

ARCHEOMETALURGICKÝ PRŮZKUM PRODUKTŮ Z EXPERIMENTÁLNÍ TAVBY ŽELEZA V REKONSTRUKCI ŠACHTOVÉ PECE SE ZAHLOUBENOU NÍSTĚJÍ

Jiří Kmošek

Práce se zabývá vyhodnocením experimentálně získaných produktů z přímé redukce železa z rud v replice železářské pece z doby laténské. Pro rozbor železné houby, kovářsky zpracovaných polotovarů, železářské strusky a železné rudy byla použita optická a elektronová mikroskopie, optická emisní a rentgenová fluorescenční analýza, elektronová mikroanalýza a rentgenová difrakční analýza. Analýzami bylo zjištěno, že produktem tavby je železná houba s nehomogenní distribucí uhlíku, s oblastmi čistého feritu a charakteristickými strukturami podeutektoidní oceli. V překovaném polotovaru železné houby byl dokumentován zvýšený obsah uhlíku a přítomnost ledeburitické struktury. Významnou strukturní fází přímo redukovaného železa jsou v tomto případě struskové vměstky, obsahující wüstit, fayalit a amorfni skelnou fázi.

klíčová slova: archeometalurgie – experimentální archeologie – metalografie – přímá redukce železa

ARCHAEOMETALLURGICAL RESEARCH OF PRODUCTS FROM EXPERIMENTAL IRON SMELTING RECONSTRUCTION IN A SLAG PIT BLOOMERY FURNACE

The paper is dealing with an evaluation of experimental products from direct reduction of iron ore in replica of bloomery furnace from the La Tene period. Following methods were used for an analysis of iron bloom, forged billets, iron slag and iron ore: optical and electron microscopy, optical emission and X-ray fluorescence analysis, electron probe microanalysis and X-ray diffraction analysis. It was found that a smelting product is an iron bloom with an inhomogeneous distribution of carbon, with areas of pure ferrite, ferritic-pearlite and hypoeutectoid steel areas. Increased carbon content and the presence of ledeburitic structure was documented in the reformed billet of iron bloom. An important structural phase of direct reduced iron slag are inclusions containing wüstite, fayalite and amorphous glassy phase.

key words: archaeometallurgy – experimental archeology – metallography – direct reduction of iron

Přímá redukce železa z rud probíhala přibližně od poloviny 2. tisíciletí př. n. l. a v některých oblastech se udržela až do 19. století. Po více než 3000 let bylo železo a jeho slitiny – oceli nejpoužívanějším materiálem pro výrobu rozličných nástrojů, zbraní, ozdobných doplňků apod. V důsledku společenských nároků na větší kvalitu a množství vyráběného železa se zdokonalovaly i samotné technologie výroby a zpracování daného kovu a umožnily vznik dnešní moderní společnosti a nových technologií (Pleiner 2000, 45). Tato práce využívá interdisciplinární přístup z oborů experimentální archeologie a archeometalurgie s cílem přispět komplexnějšímu poznání technologie přímé výroby železa z rud v období mladší doby železné. Experimentální část práce se zabývá analytickým vyhodnocením produktů experimentální redukce železné rudy v replice železářské pece z doby laténské a kovářsky zpracované železné houby, s důrazem na určení chemického a fázového složení zkoumaného materiálu a jeho metalografické struktury. Při průzkumu kovových i struskových materiálů byly použity metody metalografické analýzy, skenovací elektronové mikroskopie a elektronové mikroanalýzy, rentgenové difrakční a rentgenové fluo-

rescenční analýzy a atomové emisní spektroskopie. Přínos této práce tkví v detailním analytickém vyhodnocení produktů experimentální tavby železa a získané poznatky jsou přínosné pro srovnání s archeologickým materiálem a jeho hlubší poznání přínosné pro možné srovnání s archeologickým materiálem a pro jeho hlubší poznání.

EXPERIMENTÁLNÍ TAVBA ŽELEZA V ŠACHTOVÉ PECI SE ZAHLOUBENOU NÍSTĚJÍ

Prezentované výsledky experimentální tavby železa v laténskému typu šachtové pece se zahlobenou nístějí navazují na zkušenosti z téměř dvaceti předchozích archeometalurgických experimentů z let 2007–2011 (Kmošek 2008). Experimentální tavba byla provedena dne 13. 8. 2011 na pozemku domu č. p. 8 v Sebranicích u Litomyšle. Jako předloha pro rekonstrukci metalurgického zařízení posloužil archeologický nález dvojice železářských pecí z bývalé laténské huti v Podbořanech (Pleiner 1958, 119).

Výška šachty	Vnitřní průměr šachty v úrovni výfučny	Síla stěny	Vnitřní průměr kychty	Průměr nístěje	Zahloubení nístěje
600 mm	300 mm	100 mm	200 mm	330 mm	350 mm

Tab. 1: Rozměrové parametry rekonstruovaného metalurgického zařízení použitého při experimentu

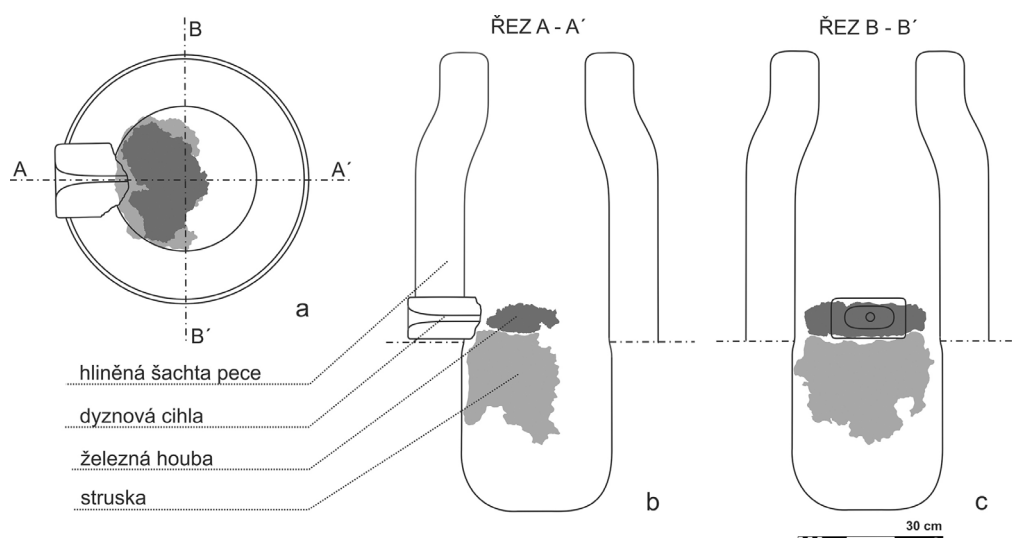
PRŮBĚH EXPERIMENTÁLNÍ TAVBY

Pro umělé vhánění vzduchu do pece byl použit jednočinný dřevo-kožený měch o rozměrech 65 × 45 × 38 cm a přibližném objemu 35 l. Vzduch byl měchem do pece vháněn po celou dobu trvání tavby v pravidelných intervalech a celkový objem vháněného vzduchu dosahoval 250–300 l/min. Dělicí článek mezi dmýchacím zařízením a prostorem pece tvořila dyznová cihla, rekonstruovaná podle nálezu z laténské hradby Brno-Obřany (Čížmářová 2004, 151–152). Rozměry rekonstruované dyznové cihly: délka 150 mm, šířka 120 mm, výška 80 mm, a nejmenší průměr vnitřního kónického otvoru je 14 mm. Dyznová cihla byla umístěna do stěny pece v místě přechodu šachty do nístěje a přesahovala 4 cm do vnitřního prostoru šachty. Pro konstrukci metalurgického zařízení a dyznové cihly byla použita žáruvzdorná směs jílu a spraše, ostřená křemičitým pískem. Železná ruda použitá pro experimentální tavbu byla typu BIF (Banded Iron Formation) tvořená převážně hematitem a získána z komerční slévárny oceli. Ruda o velikosti zrn 15–40 mm byla před tavbou oxidačně pražena 4 hodiny na otevřeném ohni a následně drcena na velikost zrn 2–5 mm. Pražení rudy za přítupu vzduchu mělo za cíl snížení obsahu vlhkosti a zlepšení mechanických vlastností rudy – zmenšení soudržnosti, zvýšení porozity zaručující lepší propustnost rudy pro redukční plyn. Vzhledem k poměrně vysoké koncentraci Fe_2O_3 v použité železné rudě (74 % Fe_2O_3) byla do vsázky přidávána spolu s rudou v hmotnostním poměru 5 : 1 i struska z předchozí experimentální tavby, nadrcená na velikost zrn 2–5 mm. Přidávaná struska měla za cíl snížit teplotu tání vznikající strusky v peci a chránit vyredukované železo v blízkosti výfučny proti oxidaci. Jako palivo a redukční činidlo při tavbě bylo použito březové dřevěné uhlí o kusovosti 20–40 mm. Dřevěné uhlí bylo vyrobeno technologií pálení dřevěného uhlí v jamách v rámci série experimentů v roce 2010 (Kmošek 2011).

