



Wtrącenia w żelazie dymarkowym, na przykładzie metalowych znalezisk archeologicznych ze stanowiska Żuraw

Ł. Kondziołka^a, J. Konieczny^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Studenckie Koło Metaloznawców

email: lukasz.kondziołka@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Metaloznawstwie

email : jaroslaw.konieczny@polsl.pl

Streszczenie: Nieodłącznym składnikiem żelaza dymarkowego są wtrącenia, które bardzo silnie wpływały na właściwości materiału. Scharakteryzowano 3 rodzaje wtrąceń: najczęściej spotykane wtrącenia żuźlowe, będące spadkiem po procesie metalurgicznym; obszary pierwotne, powstałe w wyniku uniemożliwienia przereagowania węgla z tlenem atmosferycznym w dymarce; oraz wtrącenia zgrzeinowe powstałe w wyniku oczyszczania powierzchni przyłączy z FeO. Omówiono także wpływ wtrąceń na właściwości materiału.

Słowa kluczowe: Historia metalurgii, wtrącenia, dymarki, żelazo dymarskie, zgrzeina kuźnicza

1. WSTĘP

Proces wielkopieczowy jest stosunkowo nowym wynalazkiem, upowszechnionym w XVIII wieku. Metalurgia żelaza jest jednak dużo, dużo starsza. Przez około dwa tysiące do otrzymywania żelaza używana była dymarka (w wielu różnych odmianach), umożliwiająca uzyskanie prawie czystego żelaza. Prawie, gdyż jako pozostałość po żuźlu pozostawały wtrącenia, które wpływały na właściwości materiału. Są one skutkiem niemożności osiągnięcia w dymarkach temperatury wystarczającej do pełnego upłynnienia żelaza, co umożliwiłoby oddzielenie tych dwóch faz, jak to ma miejsce w Wielkim Piecu. Niestety w piecach dymarskich, poza strefami dysz (gdzie mogła dochodzić do 1500°C) temperatura nie przekraczała 1200°C. Co umożliwiało upłynnienie żuźla (w zależności od składu chemicznego temp. topienia żuźla wynosiła od około 1100°C do 1230°C). Po upłynnieniu spływał on z odsłaniając kolejne warstwy rudy do redukcji. Nowo zredukowane żelazo było porowate, przez co część spływającego żuźla osadzała się na gąbce żelaznej [3,4].

Celem badań było ustalenie klasyfikacji wtrąceń, ich genezy, składu chemicznego i wpływu na właściwości materiału.

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiałem badanym były elementy złączne, które zostały wydobyte z ziemi przez studentów i absolwentów Instytutu Historii Uniwersytetu Śląskiego w czasie wykopalisk we wsi Żuraw, pod kierunkiem archeologów: dr Jacka Koja, dr Macieja Kosinskiego oraz dr Gerty Bielińskiej, w okresie letnim w 2007 i 2008 roku. Badano sztucznie usypaną wyspę, na której odkryto ślady budowli o charakterze refugialnym, prawdopodobnie wieży, w której w przypadku niebezpieczeństwa chroniła się okoliczna ludność. Wstępna datacja materiału - za pomocą ceramiki - wskazuje na szeroki przedział czasowy od II połowy XVI do końca XVIII wieku

Z gwoździ usunięto produkty korozji w celu odsłonięcia metalu nie uszkodzonego przez proces korozji. W kolejnym etapie materiał do badań metalograficznych wykonanych na mikroskopicie świetlnym zainkludowano w polimerze termoutwardzalnym w temp. 180°C, a następnie szlifowano na mokro na papierze ściernym o zmniejszającej się ziarnistości od 220, 500, 800 do 1200. Dalszy proces przygotowania zglądu metalograficznego obejmował polerowanie na mokro przy użyciu proszku Al_2O_3 o średnicy 3 μm . Tak przygotowane zglądy metalograficzne trawiono w nitalu (5% roztwór kwasu azotowego HNO_3 w alkoholu etylowym C_2H_5OH o stężeniu 96%). W ten sposób przygotowano 4 zglądy metalograficzne:

- 1 – przekrój poprzeczny gwoździa (analiza materiału wykluczyła możliwość iż jest to nit) uciętego pod łebkiem [1];
- 2 – przekrój poprzeczny środkowej części gwoździa;
- 3 – przekrój wzdłużny końcówki (szpic) gwoździa;
- 4 – przekrój poprzeczny kołka drzwiowego.

