

STAROVĚK 2

kovy

KOVY

**6000 př.n.l. *ase*m (Egypt), *électrum* (Řecko,
4000 př.n.l.) (slitina Au+Ag)**

4000 př.n.l. stříbro

3500 př.n.l. olovo

1750 př.n.l. kovový cín

**1500 př.n.l. rtuť - nalezena v egyptských
hrobech
první písemná zmínka u Aristotela
př.n.l. (384 až 322 př.n.l.)**

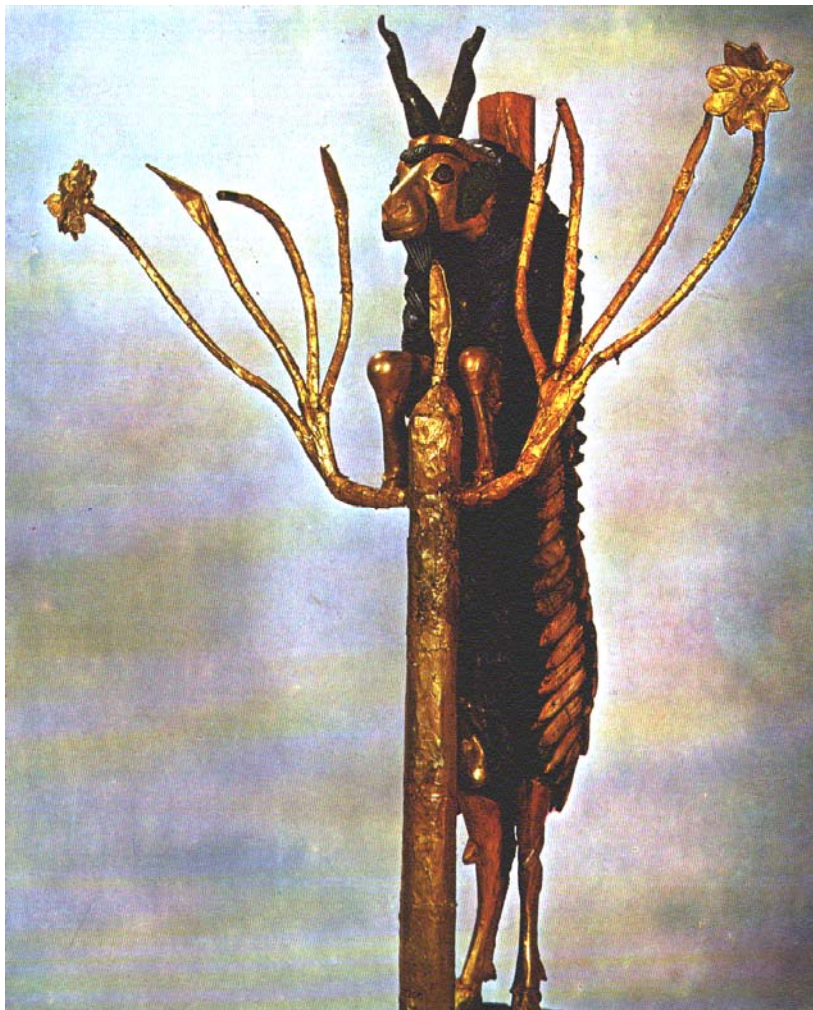
ZLATO

lidé znali v dávné minulosti

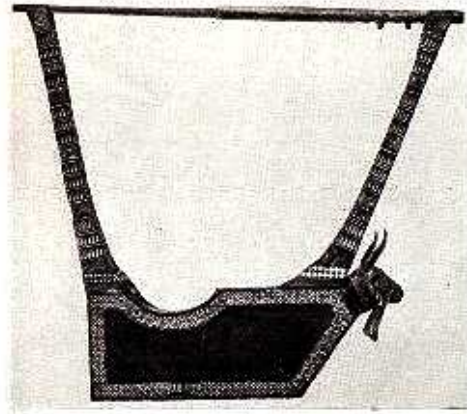
nejstarší známé předměty ze zlata lze datovat přibližně do 5. tisíciletí př.n.l.

odlišné názvy, ale vesměs značící "žlutý"
chrysos - řecky
aurum - latinsky (etrusky)
gulth, gelo - starogermánsky
kulta - finsky
zlato - česky
(nub - Egypt)

obvykle nešlo o čisté zlato, ale nejčastěji o slitinu se stříbrem - élektrum



Kozel
Au, Ag, lazurit
Ur, ca. 3000 př.n.l.



Zlatá helma, harfa a meč z Uru, 2600 př.n.l.



**Tutanchamonova maska
1325 př.n.l.**

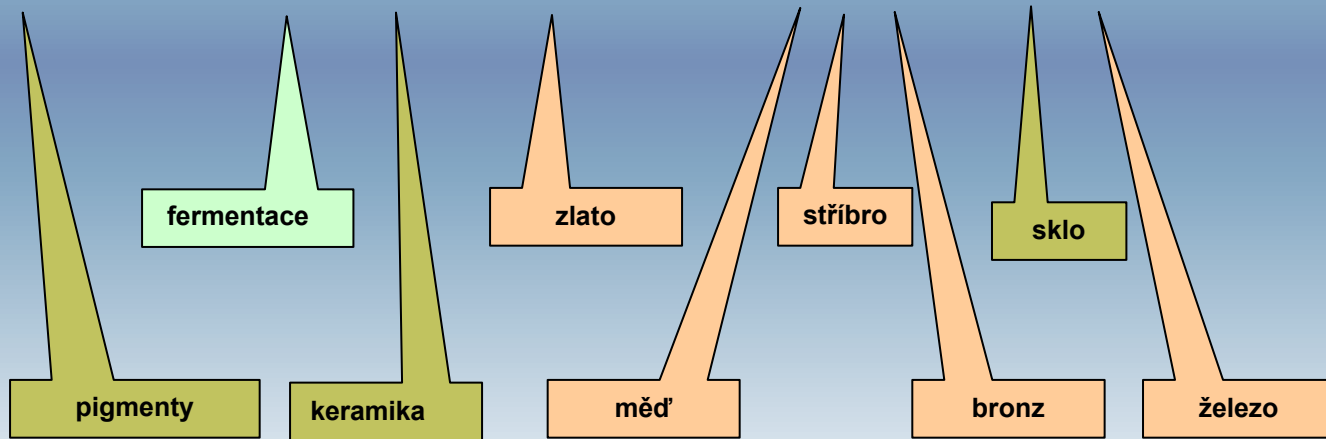


Zlatá maska, Mykény, 15.-13. st. př.n.l.



**Zlatý přívěsek,
Mexico
ca 10. st.n.l.**

-10000 -9000 -8000 -7000 -6000 -5000 -4000 -3000 -2000 -1000 0

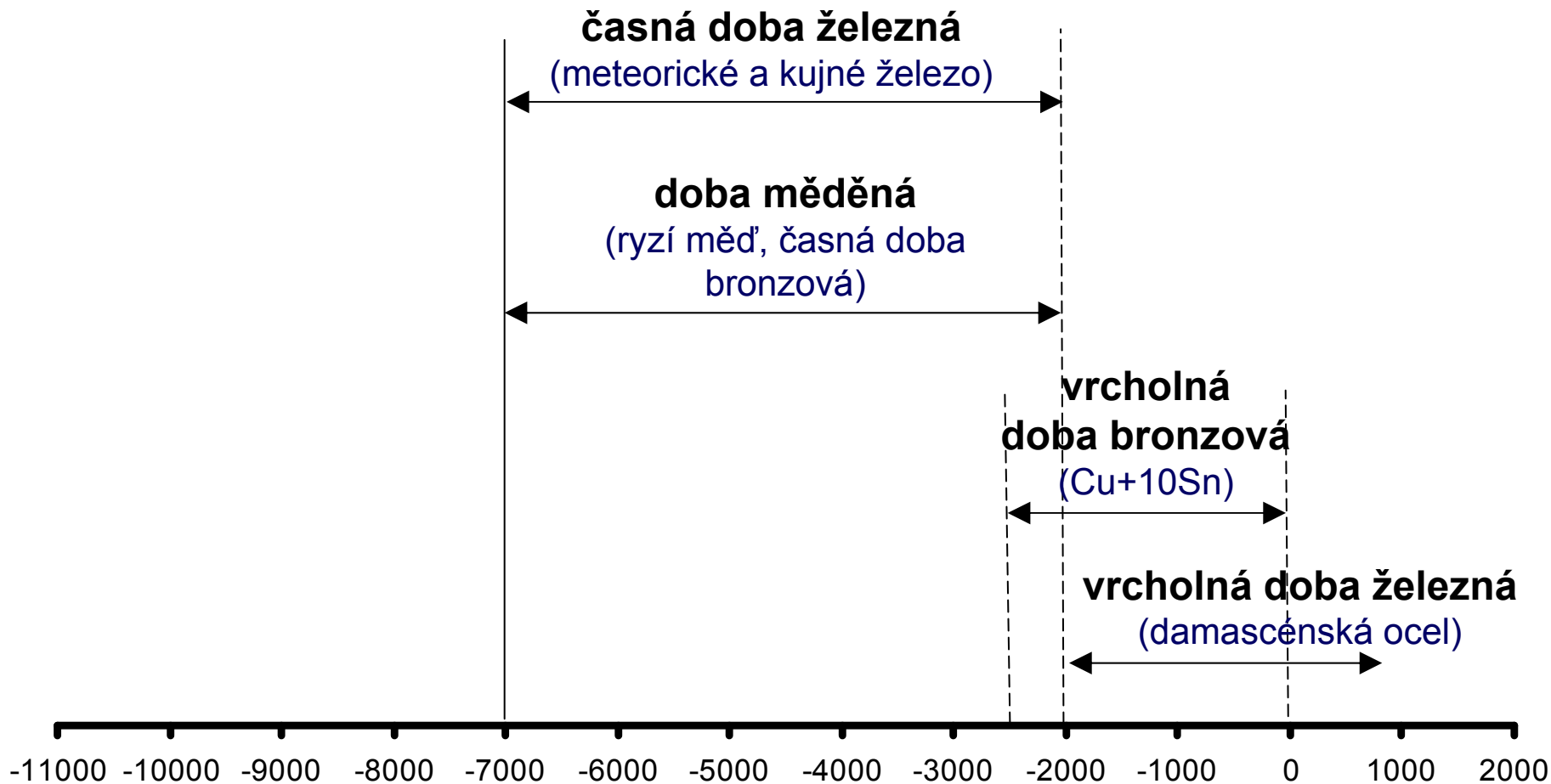


starověk

mezolit neolit chalkolit

doba bronzová

doba železná



Sherby O.D., Wadsworth J., *J. Mater. Proc. Technol.* **117**, 347 (2001)