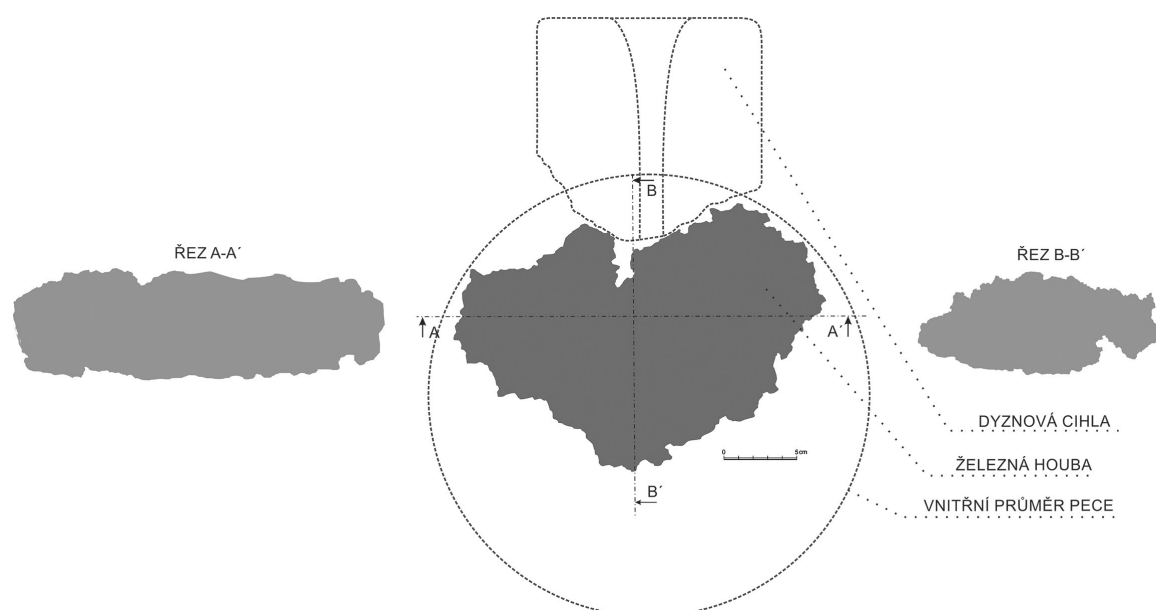
Průběh tavby byl podle hlavních technologických úkolů rozdělen do tří částí. První fází bylo vysoušení pece a následný předehřev, následovala fáze redukce železné rudy – přísazování železné rudy a závěrečnou operací bylo dohořívání vsázky a vyjmutí produktu. Vysoušení pece bylo provedeno spalováním dřeva na dně nístěje po dobu dvou hodin, které plynule přešlo do fáze předehřívání pece dřevěným uhlím. Šachta pece byla postupně zaplněna dřevěným uhlím, jehož spalování bylo podporováno uměle vháněným proudem vzduchu z ručně poháněného měchu. K fázi přísazování vsázky železné rudy a dřevěného uhlí se přistoupilo až ve chvíli, kdy byly stěny pece dostatečně předehřáté, a došlo ke vzniku unikajících kychtových plynů (Rehder 2000). Dřevěné uhlí a železná ruda byly za stálého dmýhání přísazovány v 0,5 kg dávkách do kychtového otvoru tak, aby vsázka sahala vždy až po okraj pece. Rychlost průchodu vsázky dřevěného uhlí a rudy šachtou pece byla po dobu tavby konstantní a dosahovala hodnoty 4,4 kg/h. V závěru fáze přísazování vsázky po 9 hodinách začala rychlost průchodu vsázky šachtou klesat. Tento fakt byl pravděpodobně zapříčiněn zaplněním nístěje ztuhlou struskou a vznikem železné houby ve spodní části šachty. Ve fázi dohořívání tvořilo vsázku pouze dřevěné uhlí, jehož hoření bylo podporováno dmýháním. Tato fáze v procesu tavby měla za úkol zredukovat zbylou železorudnou vsázku a při stálém působení tepla vycedit část strusky ze vzniklé houby¹. Po 40 minutách dmýhání byl měch odstaven a přistoupilo se k vyjmutí produktu tavby z pece. Po rozbití hliněné šachty byla pomocí kleští vyjmuta žhavá železná houba, která byla ponechána volnému chladnutí na vzduchu. Jednotlivé časové a materiálové parametry z průběhu tavby jsou uvedeny v tabulce 2.

Předehřev	Tavba	Dohořívání	Rychlost průchodu vsázky šachtou	Vsázka rudy a strusky	Surová houba	Drobné železné hrudky	Struskový blok
170 min	588 min	40 min	4,4 kg/h	22 kg	3,2 kg	1,4 kg	12 kg

Tab. 2: Přehled časových a materiálových parametrů tavby



Obr. 1: Lokalizace železné houby a bloku strusky po ukončení tavby, a – půdorys, b – bokorys, c – nárys



Obr. 2: Grafická dokumentace tvaru a přesné lokalizace železné houby v železářské peci v průřezu ve dvou osách

VÝSLEDEK TAVBY

Celá experimentální tavba trvala od zapálení pece do vyjmutí produktu 13,3 hodiny. Celkem se spotřebovalo přibližně 0,15 m³ dřeva, 32 kg dřevěného uhlí, 17,6 kg železné rudy a 4,4 kg železitě strusky. Rychlost průchodu vsázky šachtou (palivo a železná ruda) se pohybovala kolem 4,4 kg/h. Výsledkem tavby byla železná houba o hmotnosti 3,2 kg, která se vytvořila v předních 2/3 průřezu pece, při vyústění dyznové cihly do pece (Obr.1, 2). Rozměry železné houby: šířka 240 mm, délka 160 mm, výška 80 mm. V zadní části pece se v blízkosti železné houby nacházelo mnoho nekompatních železných hrudek o celkové hmotnosti 1,4 kg. Pod železnou houbou se odděleně nacházel struskový blok o hmotnosti 12 kg, vyplňující 2/3 průřezu nístěje. Rozměry struskového bloku: šířka 290 mm, délka 190 mm, výška 190 mm (Obr. 1). Zbylý objem nístěje a šachty pece byl vyplněn nespáleným palivem a popelem. Vnitřní plášť šachty pece byl v úrovni dyznové cihly následkem intenzivního žáru vypálen do bílé barvy a jeho povrch byl staven.

KOVÁŘSKÉ ZPRACOVÁNÍ ŽELEZNÉ HOUBY

Produkt experimentální tavby – železná houba – byl po vychladnutí obrazově zdokumentován a rozříznut na pásové pile na dvě poloviny (Obr. 3, osa A – A'). Větší část houby o hmotnosti 1,4 kg, označená jako vzorek ELK, byla kovářsky zpracována za účelem homogenizace, zhutnění a odstranění strusky. Vzorek železné houby byl vyhříván 45 minut v otevřené výhni opatřené hliněným výmazem. Jako palivo posloužilo březové dřevěné uhlí, jehož hoření bylo podporováno dmýcháním jednočinným ručním měchem. Následovaly tři fáze kování s dvěma průběžnými ohřevy v délce 12 a 15 minut. Kování bylo prováděno železným 1,5 kg kladivem na dřevěném špalku při svařecí kovářské teplotě železa (mezi 1100–1300 °C). Snahou kovářského zpracování bylo docílit kompaktní a soudržné formy kova-

ného vzorku. Překovávaný vzorek železné houby měl po závěrečné, třetí fázi kování rozměry: délka 65 mm, šířka 50 mm, výška 45 mm a hmotnost 0,547 kg. Překovávaný vzorek ELK byl rozdělen řezem na dvě části (Obr. 4 osa A – A') a kovářsky zpracován byl vzorek ELK2. Cílem této kovářské operace bylo odstranění zbylé strusky a svaření polotovaru do kompaktního celku. Vzorek ELK2 byl vyhříván ve třech fázích v otevřené výhni dřevěným uhlím. Délka jednotlivých ohřevů byla 12–16 minut. Vzorek ELK2 byl kován obdobným způsobem jako vzorek ELK, bez použití techniky pakování a přidávání pomocných tavidel. Výsledkem byl železný kompaktní blok (železná lupa) o hmotnosti 0,272 kg a rozměrech: délka 46 mm, šířka 30 mm, výška 36 mm (Obr. 5). Na kovářské zpracování vzorku ELK a ELK2 se spotřebovalo 10 kg dřevěného uhlí. Souhrnné výsledky z experimentální tavby a kovářského zpracování produktů jsou uvedeny v tabulce č. 2 a 3.