Kołek drzwiowy nie był do tej pory wyróżniany przez badaczy, bo wykazuje on pewne podobieństwo funkcji do gwoździa. W przypadku kołków krótkich rozpychały one warstwy drewna w drzwiach, łącząc je z metalowymi okuciami. Kołki długie przechodziły przez drewno na wylot, po czym były zaginane, aby uniemożliwić luzowanie (za te informacje autorzy dziękują Markowi Wrońskiemu ze Stowarzyszenia Miłośników Ziemi Tarnogórskiej). Należało by je wyróżnić z uwagi na charakterystyczną geometrie (duże pochylenie sianek) i wyraźnie zaznaczoną funkcje [2].

Badania metalograficzne wykonano na mikroskopie świetlnym LEICA współpracującym z komputerem klasy PC wyposażonym w program LECICA QWIN do obsługi mikroskopu. Badania struktury oraz analizę składu chemicznego w mikroobszarach przeprowadzono na (SEM) skaningowym mikroskopie elektronowym ZEISS SUPRA 35 przy napięciu przyspieszającym 20 kV wyposażonym w przystawkę do analizy składu chemicznego w mikroobszarach (EDS).

Badania mikro twardości przeprowadzono metodą Vickersa na twardościomierzu FM-ARS 9000. Z gwoździa usunięto produkty korozji a następnie szlifowano na mokro na papierze ściernym o ziarnistości 220 w celu odsłonięcia metalu nie uszkodzonego przez proces korozji. Penetrator obciążono masą 500 g. Czas nacisku penetratora wynosił 15 sekund. Rentgenowską analizę fazową próbek wykonano na dyfraktometrze X'Pert firmy Panalytical stosując odfiltrowane promieniowanie lampy z anodą kobaltową. Krok pomiarowy wynosił 0,05 a czas zliczeń w impulsów - 10 s.

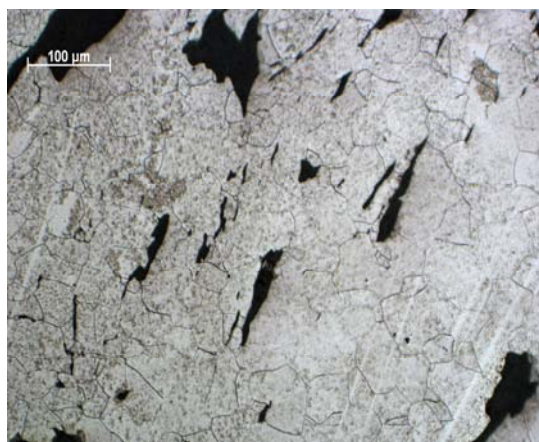
3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Osnowa wtrąceń

Pierwszym etapem badań było scharakteryzowanie materiału otaczającego wtrącenia, bez czego analiza ich wpływu na materiał byłaby niemożliwa. Badano strukturę oraz własności osnowy. Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że badane próbki charakteryzują się strukturą wyłącznie ferrytyczną [1]. Wyniki te potwierdzają obserwacje przeprowadzone na mikroskopie świetlnym, które nie wykazały obecności perlitu (rys. 1 i 2). Natomiast rezultaty badań wskazują na niską twardość, charakterystyczną dla czystego żelaza (tab 1).



Rysunek 1. Przekrój poprzeczny gwoźdźdza z widocznymi licznymi wtrąceniami w osnowie ferrytu, zgląd trawiony nitalem, mikroskop świetlny, pow. x 500



Rysunek 2. Przekrój poprzeczny trawiony nitalem, widoczny ferryt, duże wtrącenia oraz duże ziarna powstałe w strefie dużych wtrąceń oraz w obszarach wolnych od wtrąceń

Tablica 1. Mikrotwardość obszarów metalicznych

obszar	1	2	3	średnia
średnia twardość [HV]	168,25	185,39	197,76	183,8
odchylenie standardowe	9,36	15,77	10,36	17,01