novější názor na souslednost dob

VÝROBA KOVŮ



Palivo a redukovadlo

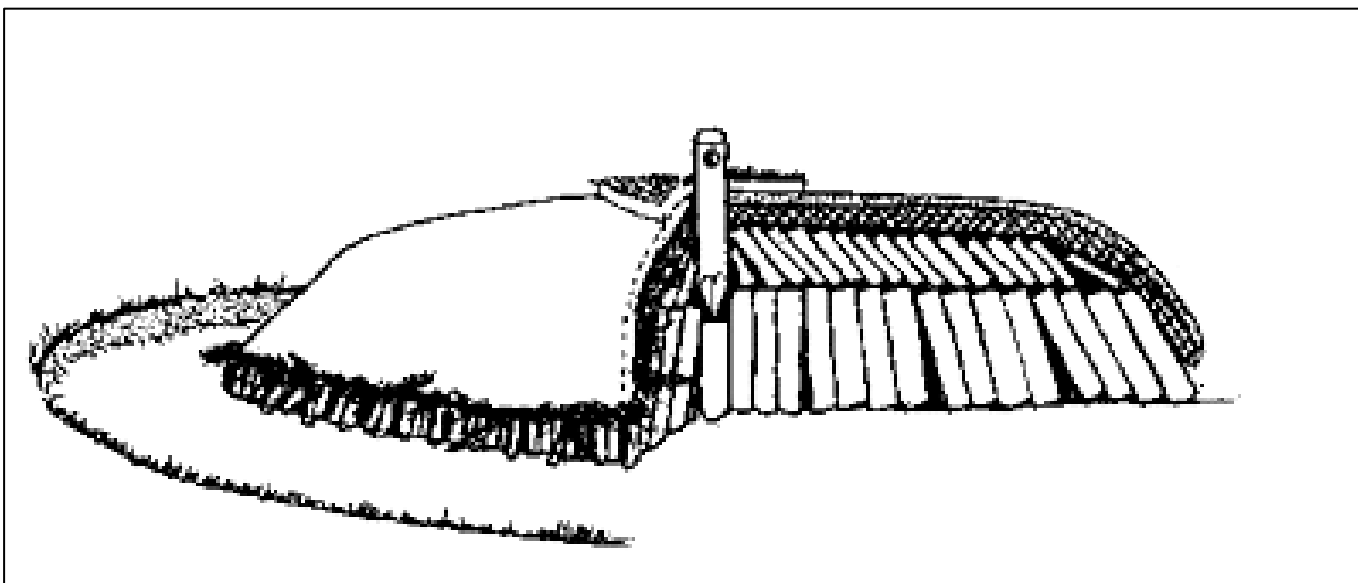
měkké dřevo → tvrdé dřevo → dřevěné uhlí

Dosažitelná teplota

otevřený oheň
starověká pec

kolem 500 °C
1000 - 1200 °C

DŘEVĚNÉ UHLÍ



milř

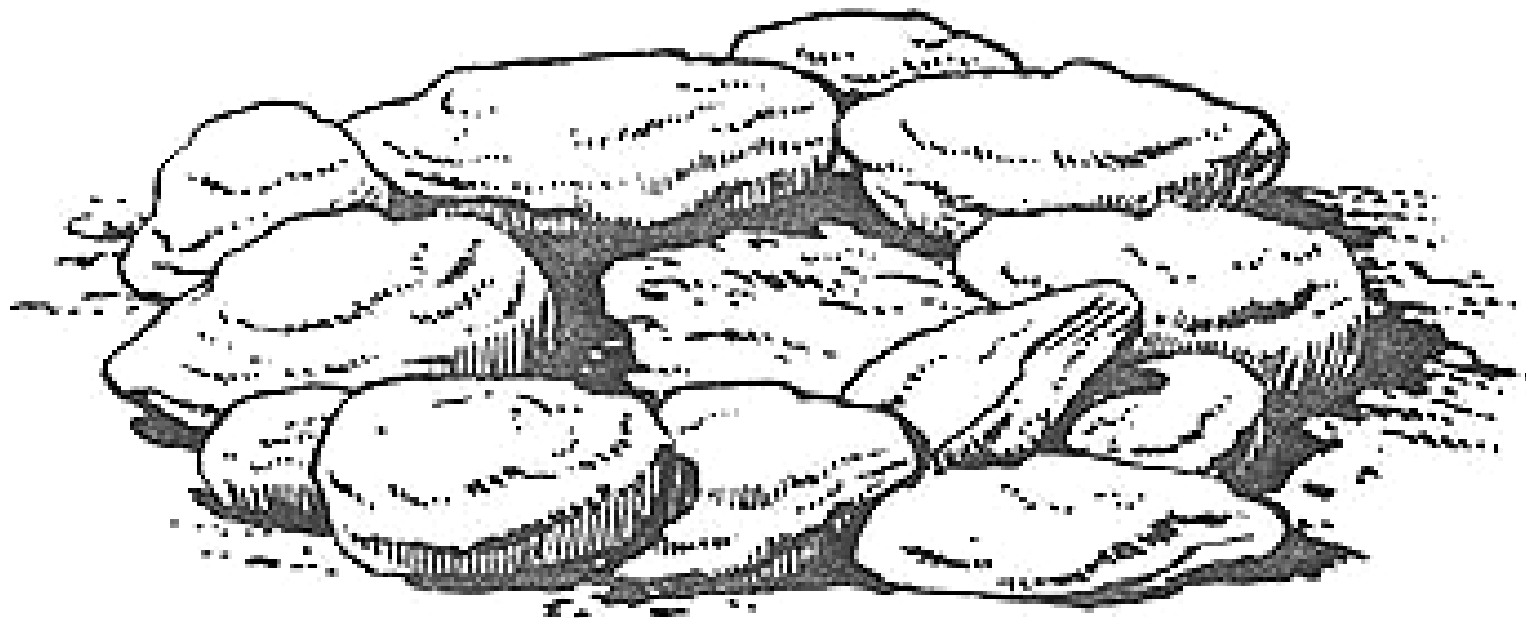
TEPLOTY TAVENÍ RŮZNÝCH KOVŮ A SLITIN

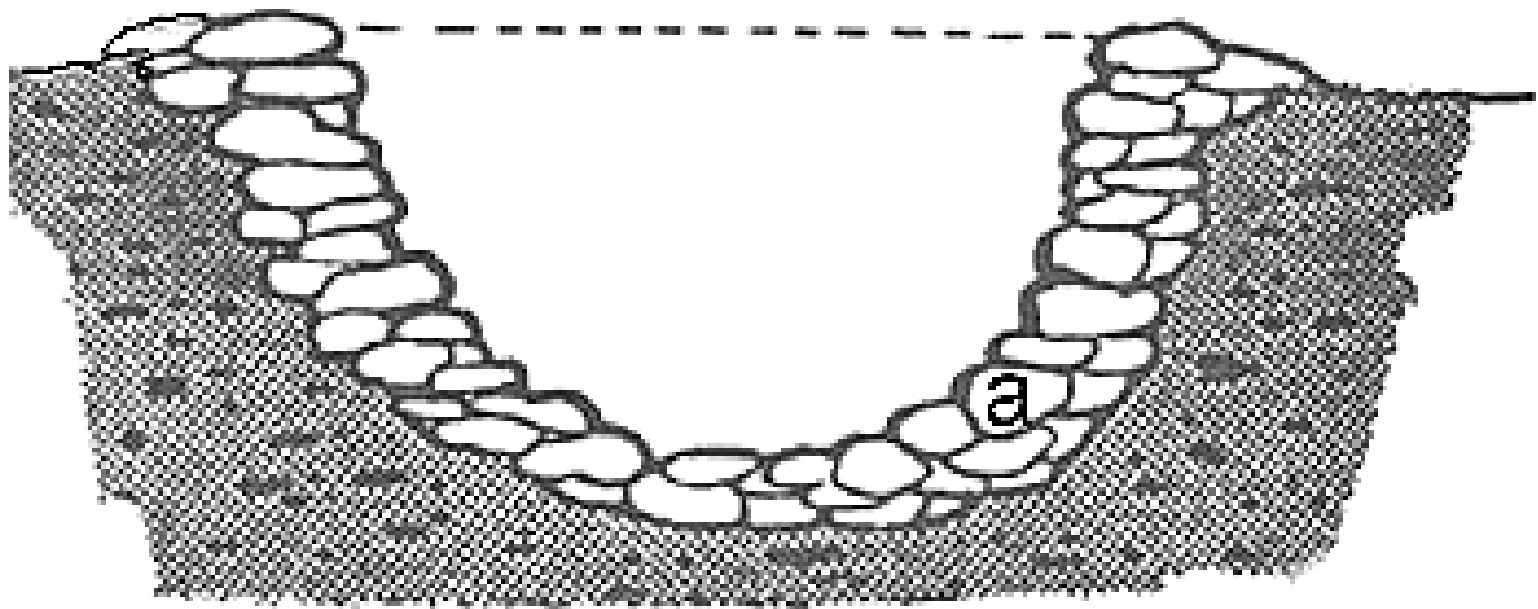
Kov/slitina	Složení	Teplota tání, °C
Měď	Cu	1083
Cín	Sn	232
Bronz (90 Cu 10 Sn)	Cu+Sn	850-1000
Litina	Fe+C+Si+Mn	1260
Čisté železo	Fe	1530
Uhlíková ocel	Fe+C	1400
Zlato	Au	1063
Stříbro	Ag	961
Olovo	Pb	327

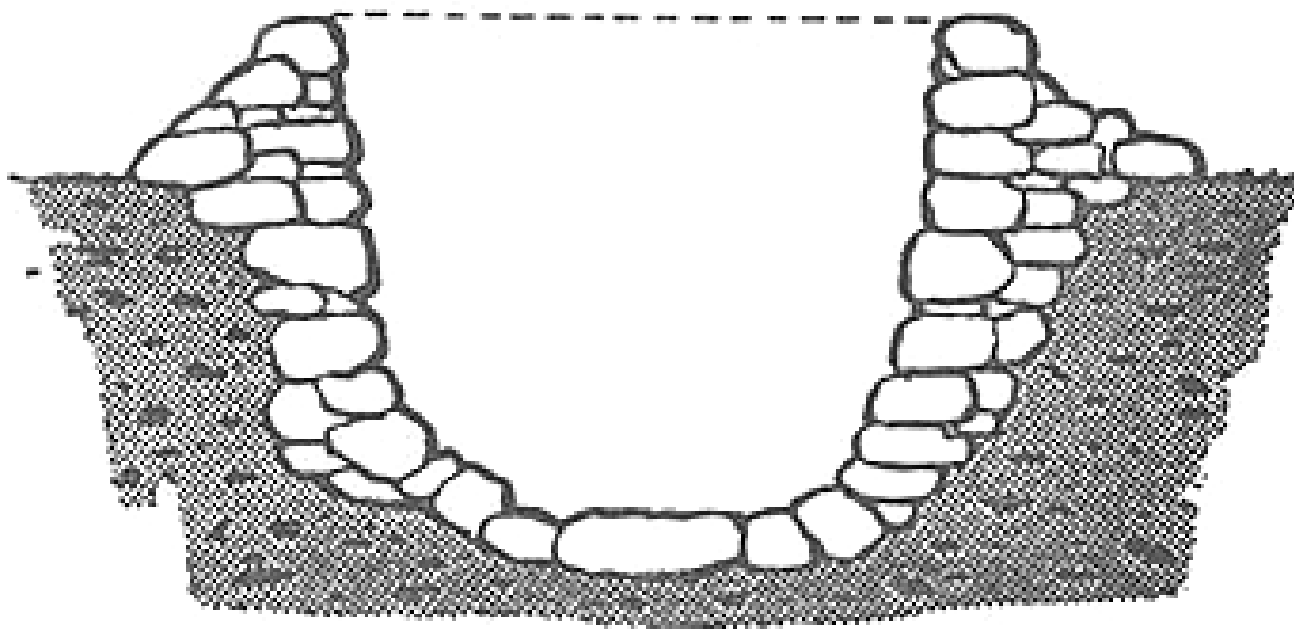
maximálně dosažitelná teplota v
antických pecích

