

MŰHELY

BARKÓCZY PÉTER – BARTHA TIBOR – KOVÁCS ÁRPÁD – PADÁNYI JÓZSEF – TÖRÖK BÉLA

ZRÍNYI-ÚJVÁR 1664. ÉVI OSTROMÁBÓL SZÁRMAZÓ VAS- ÉS ÓLOM- LÖVEDÉKEK ANYAGSZERKEZETI VIZSGÁLATAI

Bevezetés

A Zrínyi-Újvár területén folyó kutatómunka eredményeként az elmúlt évek során számos olyan hadtörténeti szempontból is fontos lelet került felszínre, amelyek a történelmi aspektusuk mellett, archeometallurgiai szempontból is érdekességet jelentenek. Ezen leletek döntő része Zrínyi-Újvár 1664. évi, törökök általi ostrománál használt tüzérségi és gyalogsági lövedék. A leletek kormeghatározását megkönnyíti, hogy a területen csak egyetlen ostrom zajlott le – 1664 júniusában –, és az ostromot követően a várat a török felrobbantotta, amelyet a későbbiek során sem építettek újjá. Így tehát különböző ostromok leletkeveredése teljes bizonyossággal kizárható.¹

Az évek óta tartó kutatásban a Zala, illetve Somogy Megyei Múzeumok Igazgatósága és a Hadtörténeti Intézet és Múzeum mellett a Nemzeti Közszolgálati Egyetem (korábban a Zrínyi Miklós Nemzetvédelmi Egyetem) munkatársai is részt vesznek. A költő és hadvezér Zrínyi Miklós Belezna–Órtilos között egykoron elhelyezkedő erődítményének kutatása egyszerre szakmai feladat, kaland és kötelesség az egyetem polgárainak.

A kutatási területről előkerült ólomlövedékek, mozsárbombák, illetve azok lőportöltete tekintetében már korábban is történtek anyagvizsgálatok.² 2012-ben a leletek tudományos vizsgálata terén további előrelépés történt, amikor a Nemzeti Közszolgálati Egyetem, illetve a Miskolci Egyetem Archeometallurgiai Kutatócsoportja (ARGUM) úgy döntött, hogy a fémleleteket további vizsgálatoknak vetik alá. A vizsgálatokat 2012. február–június között a Miskolci Egyetem Archeometallurgiai Kutatócsoportja végezte.³

A vizsgálatok elsődleges célja az volt, hogy kémiai összetétel, valamint makro- és mikroszerkezet vizsgálatok által választ – esetenként inkább csak megerősítést – kapjunk arra vonatkozóan, hogy az egyes leletminták, milyen anyagból, illetve – feltételezhetően – milyen technológiával készültek, valamint az egyes leletmintákból milyen azonosítható gyártási sajátosságokat lehet megállapítani vagy azokra következtetni. A vizsgálatok további céljának tekintettük, igazoljon vagy elvessen egyes, a kutatók által korábban tett feltételezéseket, vagy éppen eddig is ismert dolgokat megerősítsen.

¹ Zrínyi-Újvár kutatásáról és annak 1664. évi ostromáról lásd: Zrínyi-Újvár emlékezete. Szerk. Hausner Gábor – Padányi József. Budapest, 2012. (A továbbiakban: Zrínyi-Újvár emlékezete, 2012.)

² *Költő László*: A Zrínyi-Újvár kutatása során felszínre került leletek elemanalízise. In: Zrínyi-Újvár emlékezete, 2012. 101–103. o.; *Sándorné Kovács Judit*: XVII. századi mozsárbombák lőportöltetének vizsgálata műszeres analitikai módszerekkel. In: Uo. 114–119. o. és színes melléklet.

A Nemzeti Közzolgálati Egyetem a vizsgálatokhoz az alábbi leletmintákat adta át: egy 14 cm átmérőjű, tömör ágyúgolyót (1. ábra), egy félbevágott mozsárbombát (2. ábra), egy mozsárbomba-repeszt (3. ábra) és 5 darab ólom muskétagyolyót (4. ábra).

Mintavétel és vizsgálati eszközök

A vizsgálatokhoz az alábbi mintavételezések történtek:

Az ágyúgolyó egy kiálló darabja került kisméretű mintaként eltávolításra, amelyből csiszolat készült. A minta vizsgálatát Zeiss AxioVert40 mikroszkóppal végeztük, normál és polarizált fényben egyaránt.