PRŮZKUM ŽELEZNÉ LUPY A KOVÁNÝCH POLOTOVARŮ

Rentgenová fluorescenční analýza

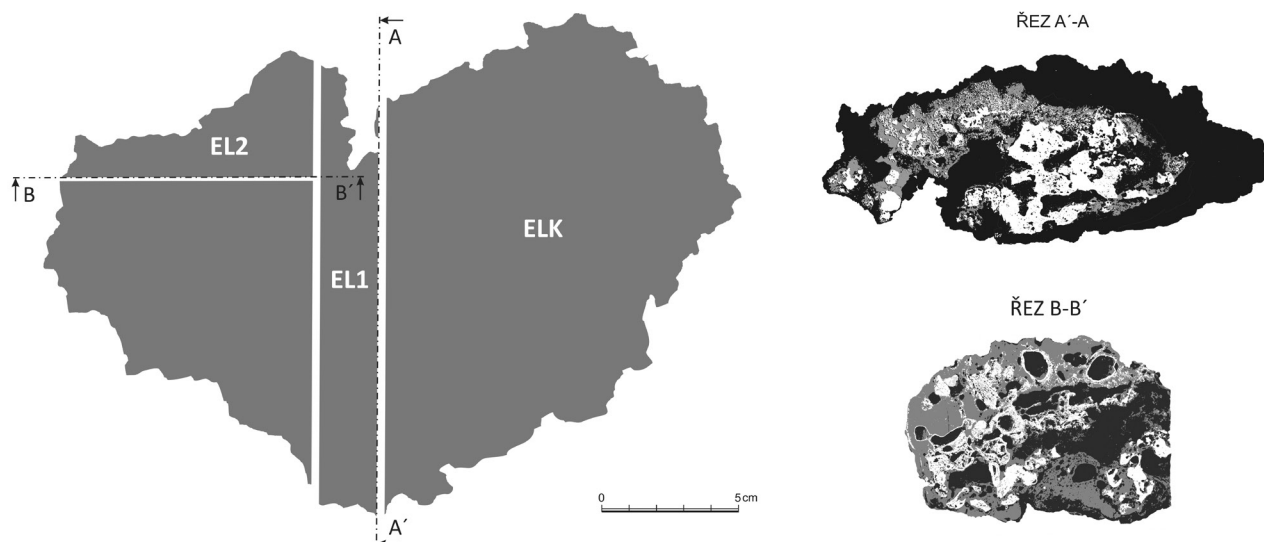
Výsledky rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) analýzy metalograficky připravených vzorků železných polotovarů EL1, ELK1 a ELK2 a práškové strusky ESK jsou uvedeny v tabulce 4. Železné polotovary obsahují struskové vměstky na bázi SiO₂ s příměsí Al₂O₃, MgO, K₂O, CaO, TiO₂, MnO a Na₂O. Obsah síry a fosforu se pohybuje pod hranici 0,04 %. Koncentrace struskových vměstků a příměsových prvků dosahují nejnižších hodnot u vzorku ELK2. Vzorek ELK2 je v průměru tvořen vysoce čistým železem s koncentrací struskových vměstků pod 1,5 %. Struska z kovářského zpracování železné lupy je tvořena převážně oxidy železa a podílem SiO₂, Al₂O₃, MgO, K₂O, CaO, MnO, Na₂O, P₂O₅ a dalších složek pod koncentrací 0,1 %. Přesné chemické složení jednotlivých vzorků je uvedeno v tabulce 4.

Výchozí hmotnost části zpracovávané houby EL	Konečná hmotnost zpracovávané lupy ELK1	Hmotnostní výtěžek ELK1 z EL	Výchozí hmotnost části zpracovávaného polotovaru ELK2	Konečná hmotnost zpracovaného polotovaru ELK2	Hmotnostní výtěžek ELK2 z ELK1	Celkový hmotnostní výtěžek kovářského zpracování
1,4 kg	0,547 kg	39,07 %	0,380 kg	0,272 kg	71,58 %	27,96 %

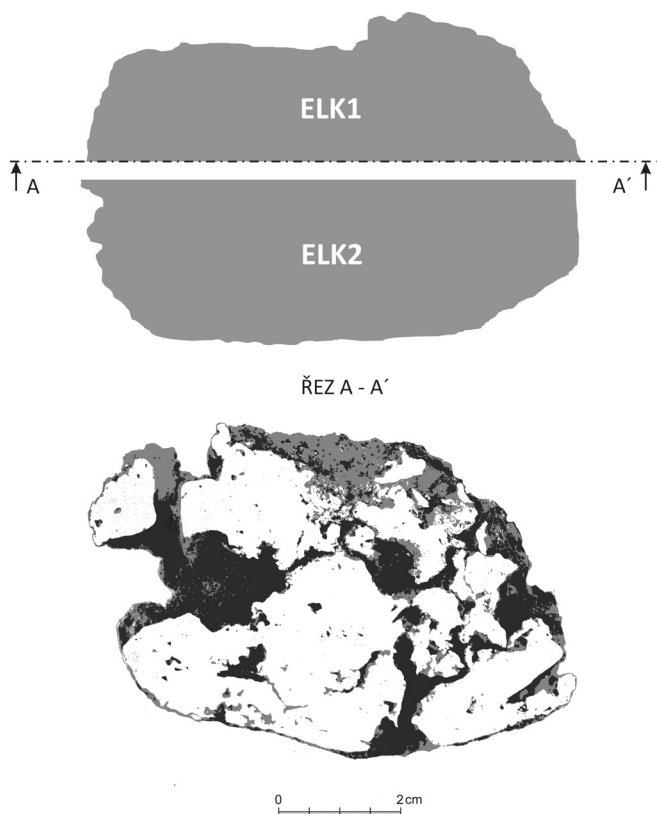
Tab. 3: Přehled hmotnostních parametrů železné lupy v průběhu jejího kovářského zpracování

Vzorek	Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	NiO	MnO	Na ₂ O	P	S
vzorek EL1	95,25	0,00	3,61	0,36	0,08	0,13	0,17	0,00	0,00	0,11	0,14	0,03	0,04
vzorek ELK1	95,90	0,00	2,99	0,33	0,07	0,09	0,18	0,03	0,00	0,05	0,17	0,01	0,00
vzorek ELK2	98,55	0,00	1,03	0,10	0,04	0,04	0,09	0,00	0,00	0,03	0,05	0,01	0,01
vzorek ESK	0,00	85,56	9,74	1,72	0,33	0,39	1,16	0,09	0,05	0,55	0,24	0,11	0,02

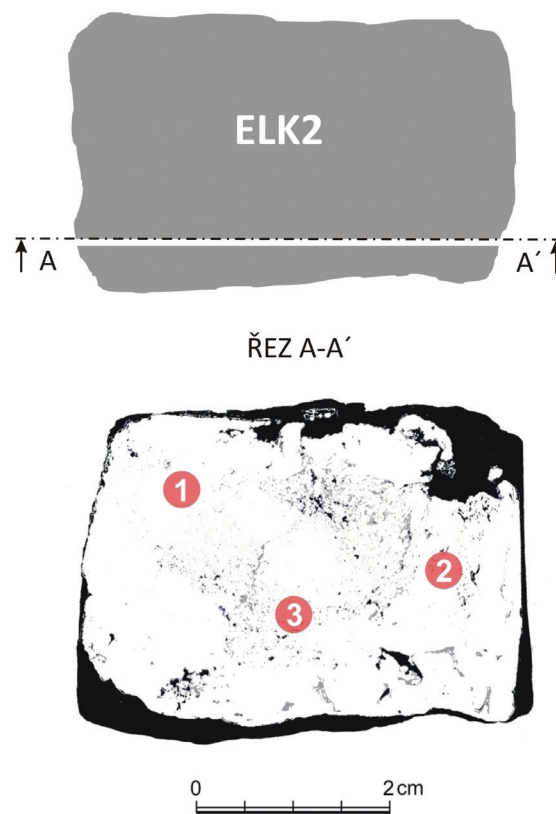
Tab. 4: Výsledky rentgenové fluorescenční analýzy vzorků železných polotovarů EL1, ELK1, ELK2 a kovářské strusky ESK, hmotnostní %