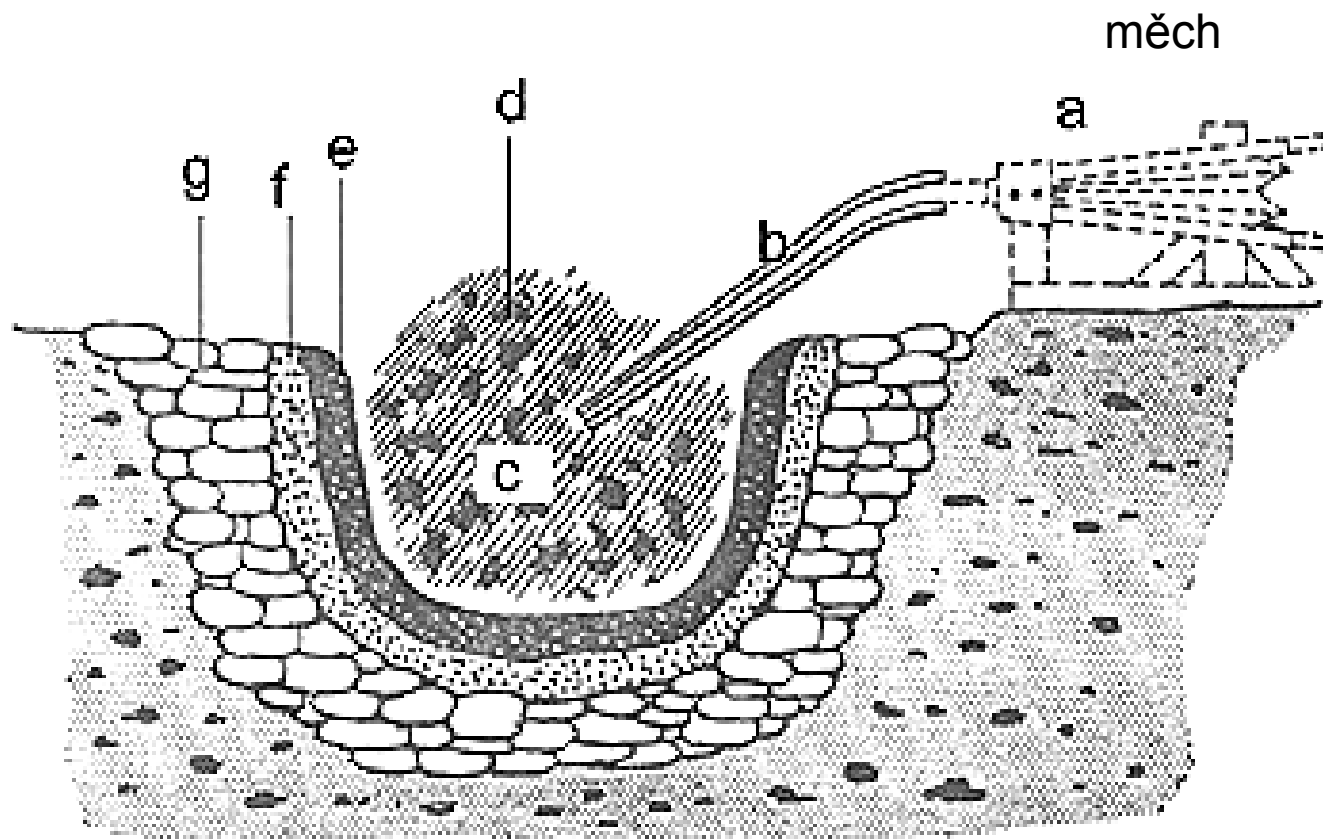
ca **1150**

VÝVOJ OHNIŠŤ









od ca 3 000 př.n.l.

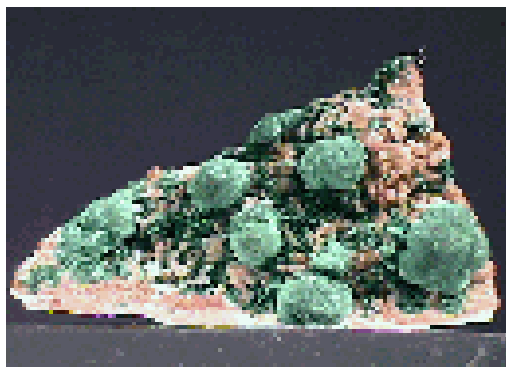
RUDY PRO VÝROBU BRONZU

Měděné rudy

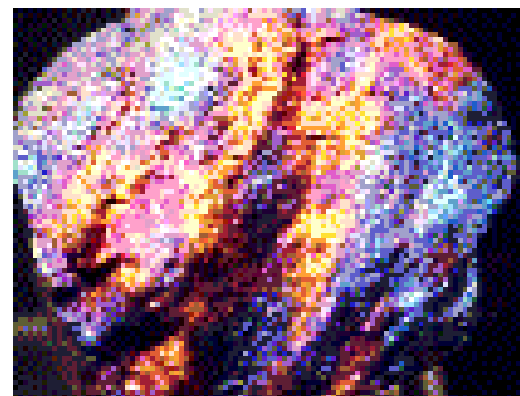
malachit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
chalkopyrit	CuFeS_2
kuprit	Cu_2O
chalkosin	Cu_2S

Cínová ruda

kasiterit, cínovec	SnO_2
---------------------------	----------------------------------



malachit



chalkopyrit



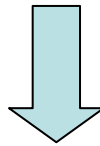
chalkosin



kasiterit

Měděné a cínové rudy

- podstatou a původem naprosto odlišné
- velmi vzdálená ložiska Indie, Cornwall



cínový bronz asi nemohl vzniknout náhodným postupem

Gerardus Mercator, 1570-75

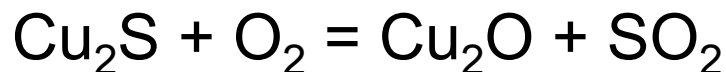


Cornwall

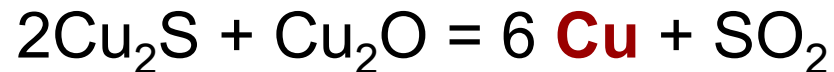
ZPRACOVÁNÍ MĚDĚNÝCH RUD

Cu₂S - chalkosin, leštěnec měděný

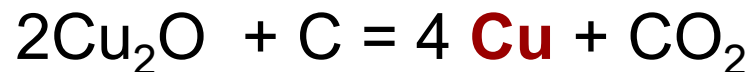
pražení



pražně reakční způsob



pražně redukční způsob:



Cu₂O - kuprit, červená ruda měděná

DRUHY BRONZU

Cínový bronz

Arsenový, antimonový bronz

Olověný bronz

**starověké
bronzy**

Dělovina (10 Sn, 2 Zn)

Zvonovina (20-23 Sn)

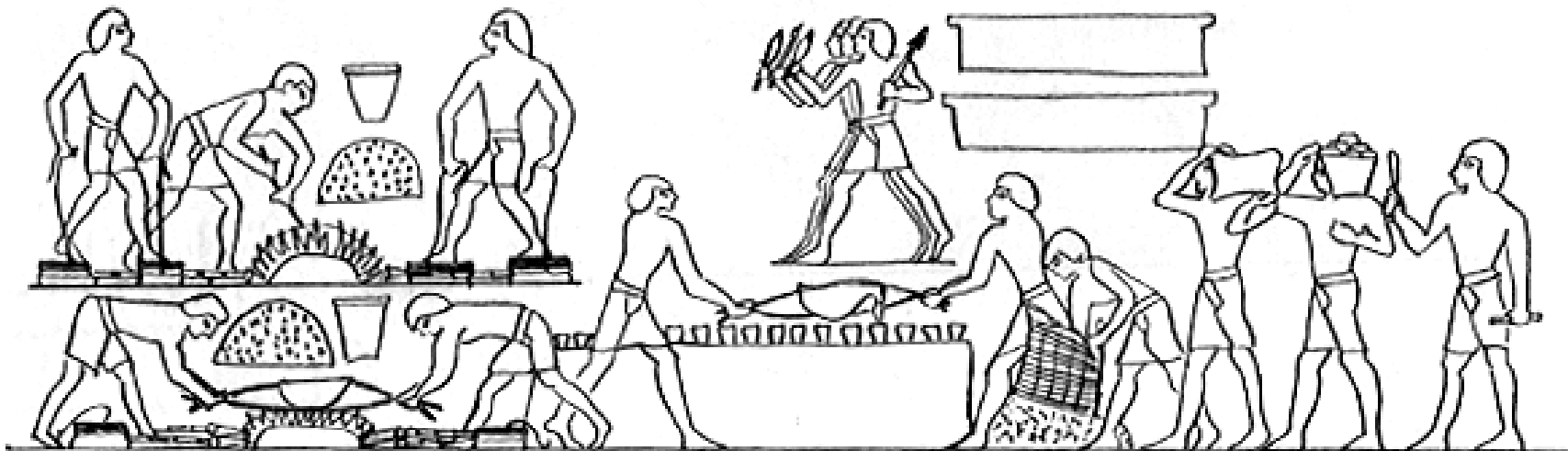
Zrcadlovina (30-33 Sn)

Moderní bronzy

- hliníkový
- fosforový
- berylliový apod.

SLOŽENÍ STAROVĚKÝCH BRONZŮ

Původ	Složení v %						
	Cu	Sn	Pb	Fe	Ni	As	Sb
staroegyptský nůž	97,1	0,24	-	0,4	-	2,3	-
bronz z paláce v Ninive	88,0	0,1	3,3	4,1	-	0,6	3,0
bojová sekera, Akkad, 2250 př.n.l.	94,1	5,7		0,1		0,1	
staroegyptská dýka	85,0	14,0	-	1,1	-	-	-
mykénský meč	86,4	13,0	0,11	0,17	0,15	-	-



Odlévání bronzu, Egypt, Theby, ca 1500 př.n.l.



**Pohřební idol, Lorestán, Irán
2. - 1. tis. př.n.l.**



**"Vozataj Delftský", hlava, Řecko,
pol. 5. st. př.n.l.**



"Kapitolská vlčice", 6. nebo 5. st. př.n.l.



