



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

II. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2017ko maiatzaren 10, 11 eta 12
Iruñea, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Eugiko Munizio Fabrika Errealeko
bi burdinazko balen
karakterizazioa**

*Iñaki Zalakain, Carlos Berlanga,
Lucas Álvarez, Luis Enrique Asa,
Paco Labé, Pedro Jose Rivero eta
Rafael Rodríguez*

103-109 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.ii.05.15>

ANTOLATZAILEA:



ELKARLANEAN:



LAGUNTZAILEAK:



Eugiko Munizio Fabrika Errealeko bi burdinazko balen karakterizazioa

Zalakain Iñaki^(1,2), Berlanga Carlos^(1,2), Álvarez Lucas^(1,3), Asa Luis Enrique⁽³⁾, Labé Paco⁽⁴⁾,
Rivero Pedro José^(1,2), eta Rodríguez Rafael^(1,2)

(1) Nafarroako Unibertsitate Publikoa (NUP), Mekanika, Energia eta Materialen Ingeniaritza, Arrosadia Kanpusa z/g, 31006, Nafarroa.

(2) Institute for Advanced Materials (InaMat), Nafarroako Unibertsitate Publikoa (NUP), Arrosadia Kanpusa z/g, 31006, Nafarroa.

(3) Fagor Ederlan Group, Ctra. Zaragoza, z/g, 31300, Tafalla.

(4) Arkeologo teknikaria

Kontakturako e-posta: inaki.zalakain@unavarra.es

Laburpena

Lan honetan, Eugiko Munizio Fabrika Errealean aurkituriko bi burdinazko balen analisi konparatiboa egin zen. Bala hauek, fabrikaren azken produkzio garaikoak dira (1766-1850). Hainbat teknika erabili ziren bi balen manufaktura metodoa identifikatzeko asmoz. Mikroegituraren analisiak fase ezberdinak erakutsi zituen. Analisi kimikoak moldekatze prozesuaren zehar giro oxidatzaile baten pean labearen tenperaturaren ezberdintasunak zeudela iradokitu zuen. Mikrogogortasunaren analisiak diametroaren zehar ezberdintasunak erakutsi zituen. Ezaugarri fisikoetan eta lortutako emaitzetan oinarrituz, baletako bat metralla moduan eta bestea ribadolkinetan jaurtitzeko bala moduko erabilerak zituztela pentsa daiteke.

Hitz gakoak: Arkeometalurgia; burdinurtua; ledeburita; fosforoa; proiektilak; esteadita.

Abstract

A comparative analysis of two iron bullets found in The Royal Ammunition Factory of Eugi in Navarra was performed, belonging to the last years of the factory production (1766-1850). Several techniques were used in order to identify the manufacturing process of the two bullets. The analyses of the microstructures showed different phases. The variation found in the chemical analysis could suggest that the foundry temperature under oxidizing environment varied during the casting. The microhardness analyses carried out revealed hardness differences along the diameter. Based on the physical characteristics of the bullets and on the obtained results, it can be concluded that one of the bullets could have been used as a grapeshot projectile and the other one as a bullet for ribauldequins.

Keywords: Archaeometallurgy; Cast iron; Ledeburite; Phosphorous; Projectiles; Steadite

1. Sarrera eta motibazioa

16. mendean zehar, Espainia, munduko potentzia bezala, itsas bideen segurtasuna bermatu behar zuen bere nagusitasuna mantentzeko. Artilleriak garrantzi handia izan zuen itsas gerretan, eta horren ondorioz, kalitate oneko artilleria piezak lortze arren Espainiak inbertsio handiak egin behar izan zituen [1]. Burdinurtuzko munizio ekoizpena Espainiar monarkiarentzat garrantzi estrategikoa eduki arren, bere produkzioa urria zen. 16. mende erdialdean artilleria errealearentzat burdinazko kanoi bolen produkzioarako galdategiak, beste leku batzuren artean, Ezkurra eta Eugi (Nafarroa) eraiki zituzten. Hala ere, galdategi hauek ez zituzten labe garaiak erabiltzen eta ondorioz, ez zituzten monarkiaren eskaerak asetzen. 18. mendean Borboien industria politika zela eta, produktuen kalitatea eta kantitatea sustatzeko asmoz estatuko lantegi errealak sortu zituzten. Borboien akzio eremuetako bat lantegi militarrek izan ziren eta lantegi militar sare bat sortu zuten. Hori dela eta Estatuak kanoi eta munizioen manufaktura handitu zuen. Burdinurtuzko kanoi eta munizio lantegi pribatu garrantzitsuenak pribatizatu zituzten, Lierganes eta Cavada (Kantabria) 1769. urtean eta Eugi 1766. urtean esate baterako.