Obr. 3: Rozřezový plán železné houby s metalograficky zkoumanými profily vzorku EL1 (osa A – A') a vzorku EL2 (osa B – B')



Obr. 4: Rozřezový plán překovaného polotovaru ELK s metalograficky zkoumaným profilem vzorku ELK1 (osa A – A')



Obr. 5: Rozřezový plán překovaného vzorku ELK2 z polotovaru ELK s metalograficky zkoumaným profilem vzorku ELK2 (osa A – A') a vyznačenými místy měření chemického složení vzorku metodou atomové emisní spektroskopie

Analýza	Fe	C	Si*	Al*	Mg*	Ca*	Ti*	Ni*	Mn	Zn*	Cu	P	S
analýza č. 1	98,11	0,36	0,62	0,16	0,02	0,03	0,13	0,06	0,10	0,26	0,03	0,06	0,06
analýza č. 2	99,22	0,38	0,12	0,04	0,00	st.	0,03	0,06	0,05	0,07	0,01	0,02	0,01
analýza č. 3	98,83	st.	0,81	0,15	st.	0,03	0,02	0,01	0,09	st.	0,02	0,01	st.
* ve vzorku se vyskytují ve struskové fázi ve formě oxidů													

Tab. 5: Výsledky chemického složení vzorku vykovaneho železného polotovaru analyzovaného metodou atomové emisní spektroskopie, hmotnostní %

Rentgenová difrakční analýza

Metodou rentgenové difrakční analýzy (PXRD) a následným zpracováním získaného záznamu Rietveldovou metodou bylo u vzorku rudy (ER) zjištěno, že se jedná o hematit s obsahem 74 % Fe_2O_3 , 23 % SiO_2 a 4 % CaCO_3 . Rentgenová difrakční kvalitativní analýza vzorku kovářské strusky ESK určila vysoké zastoupení wüstitu (FeO) a v menším množství fayalitu (Fe_2SiO_4) a magnetitu (Fe_3O_4)².

Analýza atomovou emisní spektroskopií

Pro určení chemického složení materiálu ve vzorku vykovaneho polotovaru ELK2 s důrazem na obsah uhlíku byla použita metoda atomové emisní spektroskopie (GDS). Z výsledků analýz chemického složení překované lupy ELK2 ve třech oblastech (Obr. 5) vyplývá, že produktem experimentální tavby a kovářského zpracování je železný polotovar o poměrně vysoké čistotě. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 5. Kovová matrice je tvořena ocelí s podeutektoidní koncentrací uhlíku³, obsahem Mn, Cu, P a S pod 0,1 % a stopovým množstvím dalších doprovodných prvků. Výsledky měření zkreslují nekovové vměstky na bázi SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , TiO_2 , NiO , MnO a ZnO .

Metalografická analýza

Metalografické analýze bylo podrobeno celkem pět vzorků kovu a strusky. Celkem dva vzorky z vytavené železné houby (EL1 a EL2), vzorek překované lupy (ELK1), výkovku (ELK2) a vzorky strusky (ESK) z kovářského zpracování polotovaru ELK2. Vzorky železné houby EL1 a EL2 byly odebrány ze dvou příčných řezů nezpracované železné houby (Obr. 3) a vzorky překované lupy ELK1 a ELK2 byly rozříznuty v příčném řezu (Obr. 4 a 5) s cílem metalograficky zdokumentovat celý profil zkoumaných vzorků.

Metalografická analýza železné houby

Na metalografických výbrusech vzorků železné houby EL1 a EL2 je patrné, že železná houba obsahuje velké množství nekovových struskových vměstků (Obr. 6 a 7, pole f, šedé fáze). Zrna železa jsou zde rozptýlena v hmotě strusky (Obr. 6, pole b), nebo se shlukují do kovové matrice (Obr. 6, pole a). Na výbrusu vzorku EL1 je patrná souvislá hmota kovové matrice v levé a střední části vzorku v místě vyústění přívodu vzduchu. Po obvodu je lemovaná struskovými vměstky a prostoupená velkým množstvím makroskopických dutin. V horní části vzorku jsou patrná oddělená zrna kovu v hmotě strusky (Obr. 6, pole b). Na výbrusu vzorku EL2 převládá strusková matrice, ve které se shlukují jednotlivá zrna kovu do oblých útvarů či pásů v blízkosti makroskopických dutin. Podle Buchwalda (Buchwald 1998, 80) souvisí tento jev s vyredukováním pásu zrn feritu na povrchu částice rudy, který je uvnitř postupně vyplňován vznikajícím wüstitem. Následně dojde k odstranění strusky a pás zrn železa se zborťí nebo si zachová charakteristické pásové uspořádání ve struskové matrici (Buchwald 1998, 80) (Obr. 7, pole a, b, f). Vzhledem k charakteru vzájemně izolované distribuce kovu v hmotě strusky se zde předpokládá velmi obtížné kovářské zpracování s velkými ztrátami kovu při kování.

Metalografická struktura výbrusu vzorku EL2 je tvořena převážně feritickou strukturou (Obr. 11, pole b). Izolované částice kovu v pravé horní části vzorku EL1 jsou zároveň tvořeny výhradně zrny feritu (Obr. 6, pole a, b). Převážná většina kompaktní kovové matrice ve vzorku EL1 je tvořena feriticko-perlitickou nebo perlitickou strukturou (Obr. 6, pole c, d; Obr. 11 pole a). Výbrus vzorku EL2 vykazuje částečné nauh-

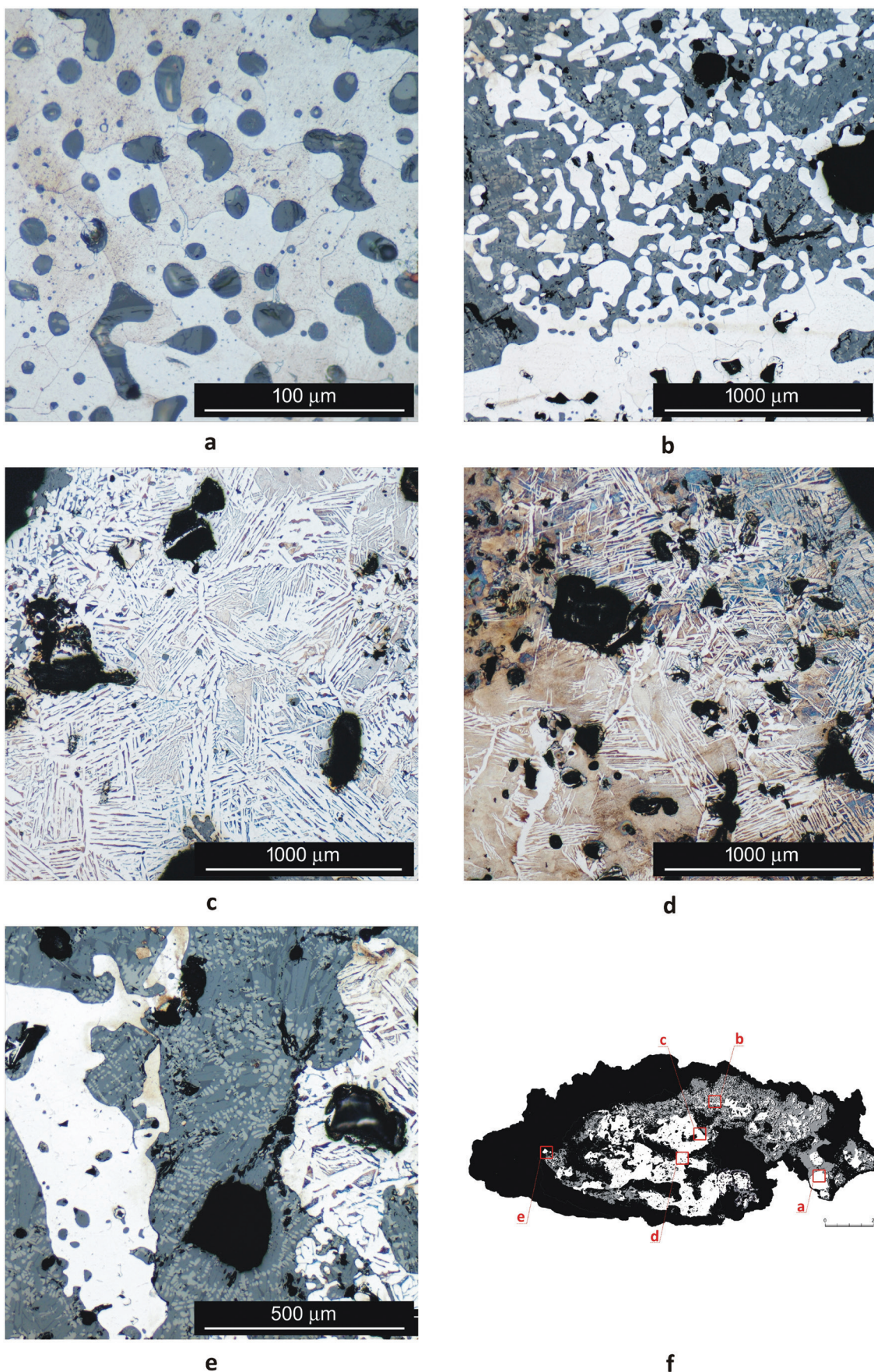
ličení pouze v místech, kde se vyskytuje kompaktní kovová matrice v pravé dolní části výbrusu (Obr. 7, pole e). Ve struktuře obou vzorků je v perlitické matrici patrná Widmannstättenova struktura feritu (Obr. 6, pole c, d; Obr. 7, pole e), která je patrně důsledkem rychlého ochlazení lupy na vzduchu z vysoké teploty při tavbě (1250–1350 °C). Struktura obsahuje jehlice feritu zasahující do perlitických zrn a je důsledkem rozpadu hrubého austenitického zrna podeutektoidní oceli (Scott 1991, Vojtěch 2006). Obsah uhlíku ve vzorku EL1 je velmi heterogenní. V horní a vzdálenější části houby od zdroje vzduchu se nacházejí pouze separovaná zrna feritu s obsahem uhlíku do 0,02 %. Převážná část výbrusu vzorku je tvořena podeutektoidní feritickou a feriticko-perlitickou strukturou. Pouze ve střední spodní části vzorku směrem do jeho středu se místy objevuje podeutektoidní až eutektoidní koncentrace uhlíku a obsah uhlíku zde kolísá mezi 0,3–0,8 %. Orientační rozložení uhlíku ve všech analyzovaných vzorcích je graficky znázorněno na Obr. 11.