3.2 GEOMETRIA I ROZMIESZCZENIE WTRĄCEŃ

Obserwacje przeprowadzone na mikroskopach świetlnym i skaningowym umożliwiły poznanie geometrii wtrąceń oraz ich wzajemnego rozmieszczenia w badanym materiale. Według literatury [9] w żelazie dymarkowym ogólny udział wtrąceń, zwykle był mniejszy od 1 %, w sytuacjach rzadkich dochodził do 3 %. Grubość wtrąceń (za wymiar poprzeczny przyjęto, kierunek normalny od osi gwoźdźdza) powinna wynosić 20 µm. Zauważono, że wtrącenia są zbyt duże, nawet o rząd wielkości. Długość wtrąceń mieści się natomiast w

przedziałach podanych przez literaturę [9]. Ogólny udział wtrąceń w badanym materiale jest jednak zdecydowanie większy. Mają one także bardzo zróżnicowanie rozmiary i kształt [4].

Ostatecznie geometria i rozmieszczenie wtrąceń została ukształtowana w wyniku obróbki plastycznej materiału, w której dokonywał się również proces kształtowania wtrąceń. W wyniku uderzeń młota, wtrącenia ulegały pękaniu i zmieniały kształt. Podstawowym efektem tej obróbki było wydłużanie się fragmentów żużla w kierunku prostopadłym do kierunku uderzenia, oraz ich pasowe ułożenie. Dowodem na to jest struktura przedstawiona na rysunku nr 3, gdzie widoczne są równoległe wtrącenia o wyraźnie małej grubości w stosunku do długości (a więc kierunku w którym materiał nie był kuty). Towarzyszyć temu zdaje się zjawisko odłamywania się mniejszych fragmentów. Nie wszystkie obszary ciemne to wtrącenia – część z nich to wynik rozproszenia promieni świetlnych w wyniku wykruszeń.

Ostatecznie wtrącenie charakteryzuje się przekrojem w przybliżeniu prostokątnym o nieregularnych, często zaokrąglonych brzegach. Wymiarem zdecydowanie dominującym jest długość, mierzona w kierunku normalnym do osi gwoźdźca.

3.3 KLASYFIKACJA WTRĄCEŃ

Wyniki badań wskazują, iż można wydzielić, z uwagi na skład chemiczny 3 grupy wtrąceń:

- a) powszechnie znane w literaturze [1, 3-5, 7, 9, 10] wtrącenia żużlowe;
- b) obszary pierwotne;
- c) wtrącenie zgrzeinowe.

3.3.1 wtrącenia żużlowe

Zdecydowana większość spośród wtrąceń wykazuje podobny skład chemiczny (tabela 2) do żużli dymarkowych, pochodzących z tego okresu – tzn. dużą zawartość żelaza (do 30-50%), krzemu (do 20-25%) oraz tlenu, te trzy pierwiastki składają się bowiem na podstawowy składnik żużla - fajalit (Fe_2SiO_4) powstający według reakcji:



którego temperatura topnienia wynosi ok. 1205°C, chyba, że rudzie znajdowały się topniki takie jak: Al_2O_3 , CaO , MnO , MgO , reagujące z fajalitem (tworząc związki kompleksowe), obniżając jego temp. topnienia do 1130°C.

Tablica 2. Zawartość głównych składników we wtrąceniach żużlowych (gwoździe) w [%]

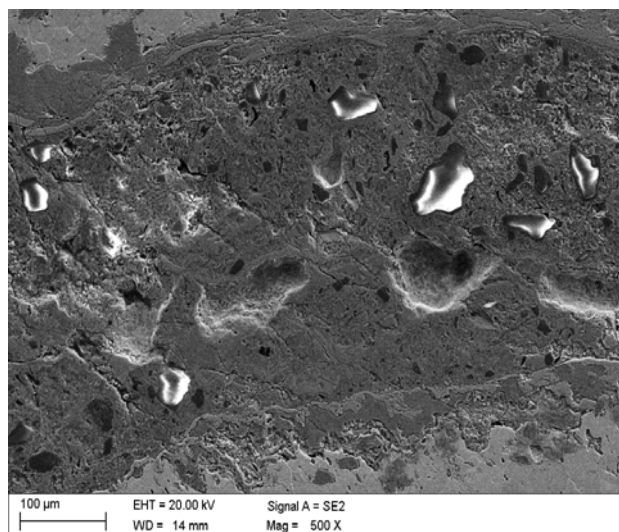
Pierwiastek	Wtrącenie 1	Wtrącenie 2	Wtrącenie 3	Wtrącenie 4	Wtrącenie 5
Fe	40,88	32	26,15	36,96	26,43
Si	15,73	18,09	16,97	17,2	20,12
O	24,54	29,67	28,85	31,37	38,65
Mg	1,84	2,13	1,79	1,81	2,34
Mn	2,82	2,96	3,38	2,4	2,03
Ca	8,25	7,78	9,38	3,45	2,1
P	0,61	0,61	0,32	0	0
Al	3,76	4,49	2,15	5,09	6,72