A mozsárbomba-repeszből töretminta és csiszolati minta készült. A töretet Zeiss Stereo Discovery v1.2 sztereo mikroszkóppal és Zeiss EVO MA 10 típusú scanning elektronmikroszkóppal (a továbbiakban SEM) vizsgáltuk. A csiszolati mintát SiC-os csiszolóváston való csiszolást követően $3\mu\text{m}$ -es gyémánszemcséket tartalmazó polírozó pasztával políroztuk, majd az elkészült csiszolatot nithallal marattuk. A mikroszerkezetről Zeiss AxioImager M1m mikroszkóppal készültek felvételek.

A félbevágott mozsárbomba esetén, a bombafalból egy kb. 15×30 mm-es, ék alakú minta került eltávolításra. A már ismertetett módon csiszolat készült, melyet AxioImager M1m mikroszkóppal vizsgáltunk. Ezen túlmenően a bomba „lőport” tartalmazó részének két helyéről vettünk mintát.

Az ólom muskétagyolyókból 3 darabot vágunk ketté, amelyekből szintén csiszolat készült. Ebben az esetben a csiszolatkészítés kiegészült egy $1\mu\text{m}$ -es gyémántpasztás polírozással, az említett $3\mu\text{m}$ -es pasztával végzett polírozás után. A maratás ezeknél is nithallal történt. Korábbi tapasztalatok alapján a legjobb előkészítési módnak ez bizonyult. Az optikai felvételek Zeiss AxioVert40 mikroszkóppal, az elektronmikroszkópos vizsgálatok pedig a már fentebb megnevezett scanning elektronmikroszkóppal (SEM) és EDAX energiadisziperzív mikroszondával készültek.

Eredmények

Ágyúgolyó

A minta mikroszerkezete az 5. ábrán látható. A sötét, szabálytalan alakú fázisok grafitok. A szövetkép teljes egészében megfelel a vas-karbon rendszer vas-grafit eutektikumának, ami $4,27\text{w}\%$ karbontartalomnál képződik a kristályosodás során. A mintában más fázist a grafiton és befoglaló mátrixon kívül nem láttunk. A mikroszerkezeti ábra egyértelműen mutatja, hogy a mátrix anyaga nem homogén (5. ábra), a polarizált megvilágítás fényben pedig az is jól kivehető, hogy a mátrix apró szemcsékből áll (6. ábra). Még nagyobb nagyításban látható, hogy a grafit mellett nem ferrit⁴ található, aminek egyensúlyban lennie kellene, hanem perlit⁵ (7. ábra). Polarizált fényben is jól megfigyelhetőek a perlit kolóniák (8. ábra).

³ Dr. Török Béla, csoportvezető, Dr. Barkóczy Péter és Kovács Árpád, anyagvizsgáló kutatók.

⁴ Vas-karbon szilárd oldat.

⁵ Ferrit és vas-karbid szabályos lemezes eutektoidja, $0,8\%$ karbon-tartalomnál keletkezik 723°C hőmérsékleten a kristályosodást követő lehűlés során.

A szövetszerkezet-vizsgálat alapján megállapítható, hogy az ágyúgolyó alapanyaga valószínűleg eutektikus összetételű (4.27w% karbon). A mikroszerkezet alapján következtetni lehet arra, hogy az ágyúgolyó gyártói ismerték ezt az összetételt, miután ez a legalacsonyabb olvadáspontú vas-karbon ötvözet. Ebből következik, ami a tárgy jellegeből is, hogy öntéssel készült. Az ágyúgolyó lassan hűlt, a kristályosodás egyensúlyban ment végbe. Ellenben a hűlés nem elég lassan történt ahhoz, hogy a továbbiakban is egyensúlyi folyamat menjen végbe. Ekkor ugyanis ferritet kellene találnunk a grafit mellett. Ehhez a folyamathoz jelentős karbon diffúzió szükséges, amit ha gyorsított hűtéssel akadályozunk, akkor az nem megy végbe. Ehelyett perlit kialakulása következik be. A hűlés, a kristályosodás során elegendően nagy lehetett, mert sehol nem látható ferrit a mikroszerkezetben, ami gyakran megjelenik a perlit mellett, ha a hűlés lehetővé teszi. Az így kialakult szövetszerkezetnek – és így az ágyúgolyónak magának is – jóval nagyobb a szilárdsága, mint ha ferrit lenne a grafit mellett. Vélelmezhetően ezzel az ismerettel is rendelkeztek az ágyúgolyó készítői.