Metalografická analýza překované lupy

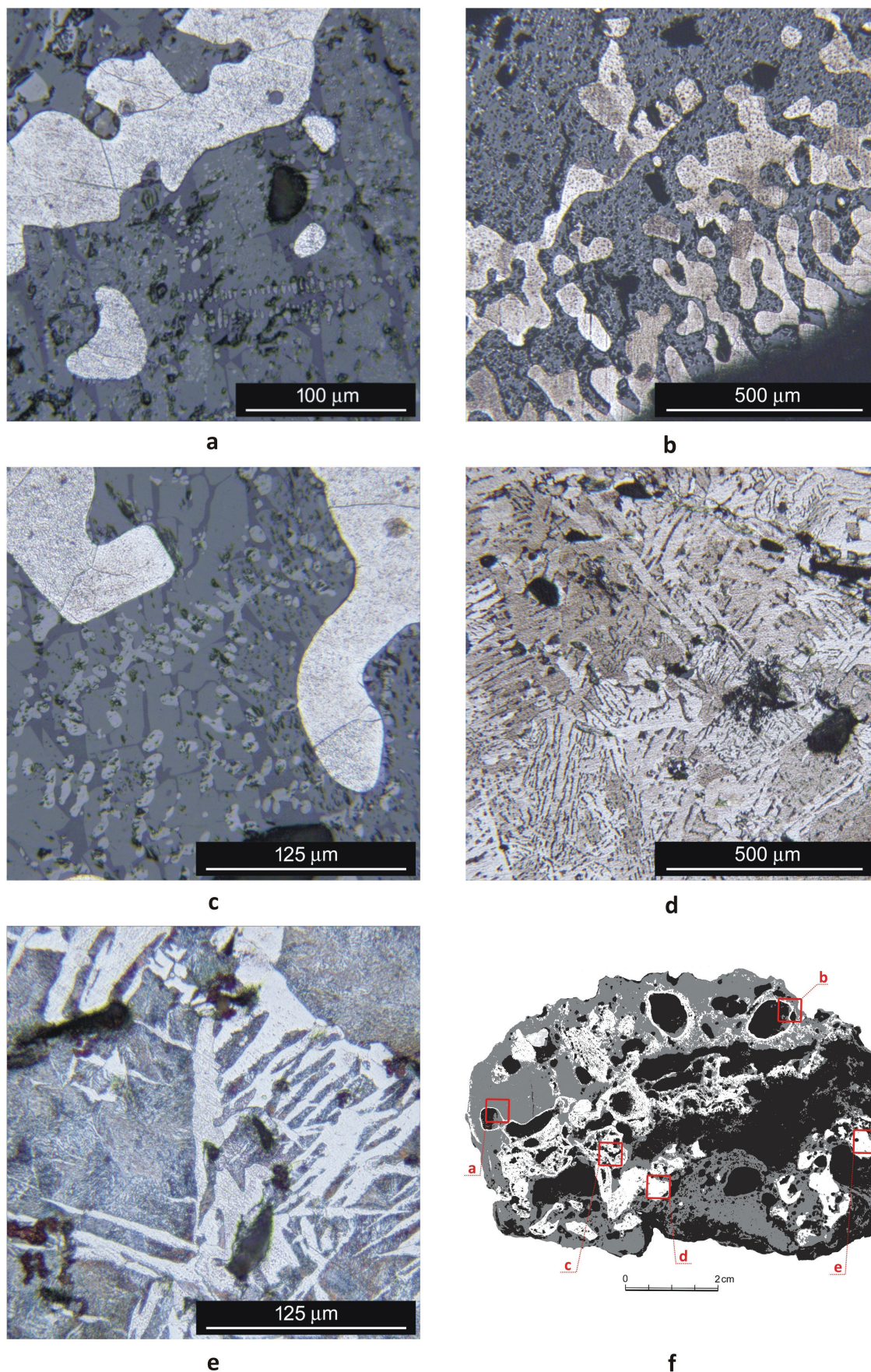
Překovaný vzorek železné houby (ELK1) je tvořen provázanou matricí železa s makroskopickými dutinami a struskovými vměstky, které prostupují kovovou matricí. Masivní struskové vměstky v horní části výbrusu jsou tvořeny směsí fází wüstitu, fayalitu a skelnou matricí – pyroxenem (Obr. 8, pole a). Místy se zde v blízkosti zrn feritu vyskytuje pouze dvoufázová struska tvořená latěmi fayalitu v silikátové matrici (Obr. 8, pole c). Struktura kovu je tvořena převážně hrubými zrny feritu (Obr. 8, pole c) s oblastmi se strukturou feriticko-perlitickou (Obr. 8, pole b, d, e) a perlitickou. Výjimečně se zde vyskytuje i Widmannstättenova struktura feritu (Obr. 8, pole b).