Obniżone w stosunku do ustaleń literatury [7, 9, 10] stężenie Fe w wtrąceniach żuźlowych tłumaczyć można dwoma przyczynami. Po pierwsze ustalenia literatury odnoszą się do żuźli w ilościach makroskopowych. Niestety brak opracowań, które wskazywały by na relacje w składzie chemicznym pomiędzy żuźlami powstającymi w procesie metalurgicznym a wtrąceniami w materiale wytworzonym w tym procesie. Po drugie jak wykazały badania Kapitańczyka [6] CaO może zastąpić FeO w procesie dymarskim [3, 5, 6].

3.3.2 Obszary pierwotne

Na obszary pierwotne natrafiono podczas obserwacji kołka drzewiowego, przeprowadzonych przy pomocy SEM (rysunek nr 4). Widoczną odmienność, zwłaszcza w przypadku obszaru nr 1 potwierdziła analiza składu chemicznego w tych mikroobszarach (tab. 3).

Rysunek 3. Obszary pierwotne obserwowane przez SEM, przy pomocy elektronów wtórnych, przy napięciu 20 kV



Tablica 3: Zawartość stężenia wagowego pierwiastków w obszarach pierwotnych [%]

Pierwiastek	Obszar 1	Obszar 2
C	28,04	11,81
O	34,55	36,83
Al	3	–
Mn	–	1,54
Ca	–	2,09
Si	17,04	–
Fe	17,33	47,72

Z uwagi na dużą zawartość węgla (tab. 3) w tych obszarach wysunięto przypuszczenie, iż są to obszary, które w wyniku odcięcia dostępu tlenu (np. poprzez zasklepienie obszaru lub wtopienie się fragmentu węgla drzewnego w płynny żuźel) uniemożliwiono dostęp powietrza a tym samym jego spalenie i odprowadzenie w postaci CO₂. Obszary te, z uwagi na to, że ich skład jest zbliżony do wsadu dymarskiego nazwano pierwotnymi [7].

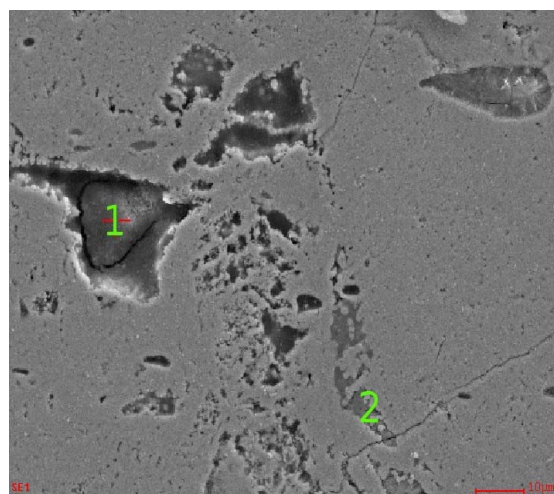
Obszar 2 wydaje się, być częściowo wykruszony, świadczy o tym, po pierwsze, brak Si,

który, jak wynika z poprzednich obserwacji, w obszarze o takim charakterze, powinien się znajdować. Po drugie obserwacja przy pomocy SEM (rysunek nr 4) podkreśla wyraźnie niewielką głębokość obszaru. Wydaje się, że twarde i kruche fazy z udziałem Si uległy wykruszeniu w czasie przygotowania zglądu. Dodatkowym poparciem tezy o wykruszeniu, może być obserwacja obszaru nr 1, którego położenie jest niższe niż osnowy, a więc również się wykruszył.