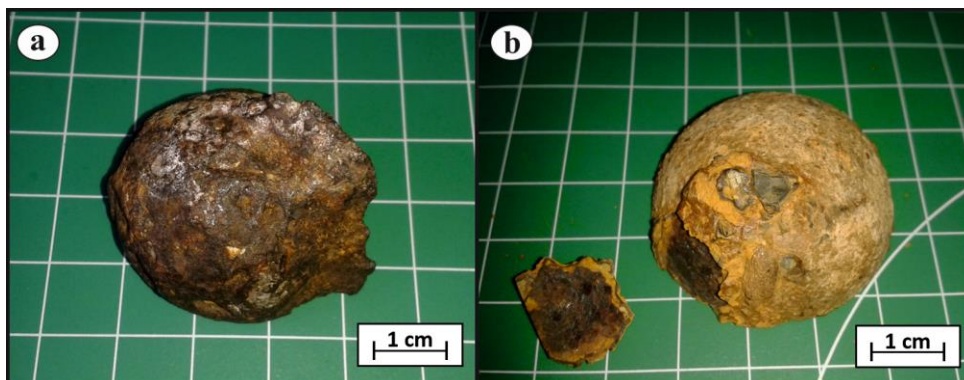
18. eta 19. mendeko jaurtigaien ezagutza handitu nahian, munizio lantegi bateko bi bala aztertu ziren lan honetan. Bi balak lantegiko tailerlean aurkitu ziren, ikatza eta eroritako paretetako harriz lurperaturik. Balen tamaina txikiak eta bibliografian aurkitutako informazioak [1], balak metralla moduan edo *ribaldokin* izeneko arma batean erabiltzeko eginak zirela iradokitzen dute.

2. Ikerketaren helburuak

Eugiko Munizio Fabrika Errealeko bi bala karakterizatzea da helburu nagusia. Mikroskopia optikoa, ekorketa mikroskopia elektronikoa (SEM) eta X izpien dispersio energiaren espektroskopia (EDX) erabili dira balen mikroegitura, inklusioak eta konposizio kimikoa aztertzeko. Diametroarekiko homogeneitatea grafito kantitatea eta gogortasuna neurtuz aztertu da.

3. Emaitzak eta eztabaida

E1 balak 40 mm-ko diametroa eta 379 g pisua erakutsi zuen eta E2 balak 30 mm eta 190 g zituen. 1. irudian ikus daitekeen bezala bi balek itxura esferikoa zuten. Moldearen bateratzearen ondorioz elkartzeko lerroan ageritako metalaren presentziak, balak hondar bidezko moldaketaz egin zirela adierazi zuen. Lotura zirkularren presentziak, balak erabili aurretik mekanizatu beharra zeudela adierazi zuen.



1. irudia. E1 eta E2 balen irudiak, hurrenez hurren.