Metalografická analýza výkovku

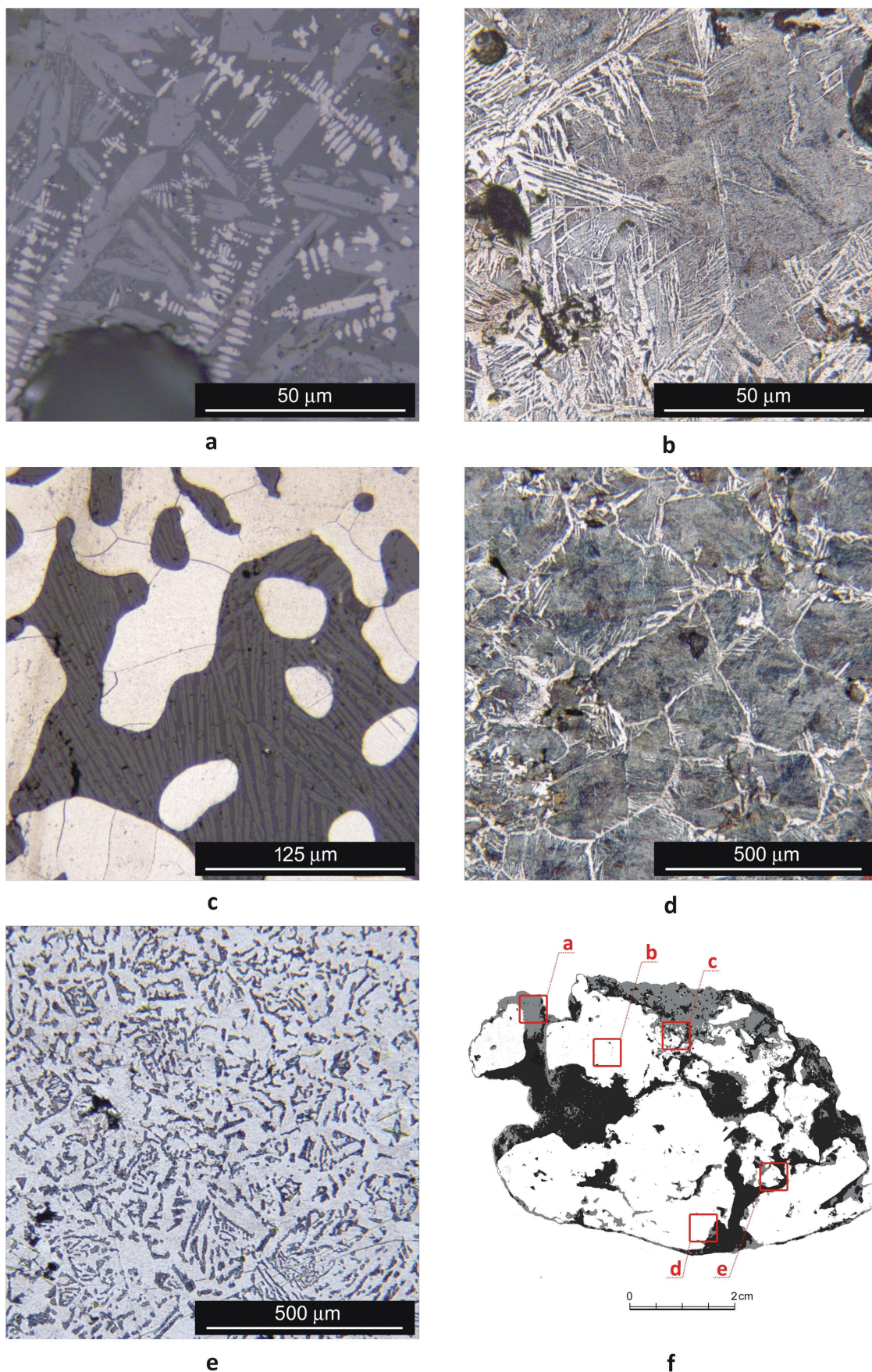
Železný výkovek (ELK2) je oproti výchozímu polotovaru (ELK1) tvořen ucelenou kovovou matricí s drobnými struskovými vměstky, vyskytujícími se převážně ve střední části vzorku (Obr. 9, pole f). Nejvíce jsou ve strusce zastoupeny oblé částice wüstitu, obklopené latěmi fayalitu a v menším množství se zde vyskytuje i skelná fáze – aluminosilikát železa (Obr. 9, pole b). Kovová matrice vzorku je tvořena zejména hrubými zrny feritu, po obvodu vzorku lemovaná perlitickou strukturou (Obr. 9, pole a) a oblastí s výjimečným výskytem ledeburitu (Obr. 9, pole d, e). Výrazný koncentrační gradient uhlíku se vyskytuje zejména v blízkosti dutin v kovové matrici a téměř po celém obvodu vzorku (Obr. 9, pole a, c). Výskyt perlitické struktury v těchto oblastech značí výrazné nauhličení v průběhu kovářského zpracování polotovaru až do eutektoidní koncentrace (0,8 % C). V pravé dolní části metalografického výbrusu vzorku (Obr. 9, pole e; Obr. 11, pole d) se vyskytuje struktura ledeburitu v klínovitém útvaru o přibližné ploše 0,6 mm². Eutektická směs ledeburitu je tvořena síťovým cementitu obklopujícím zrna lamelárního perlitu (Obr. 9, pole e). Perlit v blízkosti ledeburitu je od feritické struktury výrazně ohraničen a zasahuje zde ve formě jehlic do feritu (Obr. 9, pole d). K výraznému nauhličení, spojenému se vznikem ledeburitu pravděpodobně došlo v průběhu kovářského zpracování vzorku ELK2 v redukčním prostředí vyhřívací výhňe. Tento předpoklad je založen na faktu, že na vzorcích výchozího polotovaru (ELK1), ani ve vzorcích železné houby (EL1 a EL2) nebylo dokumentováno výraznější nauhličení povrchu, ani výskyt této eutektické směsi perlitu a cementitu.



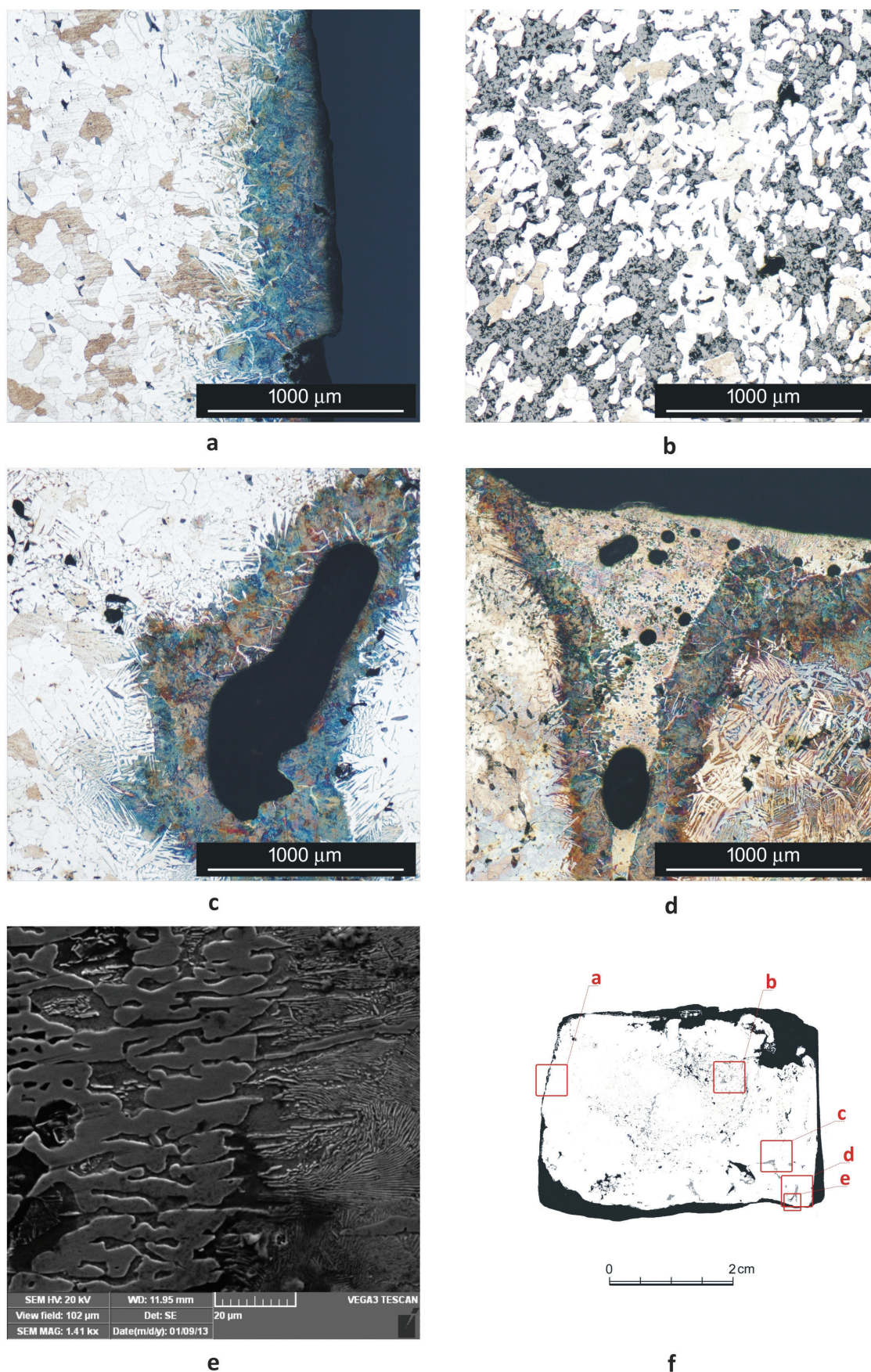
Obr. 6: Metalografické struktury v průřezu vzorku železné houby EL; pole a – struktura je tvořena matricí feritu s četnými okrouhlými struskovými vměstky; pole b – shlukování zrn feritu do kovové matrice; bílé útvary jsou zrna feritu, světle šedé útvary náleží wüstitu, středně šedé fayalitu, tmavě šedá barva odpovídá silikátové fázi a černé útvary náleží dutinám ve vzorku; pole c, d – Widmannstättenova struktura – jehlice feritu zasahující do perlitického zrna; pole e – železné útvary s feritickou a feriticko-perlitickou strukturou v hmotě třífázové strusky; pole f – grafické znázornění analyzovaného vzorku s lokalizací metalografických struktur