Ennek megfelelően vagy olyan formába öntötték az anyagot, ami biztosította számukra ezt a lehűlési sebességet, vagy kibontották a golyót a formából, amikor megszilárdult, és hagyták, hogy vörösszáz tartományából a levegőn hűljön. Visszatérve a kristályosodásra, mint később a mozsárbombán és a repeszen látható lesz, a kristályosodás nem egyensúlyban rideg, alakíthatatlan, a dinamikus hatásoknak nem ellenálló szövetszerkezethez vezet. Ebben az esetben feltehetően azért igyekeztek a grafitos kristályosodást elérni, hogy az ágyúgolyó a dinamikus hatásoknak jól ellenálljon és így töltsse be feladatát.

Repsz

A repeszből a mintavétel oly módon történt, hogy a külső felülettől a belső felületig láthatóvá váljon a minta mikroszerkezete (9. ábra). A mintáról készült mozaikképet a 10. ábra mutatja. Ezen látható, hogy a repesz belső és külső területe jelentősen eltér egymástól. Ha megnézzük a töretekéről készült felvételeket, akkor ugyanezt látjuk (11–12. ábra). A 11. ábrán rideg törést látunk, a 12. ábrán pedig eutektikus grafitfészkek láthatók a töretfelületen. Ebből következik, hogy a 10. ábra kerek barna foltjait ugyancsak eutektikus grafit alkotja.

Nagyobb nagyításban látható, hogy a külső felület közelében ledeburitot⁶ találunk, kevés perlitté átalakult ausztenit⁷ dendrittel. A repesz tehát öntéssel készült, ami a vizsgált tárgy jellegéből is következik. Az összetétele minimális értékkel kisebb, mint az eutektikus összetétel. Véltetően a mozsárbomba készítőinek ennek az összetételnek az elérése volt a célja. A ledeburit világos befoglaló mátrixa vas-karbid (13. ábra, világos területek), ami körbe veszi az ausztenit rudakat (amelyek később a lehűlés során perlitté alakultak át). Ez az elrendeződés nagy keménységet biztosít az anyagnak, ellenben törekeny, a dinamikus hatásokkal szemben nem ellenálló ötvözet jön létre. Egy mozsárbomba esetében tulajdonképpen ez a cél. Véltetően a készítői ismerték ezt a hatást. Ez a szövetszerkezet csak

⁶ Vas-karbon 2w% karbont tartalmazó szilárd oldatának és a vas-karbidnak eutektikuma. 4.3w% karbon-tartalomnál kristályosodik 1148°C-on.

⁷ Vas-karbon 2w% karbont tartalmazó szilárd oldata.

gyors hűtéssel jön létre, ezért jó hőelvonó formába kellett önteni a vasat. A mozsárbomba kialakítását figyelembe véve, a töltéshez alkalmazott üreget mag alkalmazásával kellett létrehozni (14. ábra),⁸ ami akkor sem vezet el elég hőt, ha jó hővezető, ennek megfelelően a belső oldal felé egyre csökkenő lehűlési sebesség mellett kristályosodik a fémtömeg. Így a belső oldal felé haladva a falvastagság 2/3-ánál megjelenik a grafit perlitel körbefogva (15. ábra).

Mozsárbomba

A mozsárbomba falából kivett minta szinte mindenben megegyezett a repesznél látható mikroszerkezettel, azzal a különbséggel, hogy kevesebb ausztenit dendrit látható benne. Ebből következtethetünk arra, hogy ugyanazzal a technikával készítették, mint a repeszt. A bombafal töretének képét a 16. ábra mutatja.

A mozsárbomba „lőpor” tartalmazó részének két helyéről (17. ábra) apró minták kerültek lepattintásra:

1. közepéről – sötét színű „lőpor”,
2. gyújtócső környékéről – sárga színű „lőpor”.