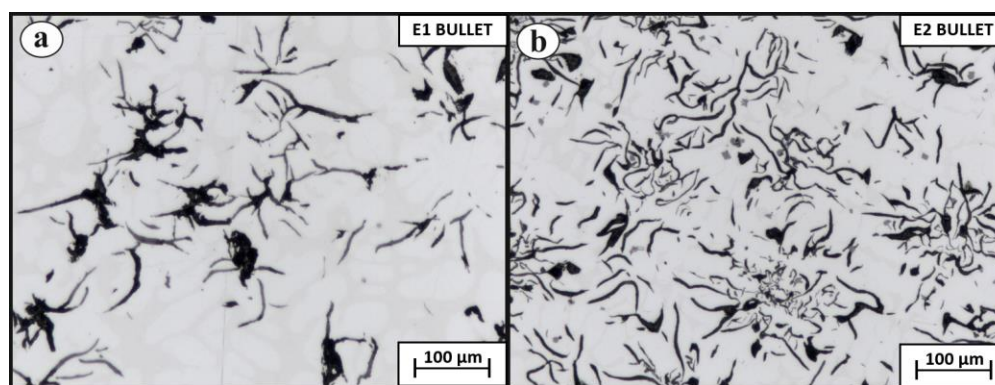
Lorturiko mikroegiturekin erlazionatzeko asmoz, bi balen analisi kimikoa egin zen. Lorturiko emaitzak hurrengo taulan (1. taula) erakusten dira:

1. taula. E1 eta E2 balen konposizio kimikoa.

Konposizio kimikoa (% pisuan)										
	C	Si	Mn	P	S	V	Ti	Ni	As	Fe
E1 BALA	3.59	-	0.18	1.53	0.03	0.08	0.01	0.01	0.02	94.54
E2 BALA	3.53	1.63	0.58	0.11	0.66	0.06	0.01	0.01	0.02	93.38

Karbono kopurua pisuan %3,59 eta %3,53 izan zen E1 eta E2 baletan, hurrenez hurren. Eduki hauek kontutan izanik bi balak burdinurtu hipoeutektiko bezala sailka daitezke. Beste elementu kimikoak kontutan hartuz, bi balek ezberdintasun nabarmenak aurkeztu zituzten, batez ere silizio eta fosforoari dagokionez. E2 balak pisuan %0,113 eta %1,63-ko edukia erakutsi zuen fosforo eta silizioari dagokionez. Beraz, burdinurtu grisatzat har daiteke. Aldiz, E1 balak ezohiko fosforo kantitate bat erakutsi zuen, pisuan %1,526, eta ez zuen siliziorik erakutsi. Beste elementu kimikoei batzuei dagokienez, bi baletan Mn, Ti eta V aurkitu ziren kantitate txikitan.

E1 eta E2 balen mikroskopio optiko bidezko miaketak grafito orritsuaren presentzia erakutsi zuen, erroseta eran banatuta (2. irudia). Burdinurtuaren azken mikroegituran bi faktore nagusik eragiten dute, grafitizatze elementuen presentziak eta solidotze prozesuko hozte abiadurak [2-3]. E1 balaren kasuan, bere konposizioan siliziorik egon ez arren, fosforo kantitatea dezente handia zen grafito eraketan eragina eduki ahal izateko. E2 balak antzeko egitura bat erakutsi zuen baina grafito orritsu kopuru altuagoarekin. Kasu honetan, grafitoaren eraketa errazagoa litzake bere konposizio kimikoak erakutsitako silizio eduki altuaren ondorioz. Silizioak grafitizatze ahalmen handiagoa dauka fosforoak baino [4].



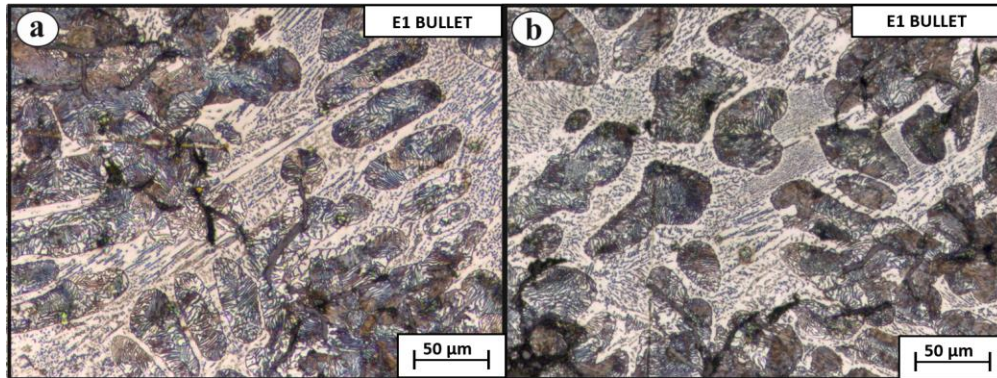
2. irudia. E1 eta E2-ren gainazaleko mikroskopio optikoko irudia grafito banaketa erakutsiz. Handitzea 100x.