3.3.3 Wtrącenia zgrzeinowe

Ostatnim badanym elementem było wtrącenie znalezione w zgrzeinie wykonanej w kołku drzewiowym (rys. nr 4). Wyrazie widoczny skutek braku koherencji wtrącenia z osnową zgrzeinową w postaci jam po wtrąceniach, które w procesie przygotowania zglądu, kiedy wtrącenia wykruszyły się z materiału Zgrzeinę tę literatura nazywa kuzienną [8], a znalezione wtrącenie jest pozostałością po procesie oczyszczania powierzchni zgrzeiny z FeO, czego dowodem jest skład chemiczny wtrącenia (tab. 4).

Rysunek 4. Wtrącenia zgrzeinowe obserwowane w warstwie zgrzeiny kołka drzewiowego, SEM, SE, 20kV



Tablica 4: Skład chemiczny wtrącenia zgrzeinowego

Pierwiastek	Si	O	Al	Mg
Udział masowy [%]	51,9	46,39	1,19	0,52

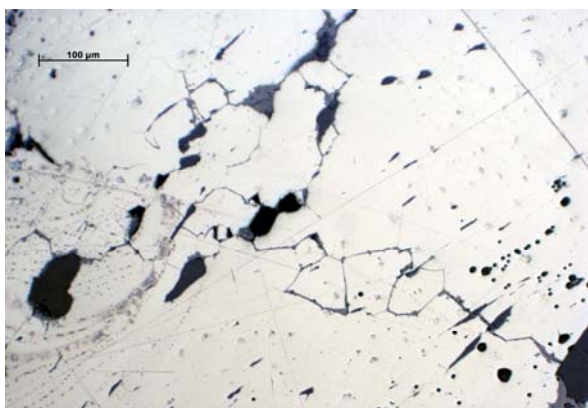
Czyszczenia tego dokonywano na gorąco poprzez posypywanie powierzchni przygotowanych do zgrzewania piaskiem, szkłem lub boraksem, który reagował według (1), częściowo spływając. Jak widać wtrącenie zgrzeinowe posiada skład chemiczny zbliżony do piasku [1, 8].

4. WPLYW WTRĄCEŃ NA WŁASNOŚCI MATERIAŁU

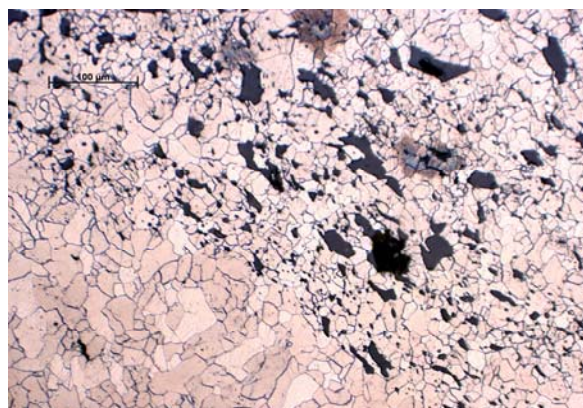
W wyniku przeprowadzonych obserwacji wysunięto wnioski dotyczące wpływu wtrąceń, głównie żuźlowych, na jakość materiału:

1. Wtrącenia, z uwagi na brak koherencji z materiałem osnowy stanowiły naturalne miejsce:
 - tworzenia się pęknięć,
 - propagacji pęknięć, przy czym ta odbywała się:

- a) po granicy ziarn (międzykrystalicznie);
 - b) poprzez ziarna (transkrystalicznie),
2. Wtrącenia, wykazują obniżoną wytrzymałość na pękanie wtrąceń charakterystyczną dla materiałów ceramicznych, objawiającą się tym, że w osnowie pęknięcie propaguje po granicy ziaren, podczas gdy w wtrąceniach idzie poprzez nie (rys. nr 5) [1].
 3. W przypadku naprężeń ściskających twarda faza ceramiczna może działać jak swego rodzaju szkielet, który przejmuje naprężenia, z plastycznego Fe, przez co zwiększa wytrzymałość na ściskanie żelaza dymarskiego. Podobnie pozytywnie działały wtrącenia na twardość materiału, które jako faza twardsza przeciwstawiły się odkształceniom plastycznym badanego materiału.
 4. Wtrącenia są uprzywilejowanym miejscem zarodkowania fazy obcej w wyniku czego wzrost gęstości wtrąceń drobnych (powstałych najczęściej w wyniku rozbicia na skutek obróbki plastycznej większego wtrącenia) wywołuje w danym obszarze powstanie struktury drobnoziarnistej, co zapewnia ogólnie lepsze własności mechaniczne (rys. nr 6).
 5. Wielkie wtrącenia stanowią naturalny karb w materiale, mogą stać się źródłami pęknięć.