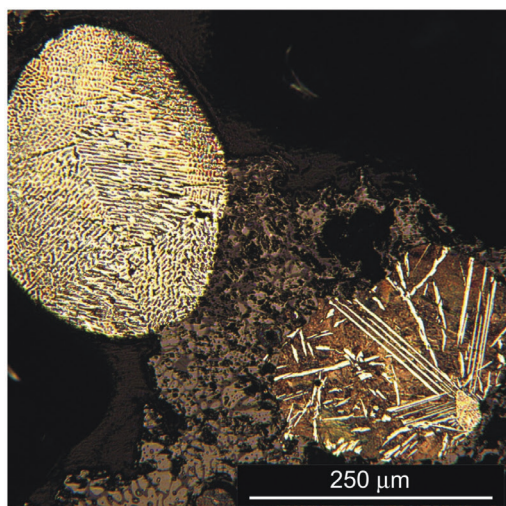
Obr. 7: Metalografické struktury v průřezu vzorku železné houby EL2; pole a, b, c – pás feritických zrn ve struskové matici v blízkosti dutin; pole d – feriticko-perlitická struktura kovové matrice; pole e – ferit na hranicích zrn matrice perlitu s výskytem Widmannstättenovy struktury; pole f – grafické znázornění analyzovaného vzorku s lokalizací metalografických struktur



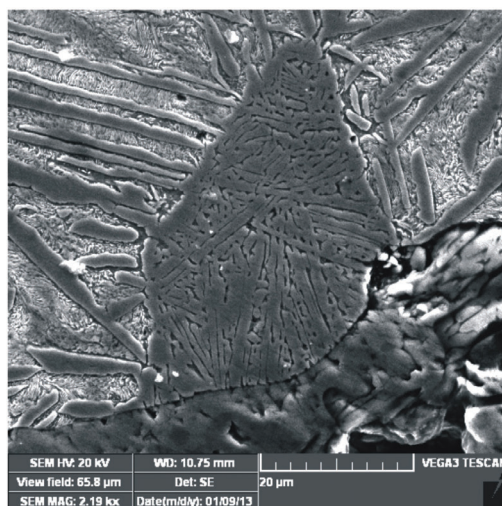
Obr. 8: Metalografické struktury v průřezu vzorku železné lupy ELK1; pole a – charakteristická třífázová struska; světle šedé dendritické útvary wüstitu, středně šedé latě fayalitu, tmavě šedá matrice silikátové fáze; pole b – Widmannstättanova struktura – jehlice feritu zasahující do perlitického zrna; pole c – zrna feritu v matrici jehlicovité fayalitické strusky; pole d – ferit vyloučený na hranicích zrn perlitu; pole e – charakteristická feriticko-perlitická struktura kovové matrice; pole f – grafické znázornění zkoumaného vzorku s lokalizací metalografických struktur



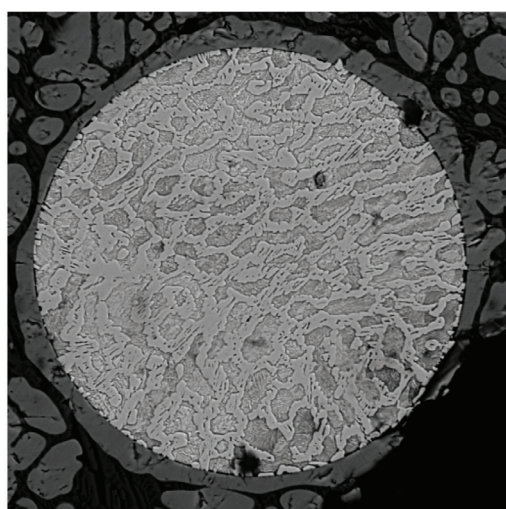
Obr. 9: Metalografické struktury v průřezu vzorku železné lupy ELK2; pole a, c – koncentrační gradient uhlíku na povrchu vzorku a jeho dutin; přechod z hrubé struktury feritu do lamelárního perlitu; pole b – zrna feritu v matici dvoufázové struktury; pole d – klínovitý útvar ledeburitu v feritické a feriticko-perlitické matici; pole e – tranzitní struktura lamelárního perlitu a cementitu se zrny lamelárního perlitu, foto SEM; pole f – grafické znázornění zkoumaného vzorku s lokalizací metalografických struktur