Beste alderdi garrantzitsu bat laginek aztertutako zonaldearen arabera grafito eduki ezberdina erakutsi zutela zen. Laginen kanpo zonaldean grafito eduki txikiagoa zen barne zonaldean baino. Mikroskopio bidezko grafito kuantifikazioak emaitza hauek baieztatu zituen (2. taula). Joera hau galdaketan solidotze prozesuan emandako hozte abiadurari egokitu daiteke. Normalean hondar bidezko moldaketan, moldeak metal likidoari hozte abiadura gradiente bat sortarazten dio, hau da, temperatura ez da uniformea pieza osoan. Hozte abiaduraren ezberdintasun honek metal likidoaren deskonposizioan eragin zuzena du, karbonoa zementitan edo grafitoan bilakatzen delarik. Hozte abiadura mantsok grafitoaren formazioa eragiten dute. Balaren kasuan, barnealdea denbora luzeagoz berotan mantentzen zenez kanpoaldea baino, barnealdean grafito eraketa indusitzen zen [3, 5].

2. taula. Zonalde ezberdinetan aurkitutako grafito kopuru E1 eta E2 balentzat.

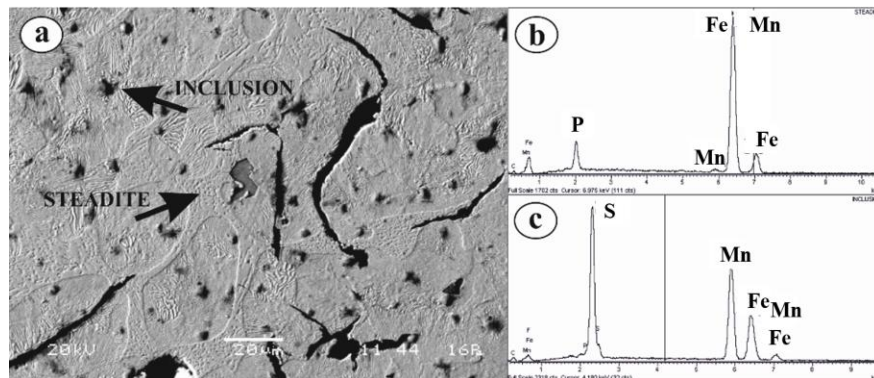
	Zonaldearekiko % grafito gainazala		
	Kanpoaldea	Erdialdea	Barnealdea
E1 bala	0,8	2,5	3,9
E2 bala	6,0	7,6	7,8

Azido bidezko erasoaren ondoren, E1 balaren azterketa metalografikoak mikroegitura anitzez sorturiko burdinurtu txuria erakutsi zuen (3. irudia). Azterketa zonalde ezberdinetan burutu da emaitzen errepikortasuna ziurtatzeko. E1 bala (3a eta 3b irudia) ledeburitaz osaturiko matrize eutektiko bat, zementita eta grafito horri meheak, eta esteadita kopuru altua azaldu zuen. Esteadita honen presentziak eragin handia du bukaerako propietateetan, burdinurtua hauskorragoa bilakatzen baitu [4, 6-7].



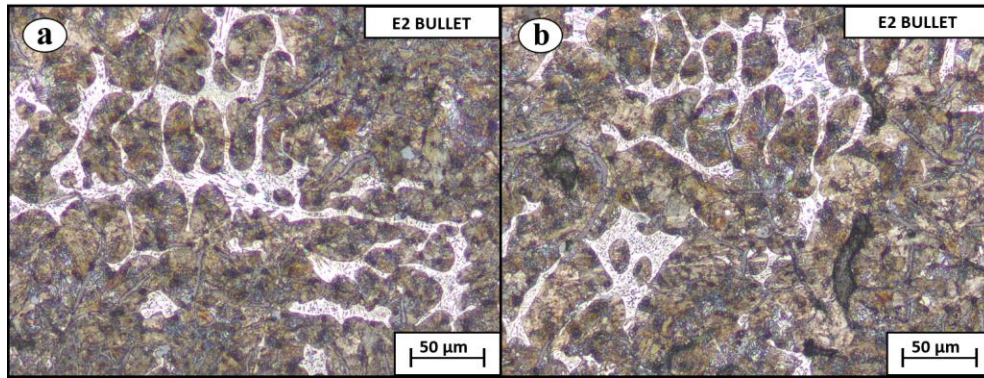
3. irudia. E1 balarentzat azido erasoaren ondoren mikroskopia optikoz lorturiko irudiak bi zonalde ezberdinetan. Handitzea 50x.