A vasburok anyaga rideg, 1.88% Mn-tartalmú öntöttvas, igen nagy szemcseméretű karbonnal (durva eutektikus grafittal). Ez gyakorlatilag könnyen repedő, gyenge minőségű alapanyagot eredményezett.

A sötét színű „lőpor”-nak nevezett minta zömében vasoxidos, 3.43% S, 0.3 % K és a 0.49% Mn mellett magas FeO tartalmú. Olyan, mintha a bomba belsejét vasporral, vasreszeléssel töltötték volna fel a lőpor mellett, amely vaspor az idők alatt erősen oxidálódhatott (18. ábra).

A gyújtócső környékéről vett minta 12.68% S- és 6.69% K-tartalmú, átmeneti jellegű anyag (19. és 20. ábra).

A vizsgálat alapján kijelenthető, hogy a bomba belsejéből vett minták lőpor komponenseket már csak részben tartalmaznak, de már nem tekinthetők lőpornak.

Ólomgolyók

Az ólom muskétagolyók mikroszerkezete a 21. ábrán látható. A mikroszerkezet nagyon finom, ami gyors hűlésre utal. A szerkezetben apró dendritek láthatók, amelyek mellett a sötét foltok mikrodúsulás eredményei, ami alátámasztja, hogy a golyók öntéssel készültek. A mikroszerkezetből olyan mértékű hűlésre lehet következtetni, hogy valószínűleg fém formába történt az öntés. A mikroszerkezetben emellett nagyobb méretű poliéderez fázisok is láthatók. Nem nagy számban vannak jelen, de mindegyik golyóban megtalálhatók.

Elemezve a golyók mikroszerkezetét, szinte csak ólom jelenlétét látjuk (22. ábra). A mikrodúsulást és a poliéderez fázisokat létrehozó elem nincs az ólomgolyóban akkora mennyiségben, hogy az EDAX mikroszkop ki tudja mutatni. A fázist megelemezve je-

⁸ Lásd Négyesi Lajos: Két mozsárbomba Zrínyi-Újvár 1664. évi ostromából. In: Zrínyi-Újvár emlékezete, 2012. 112. o.

lentős mennyiségű ónt és bizmutot találunk. Az ón jól oldódik az ólomban, kristályosodás közben ilyen fázis nem alakul ki. Vélhetően az ónt a lövedék keményítésére adagolták kis mennyiségben az ólomhoz. Az ötvözetet maga a golyót öntő készíthette, és a két fém összeolvasztásakor maradhatott vissza kis mennyiségű fel nem olvadt ón ötvöző, mely zárvány formájában jelent meg (23. ábra). Az ón azon kívül, hogy keményítette az ólmot, és ezáltal „testet” adott a golyónak, egyben csökkentette az ólom olvadáspontját is.⁹

Az elem spektrumok elemzése során viszont nem csak ón, mint ötvöző volt kimutatható, hanem volt olyan elem spektrum is, amelyen az ón mellett bizmut is megjelent. A bizmutnak hasonló hatása van az ólomra, mint az ónnak, azonban ebben az esetben a bizmut valószínűleg az ólom nyersanyagban található szennyezőként szerepelt, és így került az ólomgolyóba, mint zárvány (23. ábra).

A vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a Zrínyi-Újvár helyszíni kutatásánál előkerült ólomlövedékek, mozsárbombák készítői magas szintű anyag- és öntési ismeretekkel rendelkeztek, s az ezzel a szaktudással létrehozott, a rombolásra tökéletesen alkalmas, hatékony eszközöket sikeresen alkalmazhatták a vár 1664. évi ostroma során.