Rysunek 5. Przekrój poprzeczny kołka drzewnego, widoczne pęknięcie propagujące przez wtrącenie oraz po granicy ziarn, zgład nietrawiony.



Rysunek 6. Przekrój poprzeczny kołka drzewnego, widoczna strefa małych ziarn w strefie drobnych wtrąceń oraz dużych ziarn w obszarze wolnym od wtrąceń, zgład trawiony nitalem.

4. WNIOSKI

W prawie każdym procesie powstają produkty uboczne, których usunięcie z materiału jest jednym z najważniejszych zadań projektującego i przeprowadzającego ten proces, gdyż ich obecność może zniweczyć cały cel procesu. Nasi przodkowie niestety z uwagi na ograniczone możliwości nie potrafili usnąć całości żużli, i tu rodzi się paradoks. Gdyby nie obecność zanieczyszczeń pochodzących z procesu metalurgicznego wiele z dzieł dawnych kowali nie spełniało by swoich funkcji z uwagi na np. zbyt niską twardość czystego Fe, które było by produktem „idealnych” dymarek. Zwrócić jednak należy uwagę i na negatywne skutki obecności wtrąceń na materiał: jak np. powstanie wewnętrznego karbu w materiał czy obniżoną wytrzymałość na rozciąganie, które zadecydowały o dążeniu do usunięcia wtrąceń z materiału gdy okazało się to technicznie możliwe. Nie zmienia to jednak rzeczywistości-

faktu iż są one nieodłącznym elementem struktury żelaza dymarkowego.

Szczególnie cenne wydają się badania obszarów pierwotnych, które do tej pory nie przyciągały uwagi badaczy, a mogą stanowić doskonałe źródło do analizy składu wsadu do pieca dymarskiego. Podobnie rysuje się kwestia wtrąceń zgrzeinowych, dzięki którym można będzie badać topniki oraz materiały użyte do procesu oczyszczania przyłączy.

LITERATURA

1. J. Konieczny, M. Kosiński, Ł. Kondziołka, Badania metaloznawcze metalowych znalezisk archeologicznych ze wsi Żuraw, Rocznik Muzeum w Częstochowie (w druku)
2. R. Krajc, Stavebni železo uzaviraci mechanismy na vrcholne středověkých lokalitách Taborska, w: Archeologia historica. r. 16 (1991)
3. Zimny, Rodzaje dymarskiej techniki wytopu żelaza w zamkach częstochowskiego zagłębia rudonośnego, w: Rocznik Muzeum w Częstochowie, t. II (1960)
4. M. Radwan, Rudy, kuźnice i huty żelaza w Polsce, Warszawa 1963
5. A. Selskiene, A. Selskis, R. Giraitis, E. Matulionis, An Examination of some medieval archeometallurgical objects from Vilnius (Lithuania) Acta Metallurgica Slovaca, 10 (2004),
6. K. Kapitańczyk, W sprawie hutnictwa wczesnośredniowiecznego w Biskupinie (Dane analityczne i technologiczne), Studia Wczesnośredniowieczne t. II (1954)
7. A. Zbierski, Wczesnośredniowieczne hutnictwo i górnictwo w świetle materiałów z grodziska łączyckiego, Studia Wczesnośredniowieczne, t. III (1955)
8. A. Skoć, J. Spalek, Podstawy konstrukcji maszyn t. 1, Warszawa 2006
9. J. Piaskowski, Technika gdańskiego hutnictwa i kowalstwa żelaznego X-XIV w. na podstawie badań metaloznawczych, Gdańsk 1960
10. J. Zimny, Metaloznawcze badania halsztackich wyrobów żelaznych z Częstochowy-Rakowa, Rocznik Muzeum w Częstochowie, t. I (1965)