SEM eta EDX teknikak matrizea eta inklusioen natura kimikoa identifikatzeko erabili ziren (4. irudia). E1 balarentzat, EDX espektroak Fe, Mn eta P osaturiko matrizea erakutsi zuen. SEM mikrografiek (4a irudia) burdin fosfato eduki altuko matrize ledeburitikoaren presentzia baieztatu zuen, esteaditaren presentzia baieztatuz. Bestalde, inklusio poligonaren EDX bidezko azterketak Mn, P eta S presentzia erakutsi zuen (4c irudia). Honek hauspeakinak manganeso sulfitoz osaturikoak zirela iradokitu zuen [8-10].



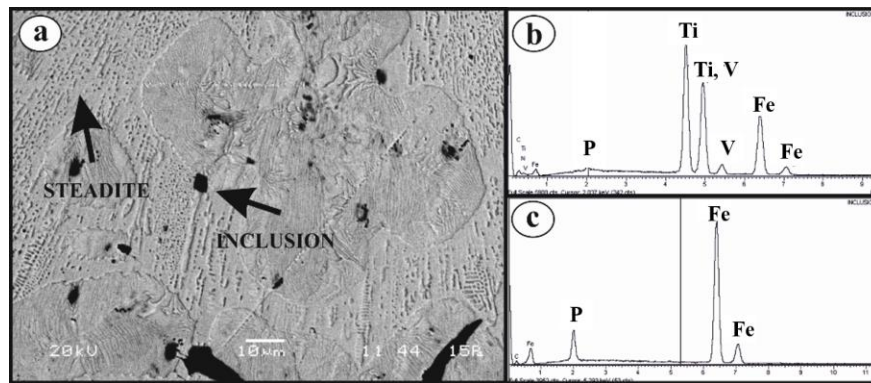
4. irudia. E1 balaren matrizearen SEM mikrografia (a) eta EDX espektroa (b), eta inklusioen EDX espektroa (c).

E2 balaren irudi metalografikoek egitura ezberdin bat erakutsi zuten. Azterketa zonalde ezberdinetan burutu da emaitzen errepikortasuna ziurtatzeko. Mikroskopia optikoaren irudiek burdinurtu grisa erakutsi zuten, matrize perlitikoz, esteaditaz osaturiko zonalde txuriak eta grafito laminazko inklusioz osaturikoa (5a eta 5b irudiak). E2 balak E1 balak baino perlita eta grafito fase kopuru altuagoa eta esteadita kopuru txikiagoa erakutsi zuen.



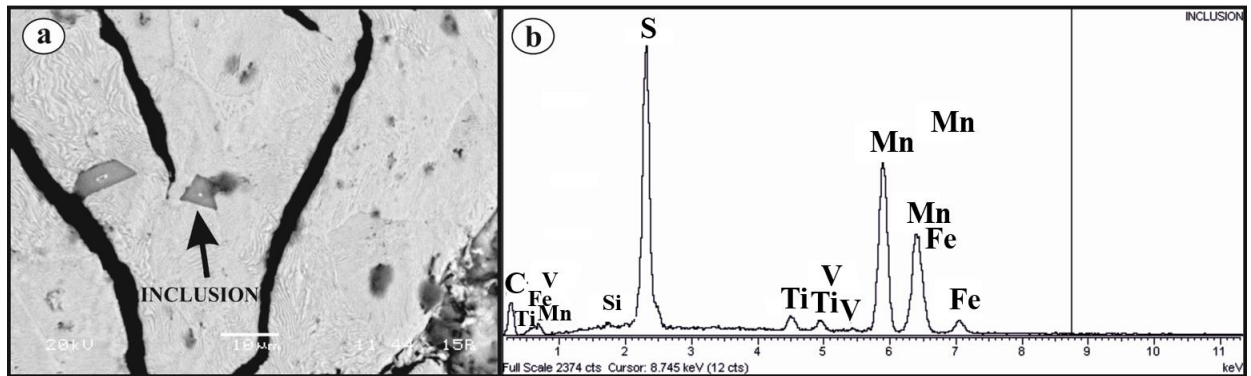
5. irudia. E2 balarentzat azido erasoaren ondoren mikroskopia optikoz lorturiko irudiak zonalde ezberdinetan. Handitzea 50x.