ÁBRÁK



1. ábra. Ágyúgolyó



2. ábra. Félbevágott mozsárbomba

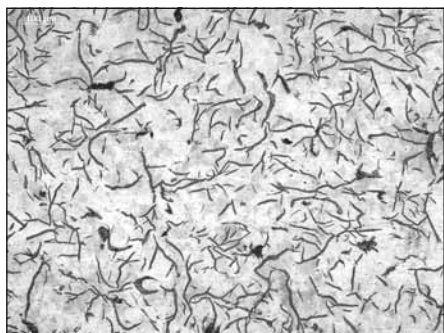


3. ábra. Mozsárbomba repesz

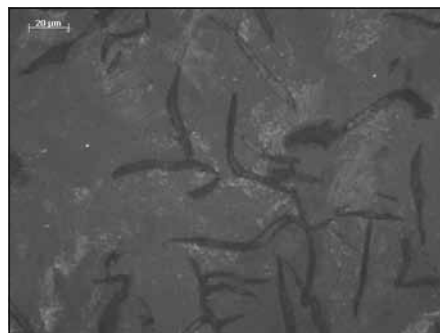


4. ábra. Ólom muskétagolyó

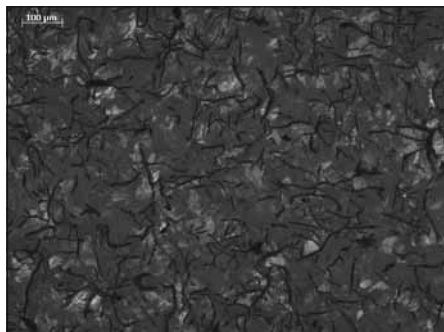
⁹ $T_{\text{olv (Pb)}} = 327^{\circ}\text{C} \Rightarrow T_{\text{olv (Pb-Sn)}} = 183,3^{\circ}\text{C}$.



5. ábra. Az agyúgolyó mikroszerkezete



8. ábra.
Polarizált fényben jól láthatóak a perlit kolóniák



6. ábra.
Az 5. ábrán látható terület polarizált megvilágításban



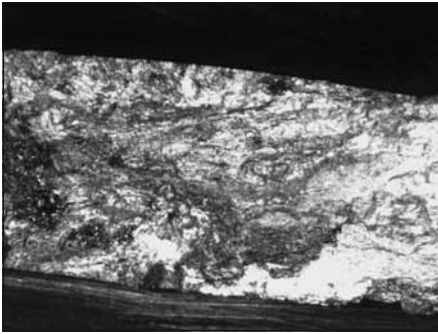
9. ábra.
A mintavétel helye a repesznél



7. ábra.
Az agyúgolyó mikroszerkezete nagyobb nagyításban



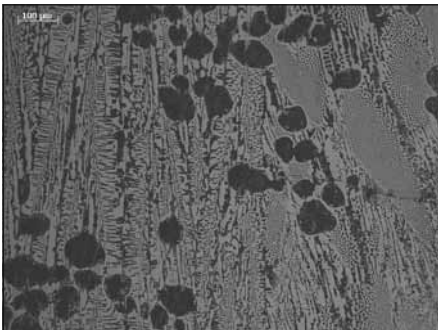
10. ábra.
A repesz csiszolatáról készült mikroszkópi mozaik felvétel. A jobb oldala mutatja a belső felülethez közeli területet



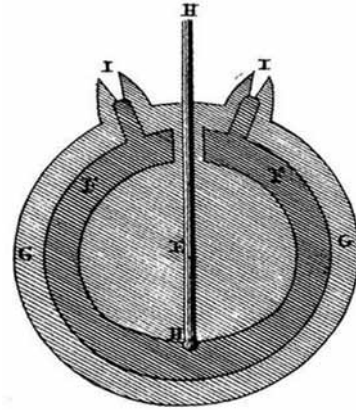
11. ábra.
A repesz töretfelülete 8x-os nagyításban
a külső felülethez közel



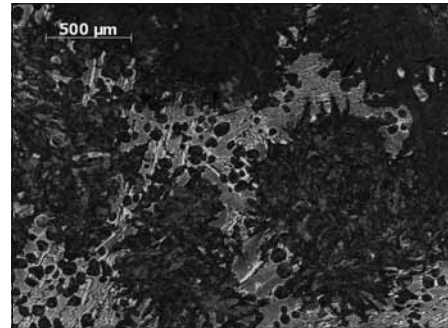
12. ábra.
A repesz töretfelülete 8x-os nagyításban
a belső felülethez közel