**"Cista Ficoroni", Itálie,
3. st. př.n.l.**



**Marcus Aurelius
kolem 180 n.l.
Řím**



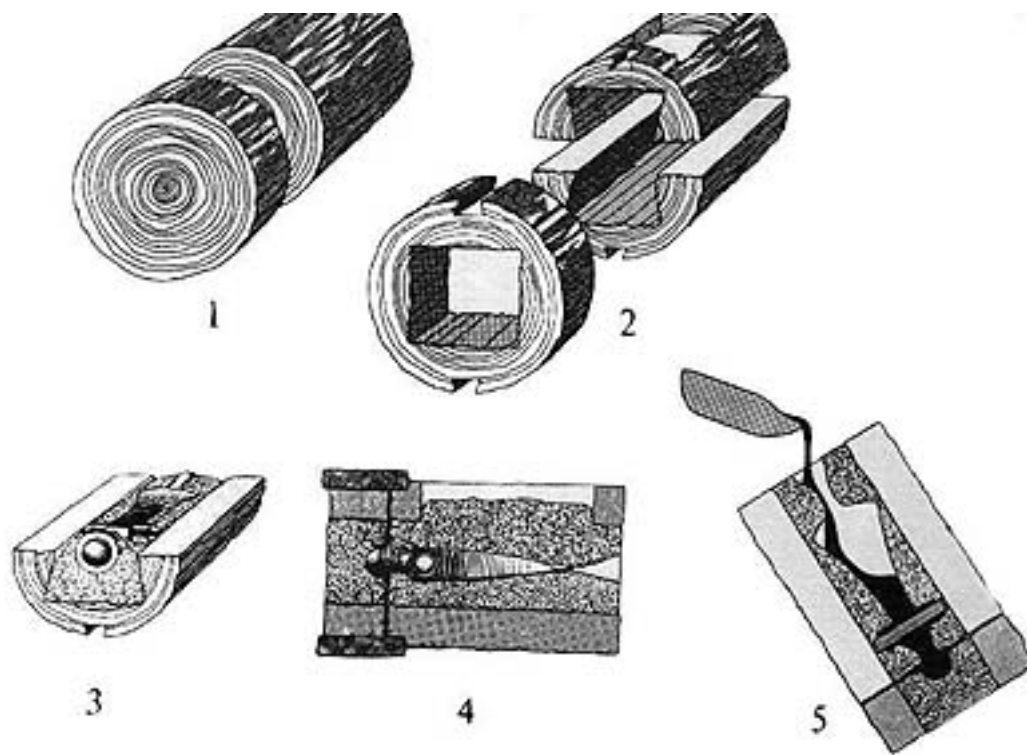
„Wurtembergeoise“, 16./17. st.n.l., Paříž

ZPŮSOBY ODLÉVÁNÍ STAROVĚKÝCH BRONZŮ

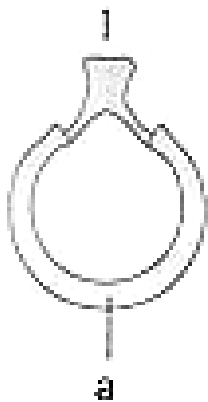
model předmětu (dřevo) → hliněná/písková forma

odlévání na ztracený vosk

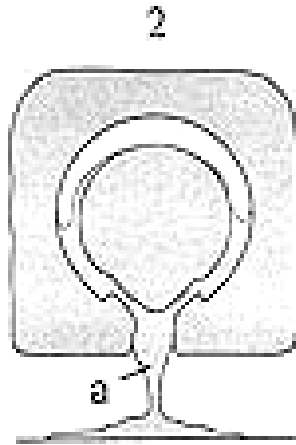
vyřezání formy v kameni (mastek, břidlice)



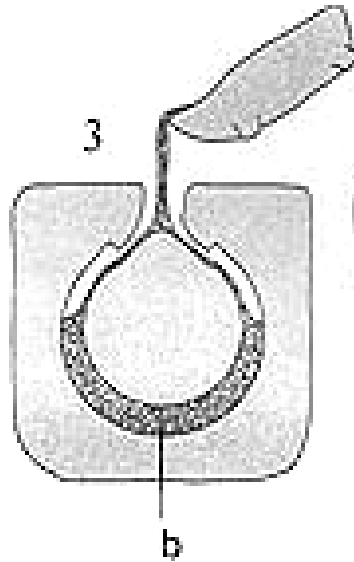
Lití bronzu do pískové formy



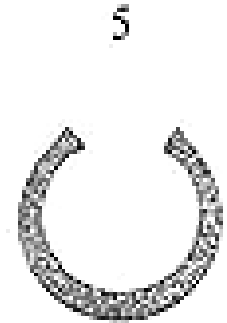
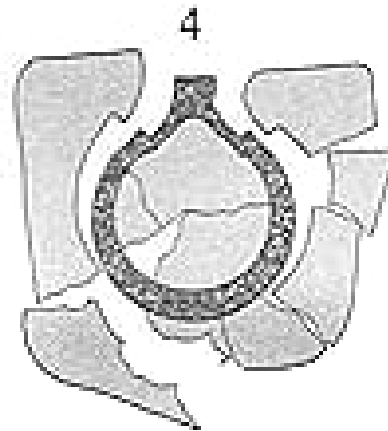
voskový
model



zaformování modelu,
vytavení vosku



vlití roztaveného bronzu
do formy



Lití bronzu na ztracený vosk

(TECHNICKÉ) ŽELEZO

železo

- nejrozšířenější a nejlevnější kov
- 5 % vnějšího pevného obalu Země

první doložené použití - ca 5000 př.n.l.

meteorické železo (doklady z Indie, Číny)

hutnictví železa - 2000 př.n.l. Chetitě

u nás Keltové v 6. - 5. st. př.n.l.
(kultura halštatská a laténská)

METEORICKÉ ŽELEZO



Grónský meteorit



Meteorit z Otumpy
Gran Chaco, Argentina
635 kg
Museum of Natural
History, London



**Meteorické železo
Gibeon, Namibie
352 kg
Naturhistorisches
Museum, Wien**

ALLOTROPICKÉ MODIFIKACE ČISTÉHO ŽELEZA



α - Fe

do 769 °C

Curieův bod

β - Fe

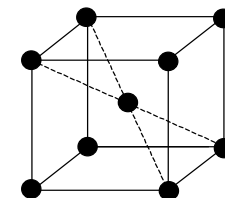
769 - 906 °C

γ - Fe

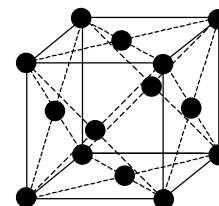
906 - 1392 °C

δ - Fe

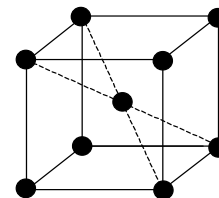
1392 - 1539 °C



prostorově
centrovaná
mřížka



plošně
centrovaná
mřížka



prostorově
centrovaná
mřížka

TECHNICKÉ ŽELEZO

technické železo = složitá slitina **Fe** a **C**

malé změny koncentrace C mají velký vliv na vlastnosti materiálu

kromě Fe a C obsahuje další složky

- úmyslně přidávané (Si, Mn, Ni, Cr, Mo, V ...)
- škodlivé znečištění (S, P, N ...)

nekujné železo > 1,7 (2,1) % C
kujné železo = ocel ≤ 1,7 (2,1) % C

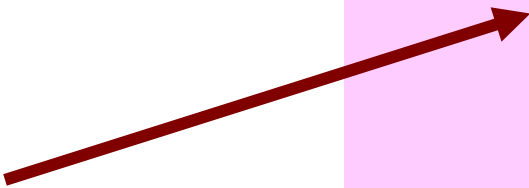
nekujné železo

- surové železo
- litina

kujné železo = ocel

- svářková (kovaná, pudlovaná)
- plávková
bessemerova
martinská
kelímková
- temperovaná litina
- elektroocel

starověké kujné železo
~ 0,1 - 0,8 % C

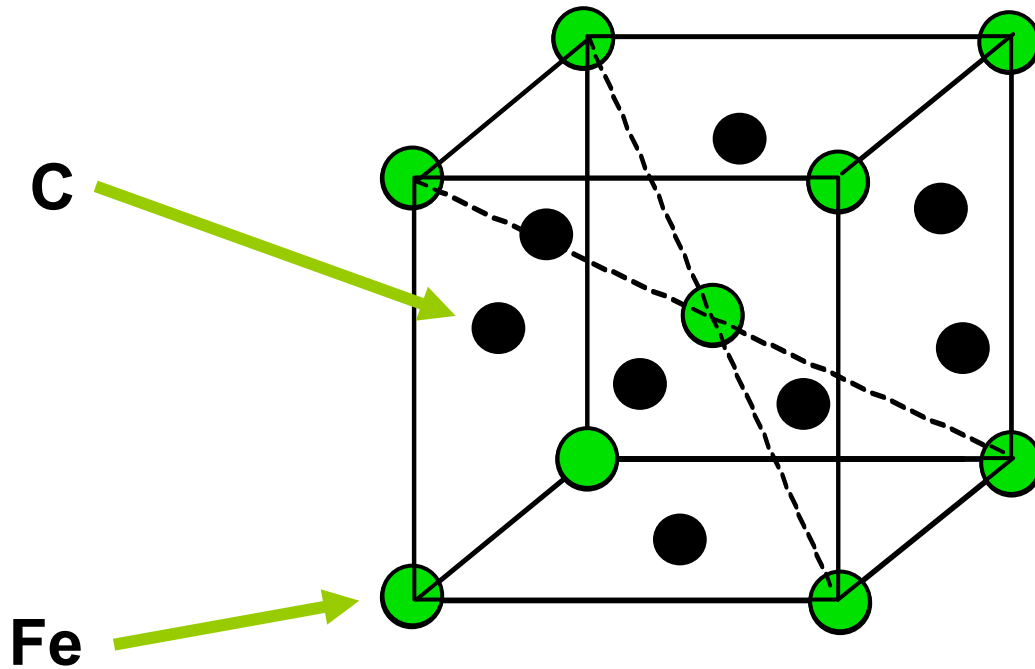




**Bessemerův konvertor,
Technisches Museum, Wien**

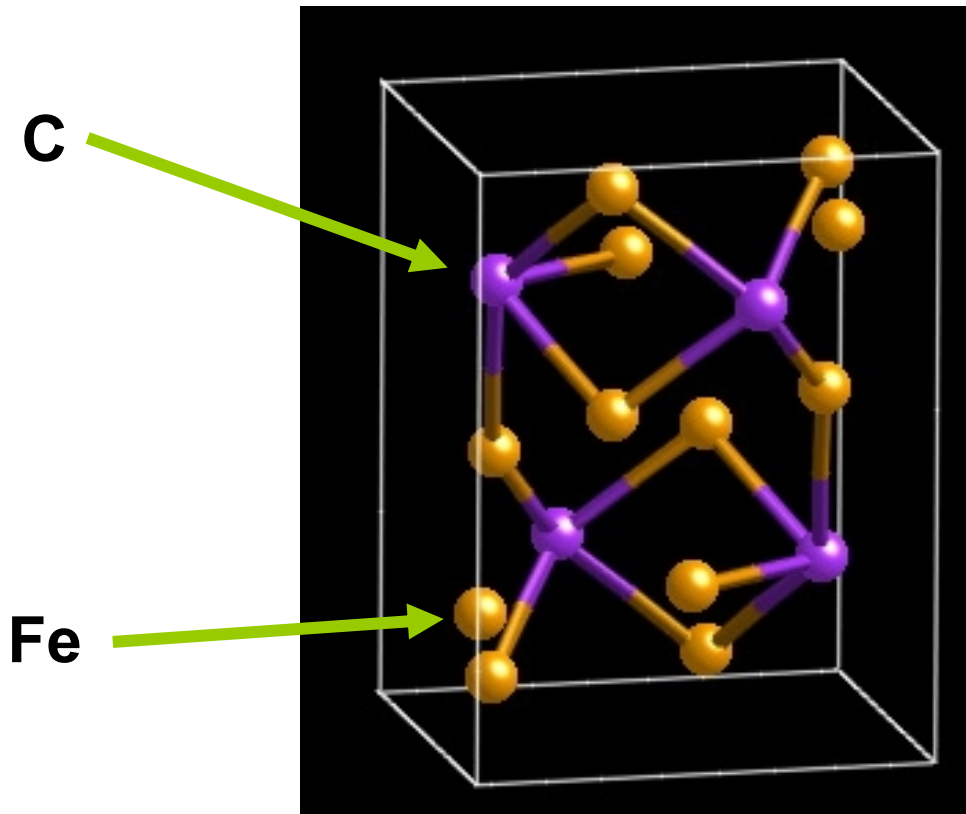
uhlík v železe

tvorí intersticiální tuhé roztoky (v oceli)