E2 gainazala SEM eta EDX bitartez aztertu zen ere inklusioak eta zonalde txuriak identifikatzeko (6. irudia). Inklusio esferikoen analisiak manganeso eta sufreak presentzia (6b eta 6c irudiak) baieztatu zuen, inklusio hauek MnS partikulez osaturik zeudela adieraziz. Zonalde txuriak fosforo kantitate nabarmena erakutsi zuten, E1 balaren kasuan gertatu zen bezala, esteditaren presentzia baieztatuz.



6. irudia. E2 balaren matrizearen SEM mikrografia (a) eta EDX espektroa (b), eta inklusioen EDX espektroa (c).

E2 balak geometria ezberdineko beste motatako inklusio batzuk erakutsi zituen (7. irudia). Inklusio hauek laginaren kanpoaldean aurkitu ziren. EDX espektroak adierazten zuenez, inklusio hauek titanio eta banadioz osaturik zeuden. Elementu hauek nitrogenoarekin erreakzio dezakete titanio edo banadio karbinitruoak emanez.



7. irudia. E2 balaren aurkituriko inklusio mota berrien SEM mikrografia (a) eta EDX espektroa (b).

Aztertutako mikroegiturek proiektilaren efizientzian bere beteko garrantzia dauka. Burdinurtu bat matrize perlitiko edo ferritiko-perlitiko, eta grafito-fasea (orokorrean burdinurtu grisak) aurkezteak, bala mota hauen zailtasuna hobetzen du, leherketa garaian hauskortasuna murriztuz. Aldiz, bala batek matrize ledeburitiko eta zementita (orokorrean burdinurtu txuria) erakusten badu, gogorra eta hauskorra da. Honen ondorioz, E1 balaren mikroegitura kontutan izanik, seguraski bala hau metrala moduan erabiltzeko prestatu zen. Aldiz, E2 balak esteadita kopuru txikia erakutsi zuenez, honen zailtasuna altuagoa izango zen, bala hauek *ribaldokin* izeneko armetarako munizio bezala erabiliz.

Aurretik esan bezala, silizioak eta fosforoak garrantzi handi dute balen azken propietateetan. Bi balen artean ikusiriko silizio eduki ezberdintasun handiak, moldekatze baldintza ezberdinetan lortu zirela adieraz dezake. Giro oxidatzaile baten pean, labe garaia piztutzerakoan, tenperatura ez da egokiena. Baldintza hauetan, silizioa normalean oxidatu egiten da eta zepan harrapatuta gelditzen da. Ondorioz, kasu honetan burdinurtuaren silizio edukia baxua litzake [11]. Izan liteke E1 bala baldintza hauetan lortua egona. Aldiz, E2 balaren silizio eduki altuak, labe garaia tenperatura E1 kasuan baino altuagoa zela iradokitzen du. Hortaz, bi balak moldekatze denbora momentu ezberdinetan lortu zirela pentsa daiteke.

Mikrogogortasunaren testa bi baleei egin zitzairen diametroaren zehar homogeneitatea aztertzeko. Testa kanpoaldetik barnealdera gauzatu zen. Lorturiko mikrogogortasunaren emaitzak 3. taulan erakusten dira.

3. taula. Sakoneraren araberako mikrogogortasunaren emaitzak.