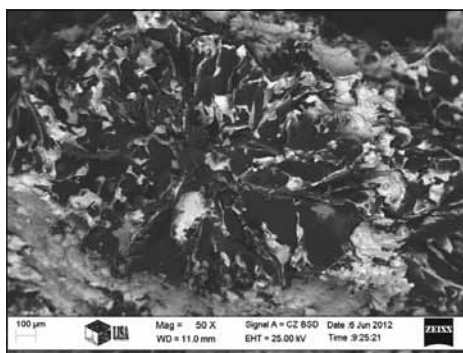
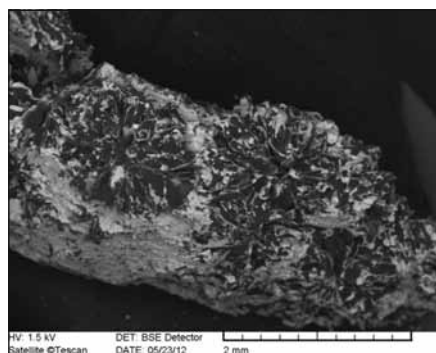
13. ábra.
A repesz mikroszerkezete
a külső felülethez közel



14. ábra. Mozsárbomba öntőminta
(E – mag, F – mozsárbomba,
G- öntőforma héj,
H – pozícionáló farúd, fémcúccsal a végén)

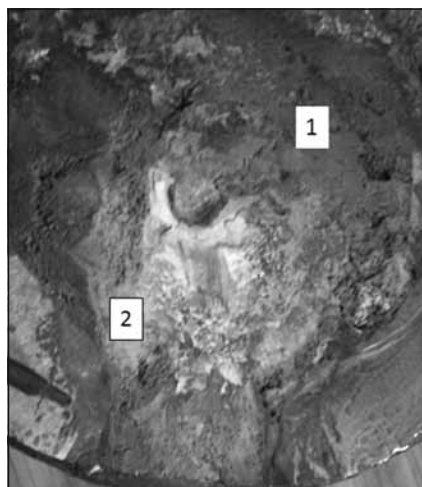


15. ábra.
A repesz mikroszerkezete a belső felülethez
közel



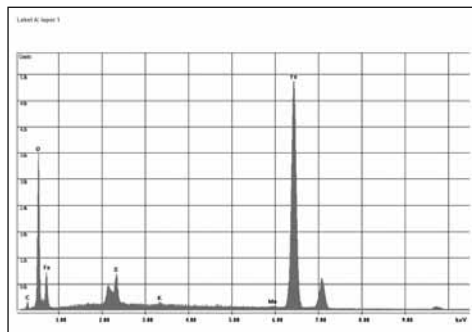
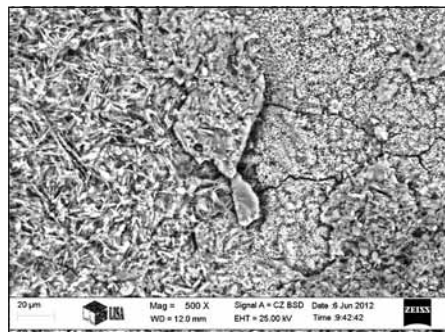
16. a-b ábra.

A mozsárbomba vasburok töretének elektronmikroszkópos felvételei (eutektikus grafitcellák)



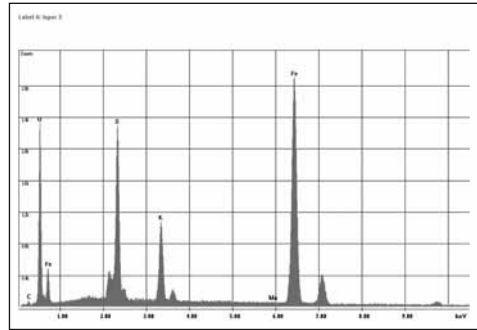
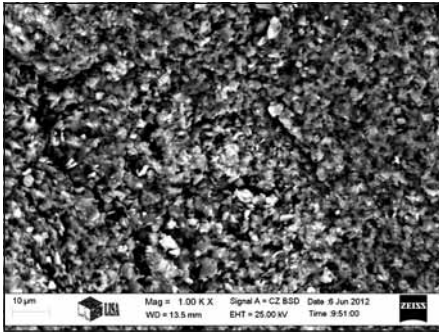
17. ábra.