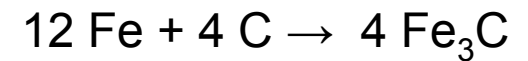


uhlík v železe

je přítomen jako karbid trojželeza Fe_3C = cementit (v oceli, bílé litině)



základní buňka
kosočtverečné
(orthorhombické)
mřížky



je přítomen jako grafit (v šedé litině)

OCEL

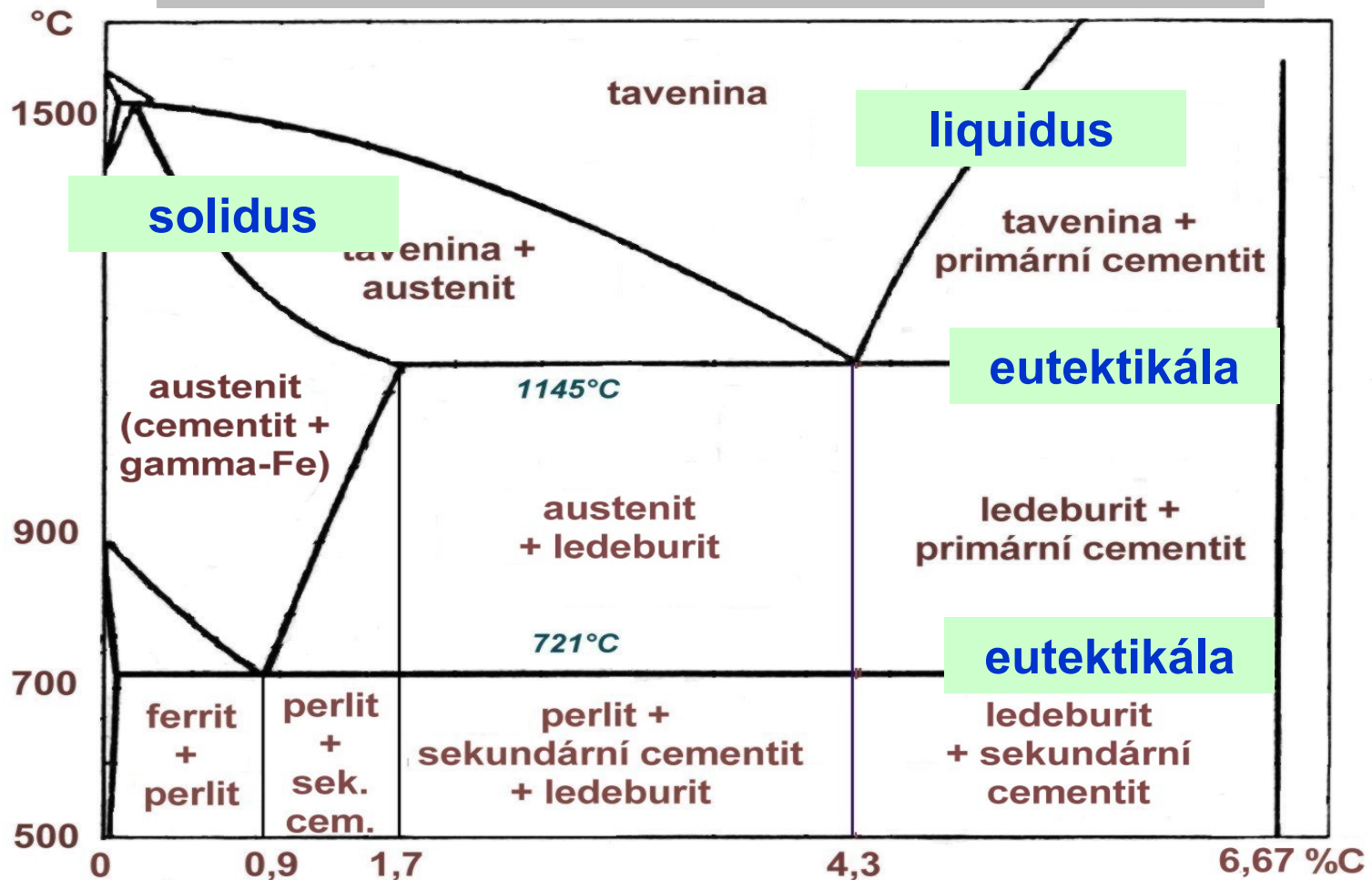
ocel \leq 1,7 % C



měkká ocel

tvrdá ocel

STAVOVÝ DIAGRAM Fe - Fe₃C (metastabilní)



ferrit (α -Fe)

perlit
(fer.+cem.)

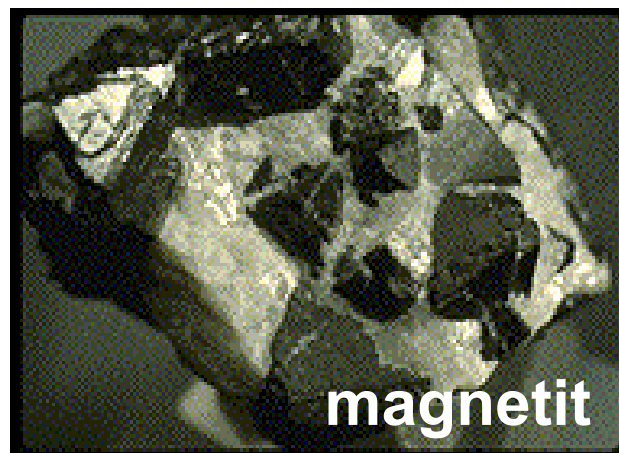
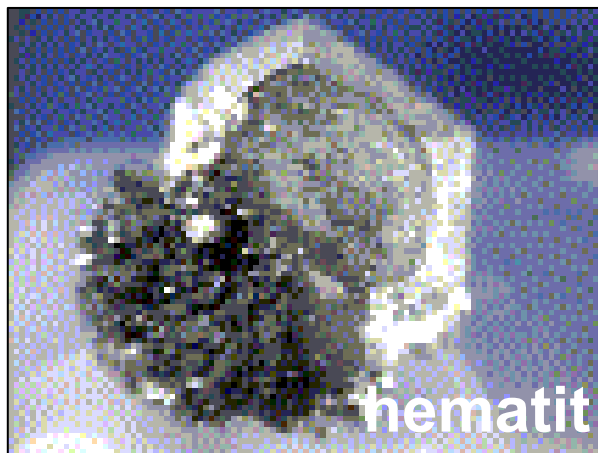
ledeburit
(aust.+cem.)

cementit (Fe₃C)

cementit	Fe_3C
austenit	tuhý roztok C v γ -železe
perlit	eutektická směs feritu a cementitu
ledeburit	eutektická směs austenitu a cementitu
ferit	tuhý roztok C v α -Fe

ŽELEZNÉ RUDY

hematit, krevel	Fe_2O_3
magnetit, magnetovec	Fe_3O_4
limonit, hnědel	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
siderit, ocelek	FeCO_3



VÝROBA ŽELEZA

ve starověku

RUDA

**SUROVÉ ŽELEZO
(HOUBOVITÉ)**

překování

**KUJNÉ ŽELEZO
(=OCEL)
 $\leq 1,7 \% C$**

současná

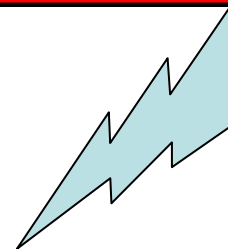
RUDA

**SUROVÉ ŽELEZO
(TEKUTÉ)
 $\sim 3 - 4,5 \% C$**

**OCEL
 $\leq 1,7 \% C$**

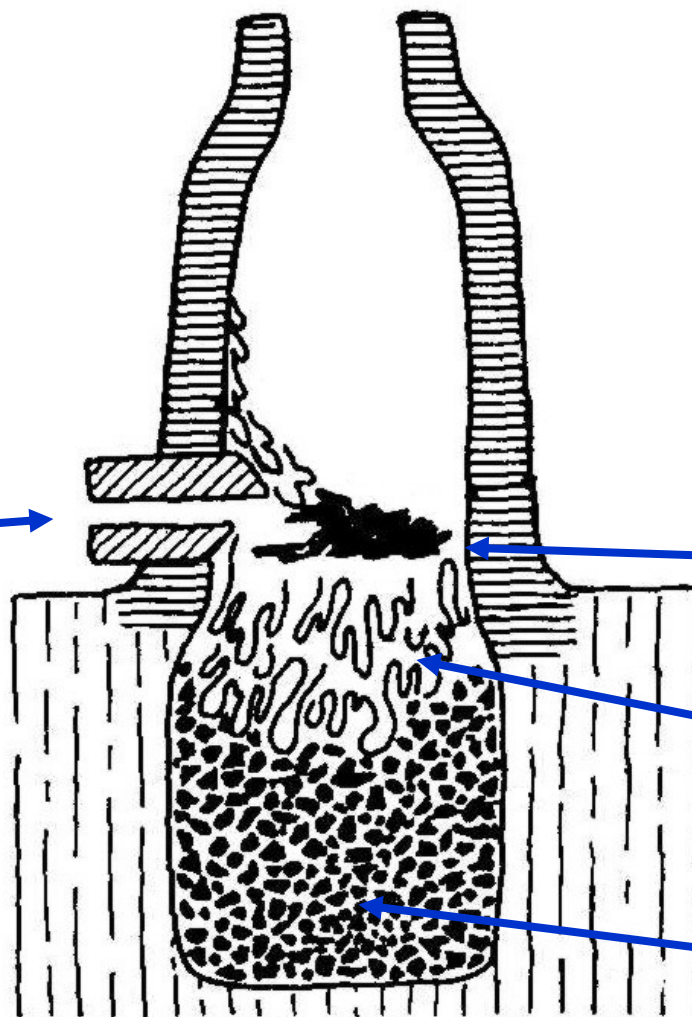
**LITINA
 $\geq 1,7 \% C$**

Kov	Teplota tání, °C
Uhlíková ocel	1400 - 1500
Litina	1260 - 1600
Dosažitelná teplota - pec	1200 - 1300
- otevřený oheň	~ 500 ...



