul, felül üllőszerűen
túlnyúló szegélyek

szimmetrikusan
elkeskenyedő,
vágásnyomokkal
szabdalt él

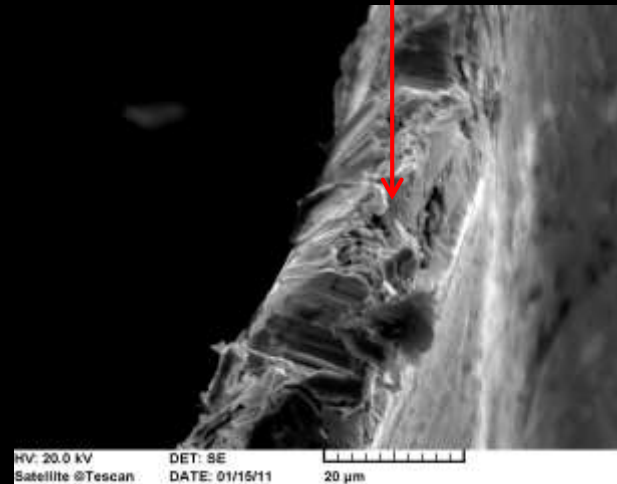


két oldalon aranyozott szalag



egy oldalon aranyozott
ezüstszalag

aszimmetrikusan
elkeskenyedő,
vágásnyomokkal
szabdalt él



egy oldalon aranyozott ezüstszalag

KÖVETKEZTETÉSEK 1

a FIB/SEM technika használatával először volt lehetőség

- direkt megfigyelések során megmérni a felületi aranyréteg vastagságát
- jellemezni az arany/ezüst határfelület geometriáját
- megvizsgálni a nanotextúrát és a hozzá kapcsolható kémiai összetételbeli változásokat


nincs az arany/ezüst határfelülethez köthető elemdúsulás



hegesztéses aranyozás
(nem tűzi aranyozás, forrasztás)

KÖVETKEZTETÉSEK 2

az alapfém réztartalmának inhomogén eloszlását

- 
- az ezüstkohászat reziduális melléktermékei,
 - a hűlés során kialakuló nem egyensúlyi eutektikus szerkezetek kialakulása,
 - a réz szemcsehatárokhoz köthető szilárd fázisú/alacsony hőmérsékletű szegregációja,
 - elektrokémiai korrózió okozza

a felületi elemzések önmagukban nem elegendőek az aranyozási technika meghatározásához

KÉMIA + FÁZISANALITIKA + TEXTÚRA

OLVASNIVALÓ

1. Scott D.A.: Metallography and microstructure of ancient and historic metals. The Getty Conservation Institute (1991)
http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/metallography.pdf
2. Scott, D., Podany J., Considine, B.B. Eds.: *Ancient and historic metals*, The Getty Conservation Institute (1991)
http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/ancient_metals1.pdf
3. Ven der Vort, G.: ASM Handbook Volume 9: Metallography and microstructures (2004)
4. Artioli, G: *Scientific methods and cultural heritage*, Oxford University Press (2010)
5. Aucouturier, M. & Darque-Ceretti, E.: The surface of cultural heritage artefacts: physicochemical investigations for their knowledge and their conservation
Chemical Society Reviews, **36**, 1605–1621 (2007)

OLVASNIVALÓ

1. Oddy, W. A.: Gilding Through the Ages. *Gold Bull.*, **14**, 75–79 (1981)
2. Nicholson, E.D.: The ancient craft of gold beating. *Gold Bull.*, **12**, 161–166 (1979)
3. Draymann-Weisser, T. (ed): Gilded metals: history, technology and conservation, 241-265 (2000)

OLVASNIVALÓ

1. Pliny: Natural History (1968) http://www.masseiana.org/pliny.htm#BOOK_XXXIII
2. Vittori, O.: Pliny the Elder on Gilding. *Gold Bulletin*, **12**, 35–39 (1979)
3. Dodwell, C. R. (translator): Theophilus: The Various Arts – De Diversis Artibus (1986)
4. Dodwell, C. R.: Gold metallurgy in the Twelfth Century: The Diversis Artibus of Theophilus the Monk. *Gold Bull.*, 4, 51–55 (1971)
5. Biringuccio, V.: *De la Pirotechnia* (1540)
<http://fermi.imss.fi.it/rd/bdv?/bdviewer/bid=000000302960>
6. Smith, C.S. and Teach Gnudi, M. (translators): *The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio* (American Inst. of Mining & Metallurgical Eng., New York, 1943)
7. Berthelot, M.: *Collection des Anciens Alchimistes Grecs*, (Steinheil, Paris, 1888)
8. Tylecote, R. F.: *A history of metallurgy* (1976)
9. Hunt, L. B.: The oldest metallurgical handbook: Recipes of a fourth century goldsmith. *Gold Bull.*, **9**, 24–31 (1976)
10. Agricola: De Re Metallica Libri XII (1556)
11. Die Hausbücher, Mendel I. Amb.317.2°Folio 40 verso, <http://www.nuernberger-hausbuecher.de/75-Amb-2-317-40-v/data>

Köszönöm a figyelmet!