	Gogortasuna (HV)	
	Barnealdeak	Kanpoaldeak
E1 bala	529 ± 23	498 ± 10
E2 bala	370 ± 18	330 ± 15

Lorturiko emaitzak bat datoz mikroegituretan lorturiko emaitzekin. E1 balak E2 balak baino gogortasun altuago erakutsi zuen, 500 Hv inguru. Literaturan ikusi da fosfuro eutektikoaren batezbesteko gogortasuna 482 HV-koa dela eta 252 HV perlitarena [12]. Hortaz, E1 balaren gogortasuna esteadita duen burdinurtuari egokitu daiteke. E2 balak matrize perlitiko bat, esteadita eta grafitoarekin erakutsi zuen. Lorturiko gogortasunaren balioa, 350 HV inguru, esteaditak eta grafitoak matrize perlitikoari eragindako gogortze efektuaren ondorioa litzake.

4. Ondorioak

Azterturiko bi balak hondar bidezko moldaketaz lortu ziren burdinurtua erabiliz. E1 balak matrize perlitiko bat, esteadita eta grafitoa erakutsi zuen bitartean, E2 balak, matrize perlitikoa, grafitoa eta esteadita fase kopuru txikian erakutsi zuen. Bi kasutan, grafito kopurua kanpoaldean barnealdean baino baxuagoa zela ikusi zen, balen manufacturaren zehar hozte abiadura uniformea ez zela adieraziz. Lorturiko konposizio kimikoak eta mikroegituren emaitzek, bi balak moldekatze garai ezberdinetan lortu zirela iradokitzen dute. Silizio eta fosforo edukian ezberdintasunak moldekatze garaian baldintzak ezberdinak zirela adieraz dezakete. Bai balen ezaugarri fisikoek bai mikroegitura, konposizioak eta gogortasunak, bi balen azken erabilera ezberdina zela adieraz dezakete.

6. Erreferentziak

- [1] Reales fábricas de municiones de Eugui y Orbaiceta en Navarra. A. Rabanal. Colección Marte. Madrid: Servicio de publicaciones del estado mayor del ejército (1990) 30-33.
- [2] Characterization of a 12-pdr wrought-iron cannonball from the Akko 1 shipwreck. D. Cvikel, D. Ashkenazi, A. Stern, Y. Kahanov, *Mat. Charact.* 83 (2013) 198-211.
- [3] Casting techniques of cannonballs from the Akko 1 shipwreck: archaeometallurgical investigation. D. Cvikel, E.D. Mentovich, D. Ashkenazi, Y. Kahanov, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 49 (1) B (2013) 107-119.
- [4] Characterization of a historical cannonball from the fortress of San Juan de Ulúa exposed to a marine environment. M. Hernández, M. Hernandez-Escampa, C. Abreu, J. Uruchurtu, M. Bethencourt, *Archaeometry* DOI: 10.1111/arc.m.12194.
- [5] What ship? Who fired the cannonballs at wall in Akko? An archaeometallurgical and historical study. Y. Kahanov, E. Stern, A. Stern, R. Ronen, D. Cvikel, D. Ashkenazi, *Hist. Metall.* 46(2) (2012) 98-110.
- [6] Microstructure evolution and mechanical properties of drop-tube processed, rapidly solidified grey cast iron. O. Oloyede, T.D. Bigg, R.F. Cochrane, A.M. Mullis, *Mater. Sci. Eng. A* 654 (2016) 143-150.
- [7] *The physical metallurgy of cast iron I.* Minkoff, Wiley, Chichester (1983).
- [8] The influence of sulfur on the machinability of gray cast iron FC25. A.A. Pereira, L. Boehs, W.L. Guessier, *J. Mater. Process. Technol.* 179 (2006) 165-171.
- [9] Failure analysis of a crankshaft made from ductile cast iron. O. Asi, *Eng. Fail. Anal.* 13 (2006) 1260-1267.
- [10] Effect of oxidation temperature on the oxidation process of silicon-containing steel. B. He, G. Xu, M. Zhou, Q. Yuan. *Metals* 6 (137) (2016) 1-9.