v antických pecích nebylo možné železo roztavit

výfučna,
dmyšna



železná houba
vlk

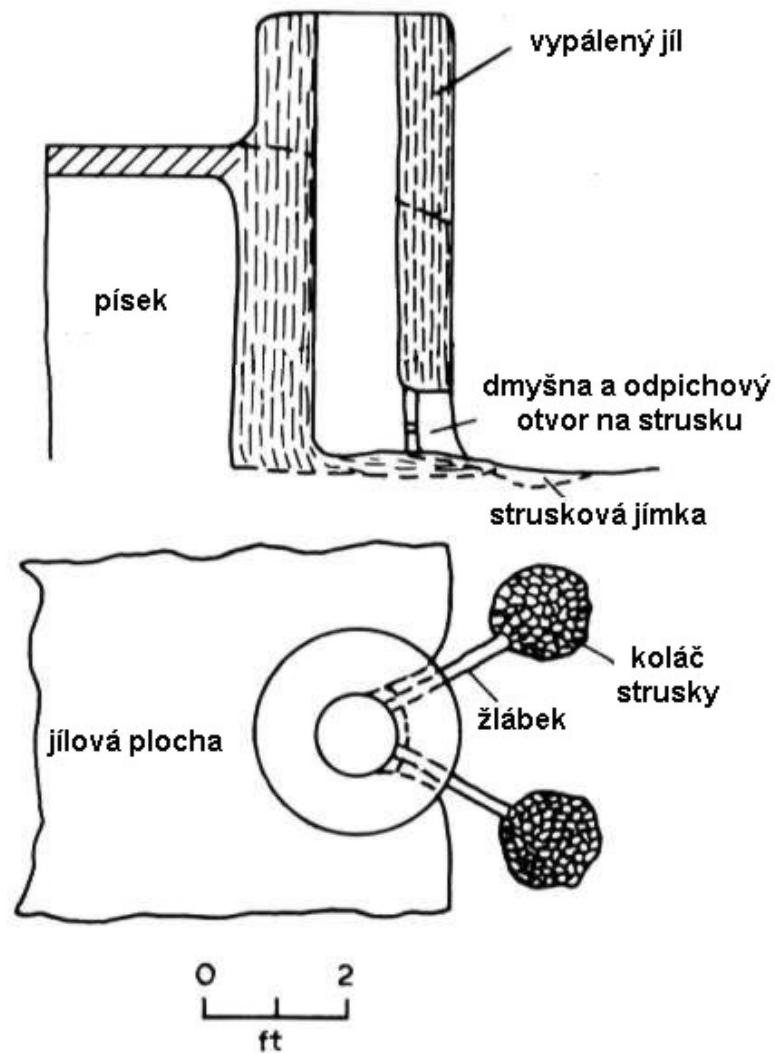
lehká struska

těžká struska

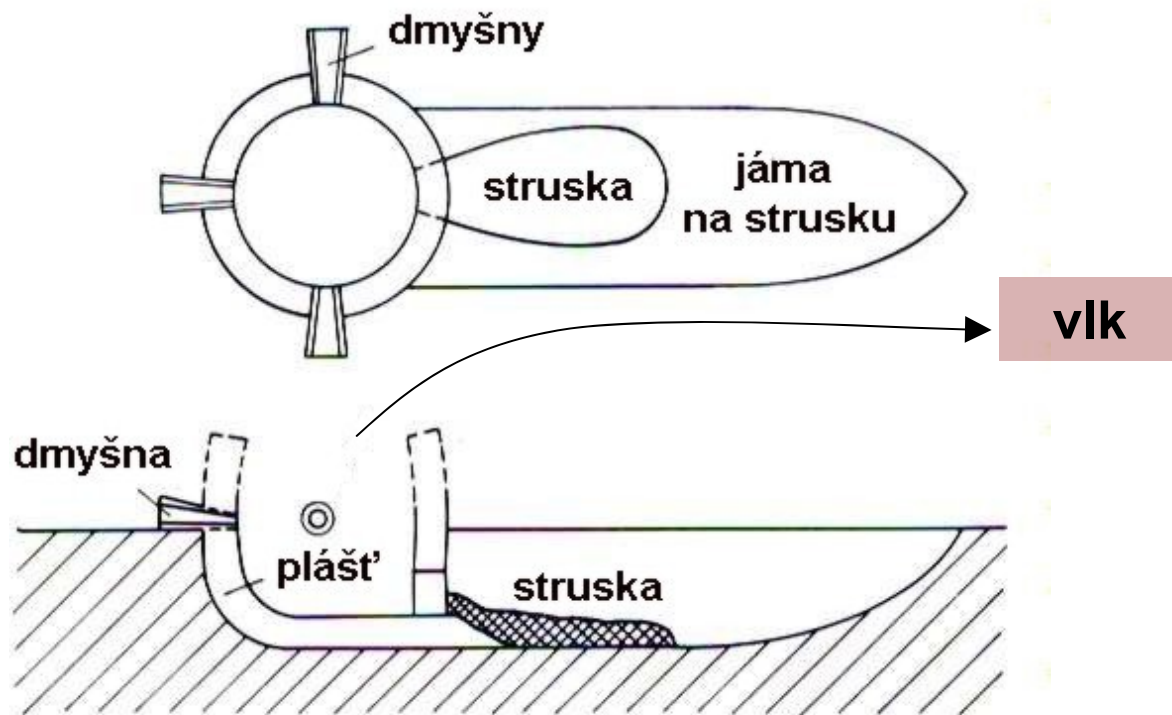
Starověká šachtová pec



Řecká pec a kovárna, attická váza, 600 př.n.l.



Šachtová pec z východní Evropy používána i ve středověku



Mísovitá pec z římské doby
(používána i ve středověku)

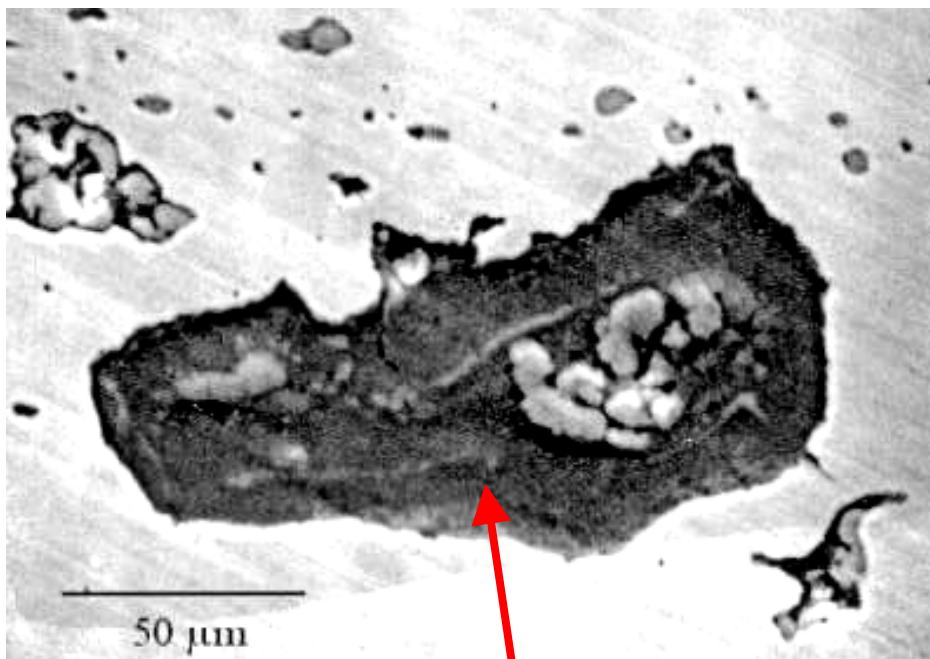
KOVÁŘSKÉ ZPRACOVÁNÍ

překování Fe houby

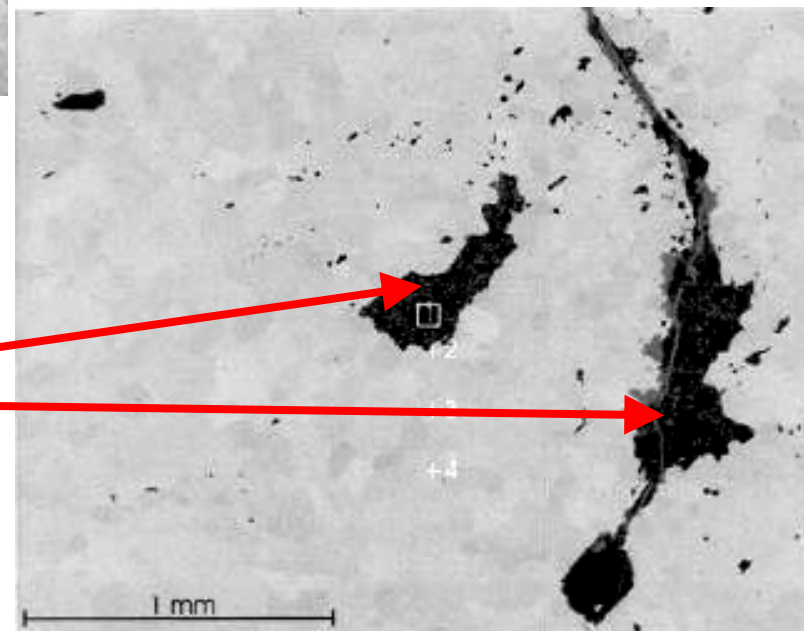
cementace

kalení, popouštění

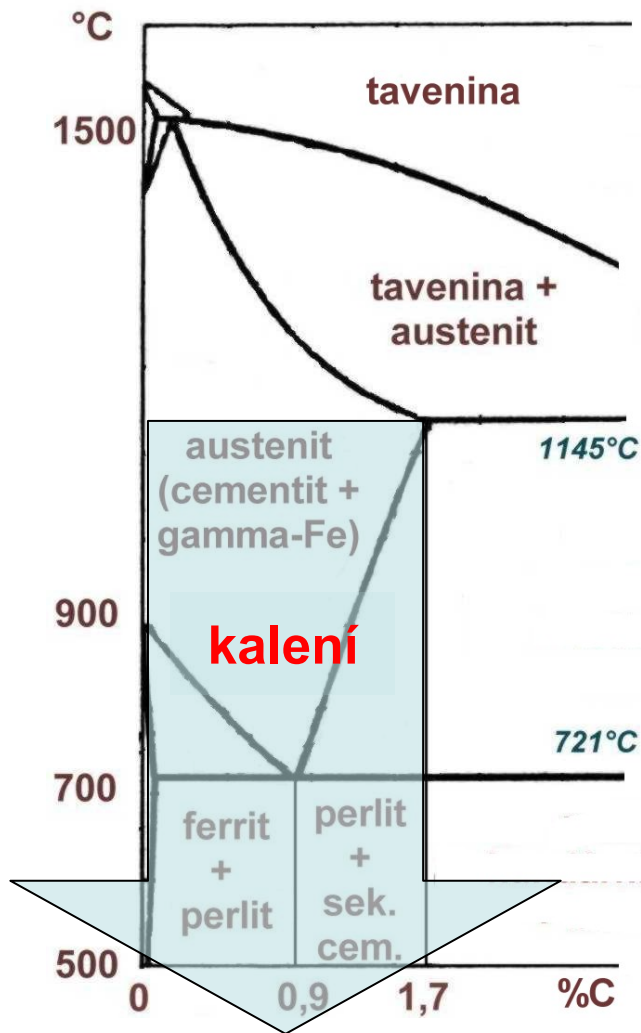
nakovávání



struska v železe
- nutno odstranit kováním



KALENÍ, POPOUŠTĚNÍ



ZVÝŠENÍ TVRDOSTI

austenit (měkký) →
martenzit (tvrdý)
(tuhý roztok C v α -Fe)