A mozsárbomba lőport tartalmazó részének két helyéről – a közepéről (sötét színű „lőpor”), a gyújtócső környékéről (sárga színű „lőpor”) és a vasburok közepéről („töret”) apró mintát pattintottunk le



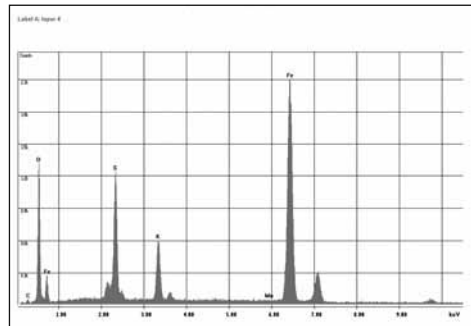
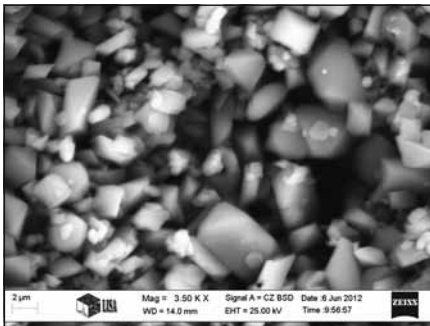
18. a-b ábra.

A bomba közepéből származó minta SEM felvétele és röntgen spektruma (sötét színű „lőpor”)



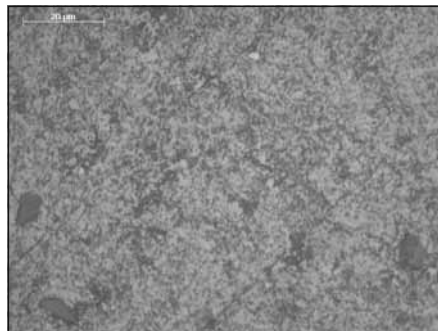
19. a-b ábra.

A gyújtócső környékéről származó minta SEM felvétele és röntgenspektruma.
(sárga színű „lőpor”)

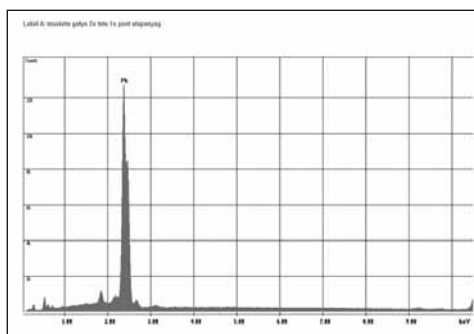
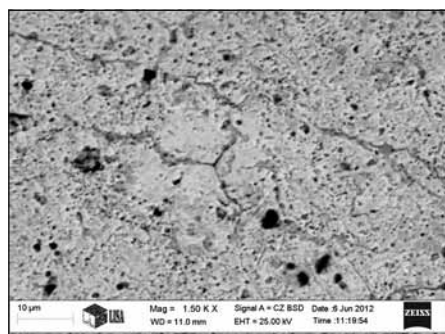


20. a-b ábra.

A gyújtócső környékéről származó minta SEM felvétele és röntgenspektruma.
(sárga színű „lőpor”)

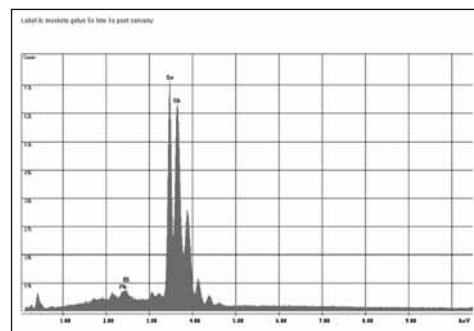
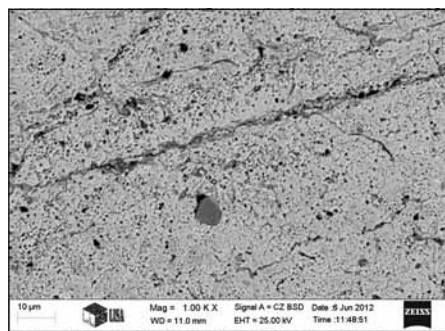


21. ábra. Az ólom muskétagyólok mikroszerkezetében látható poliéderez fázisok



22. a-b ábra.

Az ólom muskétagolyók mikroszerkezetének SEM felvétele és az alapanyag röntgenspektruma



23. a-b ábra.

Az ólom muskétagolyóban található zárvány SEM felvétele és röntgenspektruma