VYROVNÁNÍ PNUTÍ
SNÍŽENÍ TVRDOSTI A
KŘEHKOSTI

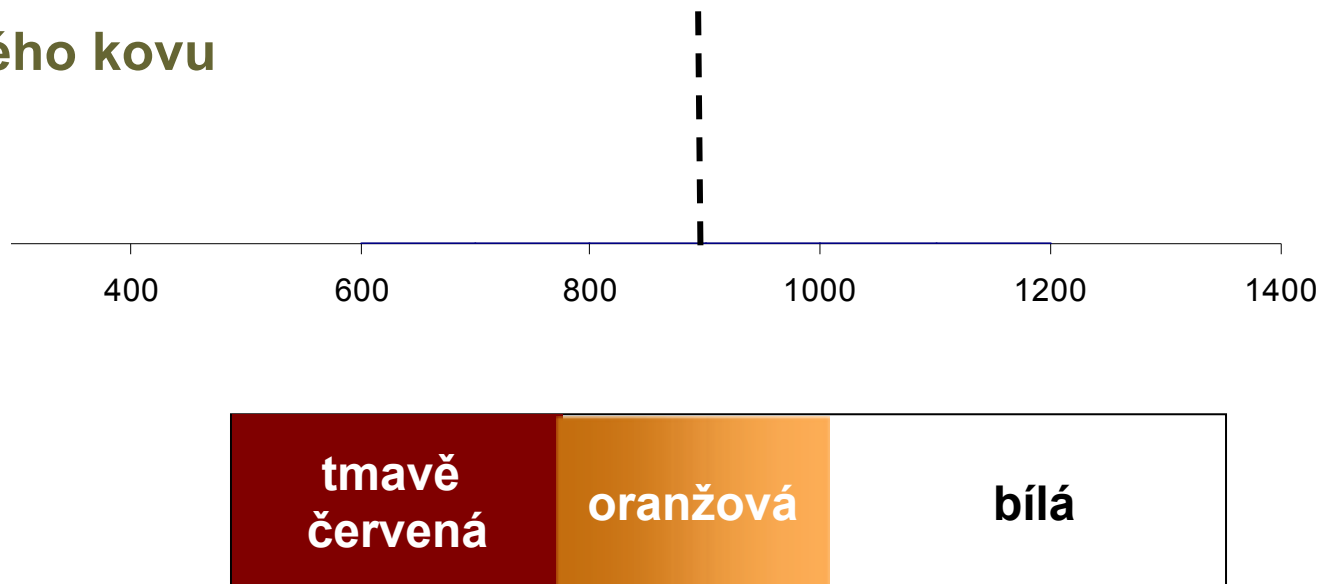
**popou-
štění**

SLEDOVÁNÍ PROCESU

Empirické sledování stavu zpracování železa:

1. Barva žhavého kovu
2. Pevnost za tepla - odpor proti kování
3. Pevnost za studena
4. Změna magnetických vlastností

Barva žhavého kovu

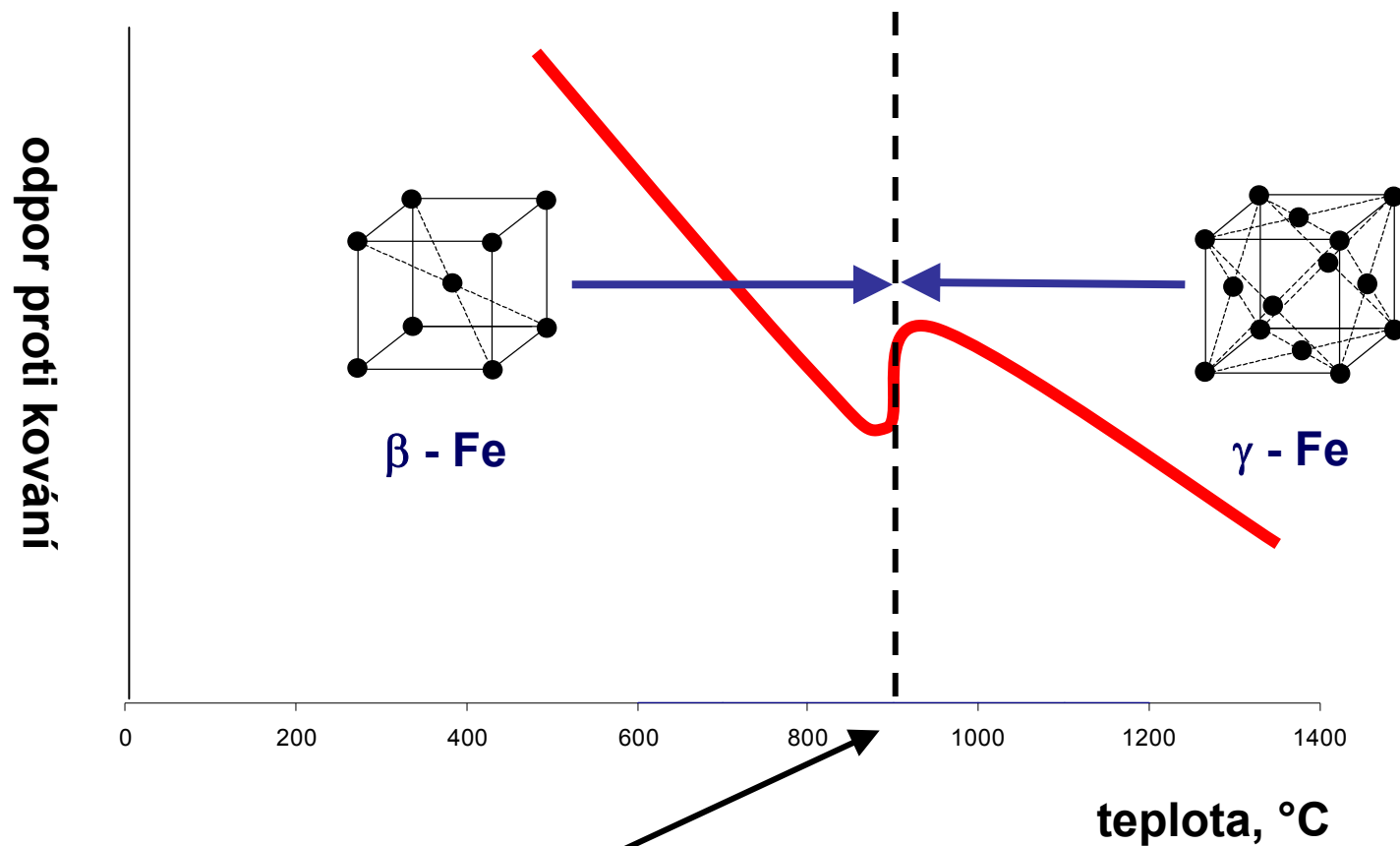


Změna magnetických vlastností

Curieův bod železa - 769 °C

- nad touto teplotou ztrácí železo své feromagnetické vlastnosti

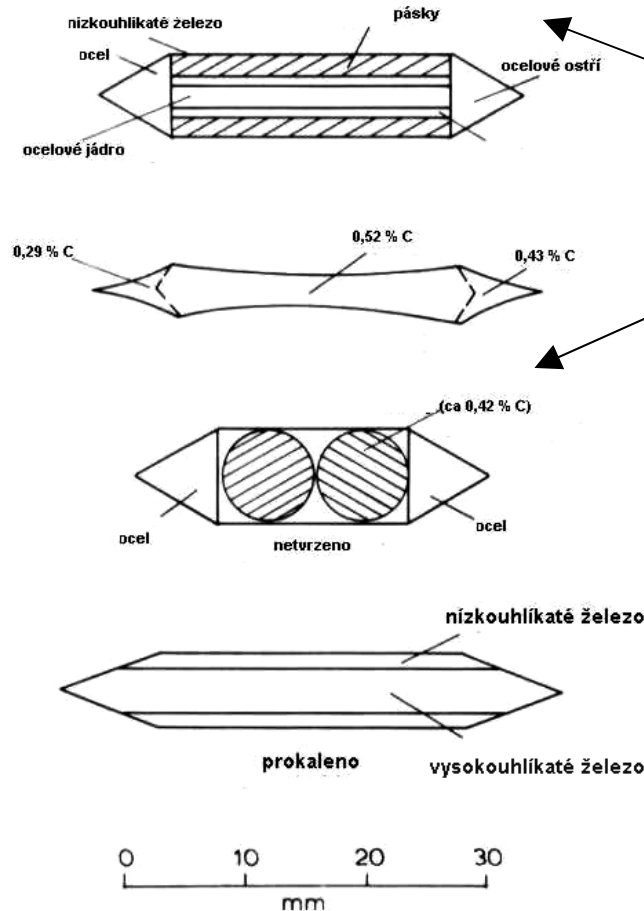
Pevnost za tepla



teplota závisí
na obsahu C

NAKOVÁVÁNÍ - VÝROBA MEČE

princip: spojení tvrdé oceli s houževnatým měkkým nízkouhlíkatým železem



"vzorkové"
sváření

"vzorek" vznikal:
nerovný svar
okuje
struska
různý druh kovu

DAMASCÉNSKÁ OCEL

první polovina 1. tisíciletí př.n.l.
- Indie, Japonsko

mnohonásobné střídání vrstev dvou a více
různých druhů ocelí (nebo i jiného kovu)

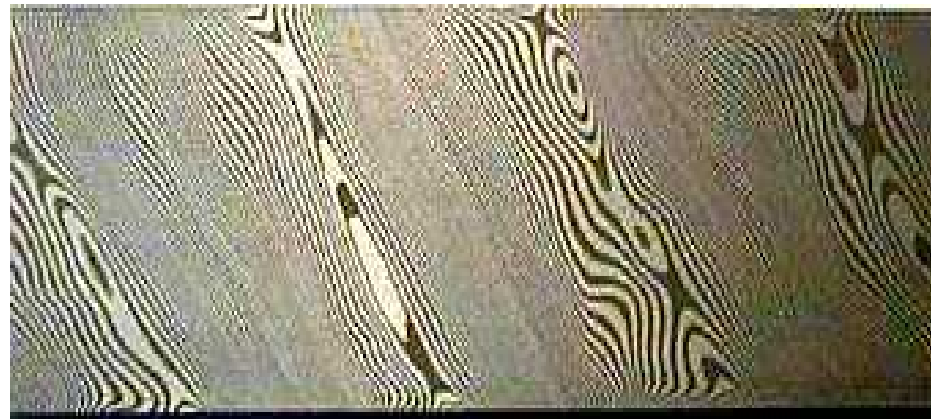
litý (pravý) damašek - *wootz, bulat, ...*

- parciální nauhličení měkkého železa ve směsi okují, kassiového dřeva a dalších přísad
- dlouhodobý záhřev v hermeticky uzavřeném tyglíku při teplotách cca 1200°C

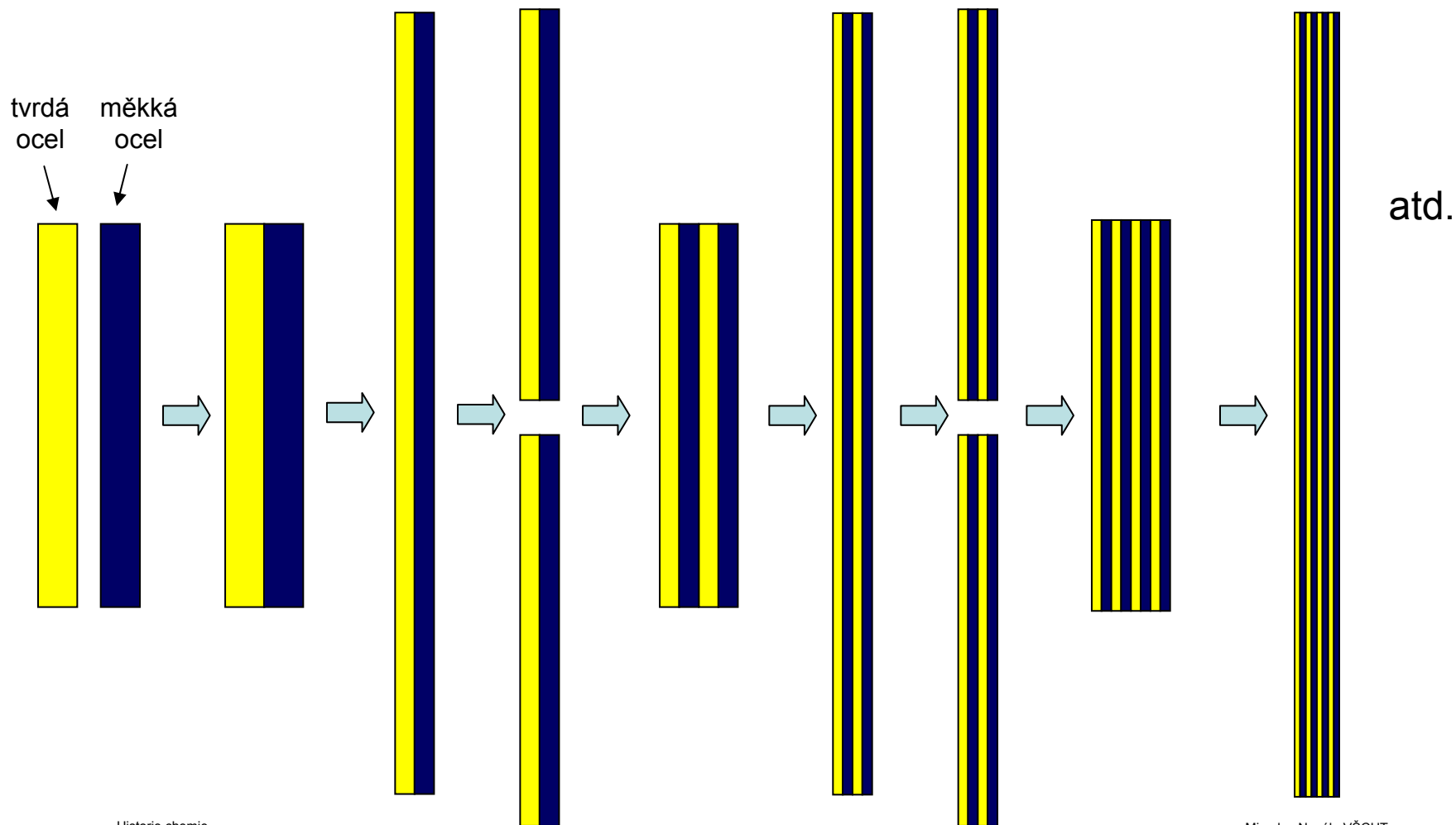
svářkový (nepravý) damašek

- opakované svařování dvou různých ocelí (houževnaté a tvrdé)
500 - 10⁶ vrstev (nanovrstvy)

vybroušení, naleptání a vyleštění povrchu - "damaškový" vzor
(různé druhy ocelí jsou naleptány různě hluboko)



výroba meče: skování tvrdé oceli s houževnatou měkkou nízkouhlíkatou ocelí



opakuje se mnohonásobně, poté se kalí a brousí

ODLÉVÁNÍ ŽELEZA

Evropa - kolem 1300 n.l.
Čína - již kolem 500 př.n.l.

BRONZ vs. ŽELEZO

redukce Cu z kyslíkatých rud

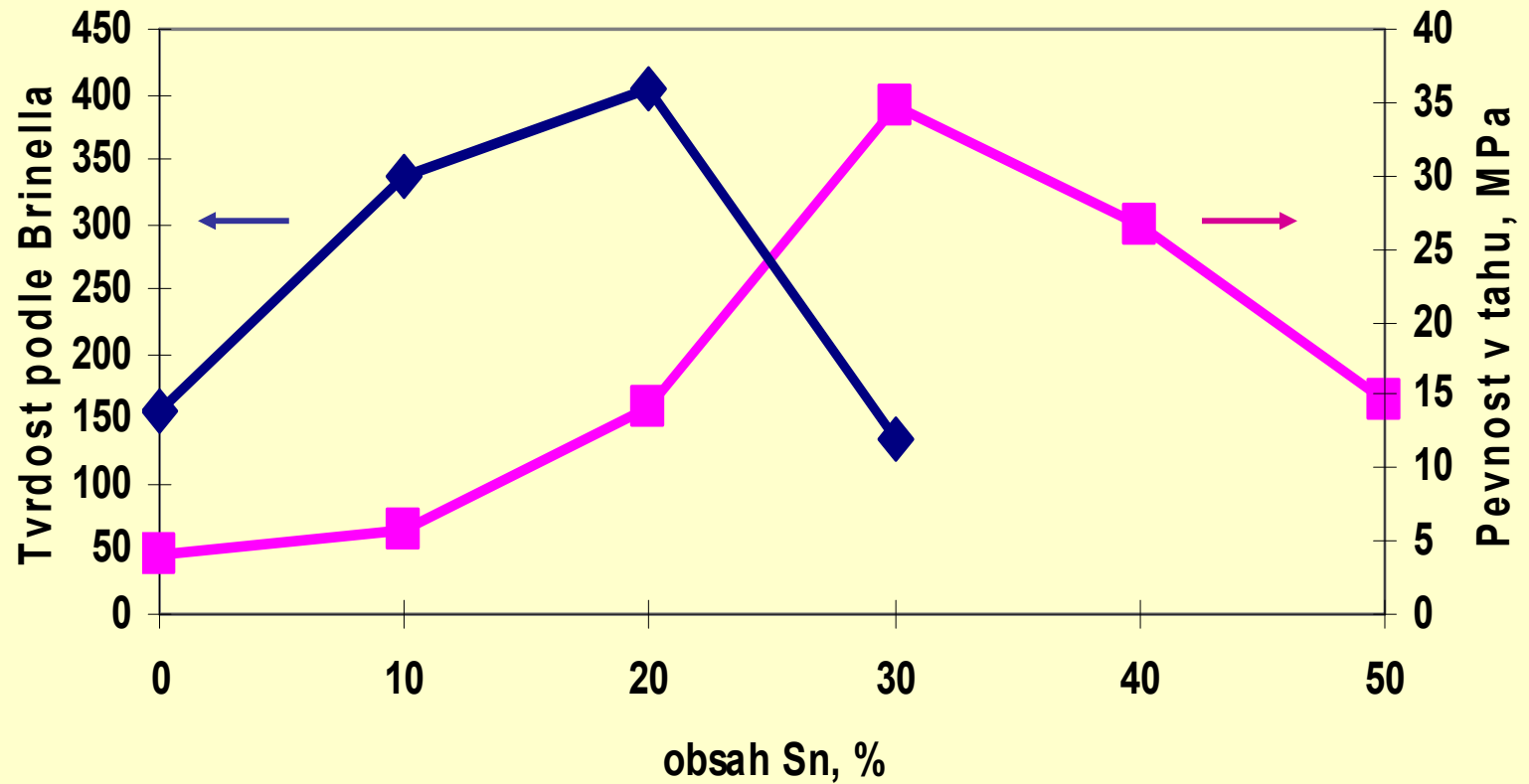
ca 1100 °C

redukce Fe z Fe_2O_3

ca 700-1000 °C

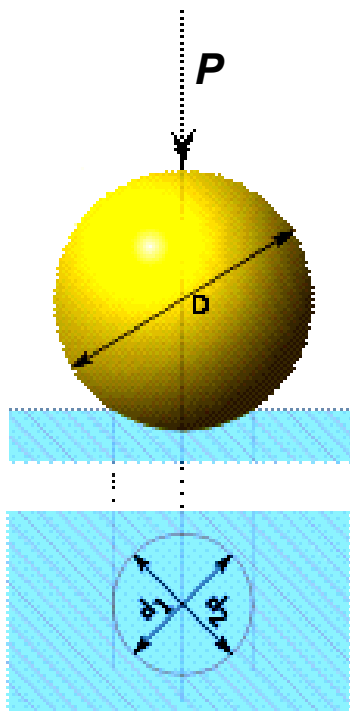
Kov	Teplota tání, °C
Měď	1083
Bronz (90 Cu 10 Sn)	850-1000
Uhlíková ocel	1400 - 1500
Litina	1260 - 1600
Dosažitelná teplota - pec	1200 - 1300
- otevřený oheň	kolem 500

Bronz



TVRDOST PODLE BRINELLA (H_B)

vtlačování ocelové kuličky (průměr D) do povrchu materiálu určitou silou P , měří se průměr vtisku (d)



$$H_B = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Kov	H_B	Pevnost v tahu, MPa
šedá litina	130-250	-
uhlíková ocel	115-200	60-42
uhlíková ocel (kalená)	400-550	90-240
bronz 30 % Sn	390	12

Vlastnost	Antické kujné železo	Bronz
odlévatelnost	nebylo možné odlévat	výborná
korozivzdornost	špatná	výborná
houževnatost	výborná	dobrá
zpracovatelnost	obtížná	snadná
cena	postupně klesala	vyšší

EKOLOGICKÉ NÁSLEDKY ANTICKÉHO HUTNICTVÍ

**1 kg kovu (Cu, Fe) vyžaduje
0,05 m³ dřevěného uhlí
tj. ca 0,1 m³ dřeva
(1 m³ dřeva ⇒ 10 kg kovu)**



EKOLOGICKÁ KATASTROFA STAROVĚKU