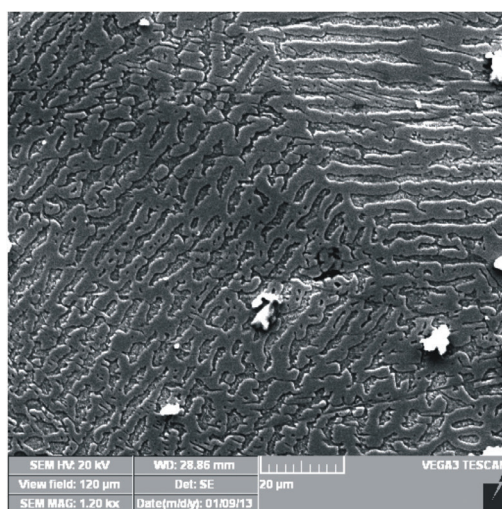
a



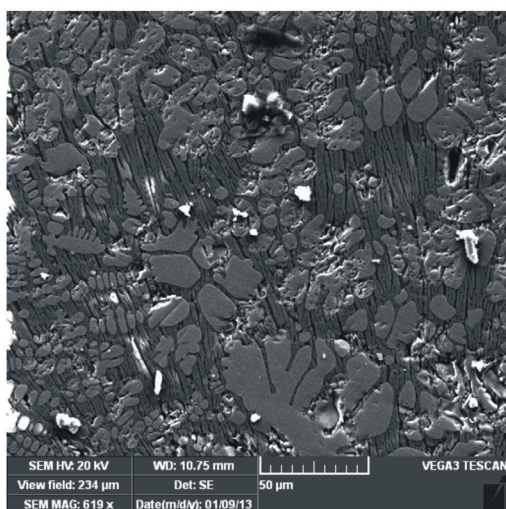
b



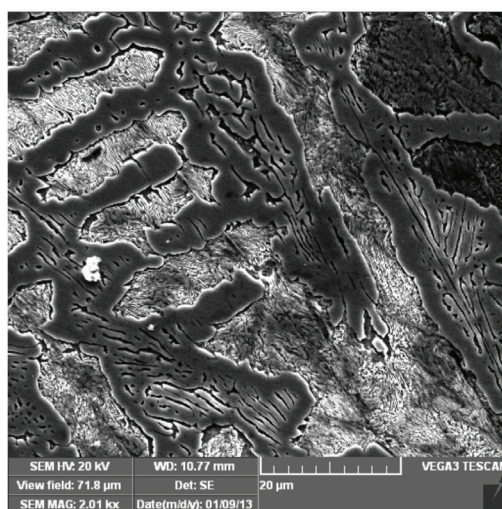
c



d

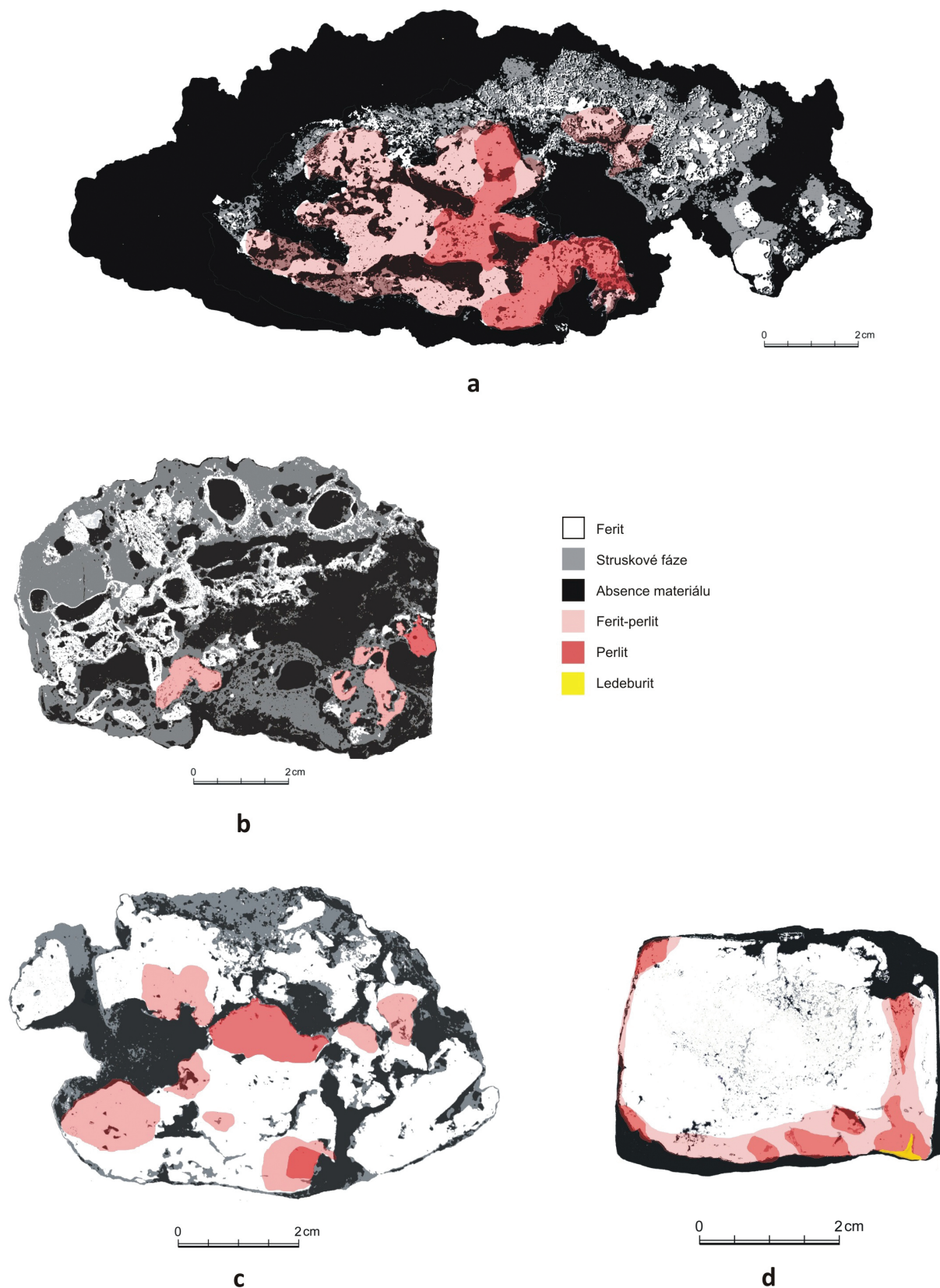


e

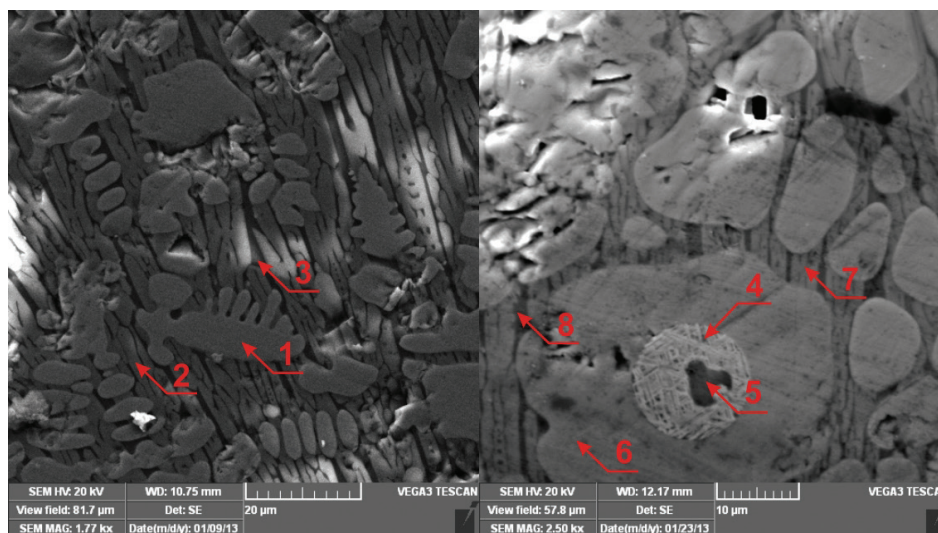


f

Obr. 10: Metalografické struktury ve vzorcích kovářské strusky ESK; pole a – strusková matrice s oblými útvary železa; kovová částice č. 1 s ledeburitickou strukturou (levý horní roh) a kovová částice č. 2 s perlitickou strukturou a lamelami feritu (pravý dolní roh); pole b – vnitřní struktura částice kovu č. 2 je tvořena lamelárním perlitom se souběžně orientovanými latěmi vyloučeného feritu, orientující se směrem z feritického zrna na okraji oblé částice, foto SEM; pole c – kruhová částice kovu č. 3 tvořená síťovým cementitů podél zrn lamelárního perlitu na povrchu s vrstvou wüstitu v hmotě třířázové strusky, foto SEM; pole d – detail kovové částice č. 1 s pravidelným síťovým cementitů kolem zrn lamelárního perlitu, foto SEM; pole e – charakteristická třířázová struska z kovářského zpracování vzorku ELK2, dendritické útvary wüstitu, latě fayalitu a matrice z fází pyroxenu, foto SEM; pole f – detail dendritického síťového cementitů po hranicích zrn lamelárního perlitu v okrouhlé kovové částici č. 1, foto SEM



Obr. 11: Grafické znázornění orientačního nauhličení v průřezu vzorků EL1, EL2, ELK1 a ELK2



Obr. 12: Dokumentace třífázové strusky ze vzorku kovářské strusky ESK; dendrity wüstitu (1), latě fayalitu (2, 7), fáze pyroxenu (3, 5, 8), zrno železa (4), okrouhlé částice wüstitu (6), foto SEM

Metalografická analýza vzorků strusky

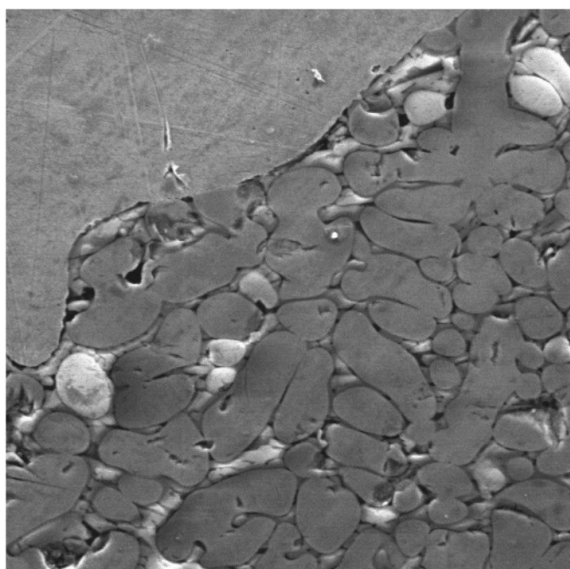
Na vzorcích strusky ESK z kovářského zpracování železného polotovaru ELK2 je na metalografických výbrusech patrná strusková matrice s izolovanými oblými útvary železa v různém stupni nahuštění. Struska dokumentovaná na metalografických výbrusech je velmi porézní a je tvořena převážně fázemi wüstitu lemovanými fázemi fayalitu v matrici pyroxenu. Železo se zde vyskytuje ve formě oblých útvarů o průměru 50–250 µm. Metalografická struktura jednotlivých útvarů je velmi rozdílná. Menší oblé útvary mají perlitickou strukturu, částice č. 2 je tvořena lamelární perlitickou strukturou se souběžně orientovanými skupinami latí feritu, orientující se směrem ze zrna feritu na okraji oblé částice (Obr. 10, pole b). Ledeburitická kruhová částice železa č. 3 je tvořena síťovým cementitu kolem zrn lamelárního perlitu (Obr. 10, pole c). Podobnou ledeburitickou strukturu lze spatřit i v příčném řezu oválné částice č. 1 (Obr. 10, pole d, f). Tyto oválné útvary železa s proměnlivou koncentrací uhlíku byly s největší pravděpodobností vytěsněny z kovové matrice vzorku v průběhu jeho kovářského zpracování. V metalografickém výbrusu vzorku ESK je možné pozorovat i izolované zrna feritu ve struskové matrici, které s největší pravděpodobností původně náležely ke kovářsky zpracovávanému vzorku, ale během ohřevu a kování byly spolu se struskou odděleny od matrice kovového polotovaru.

Skenovací elektronová mikroskopie a elektronová mikroanalýza

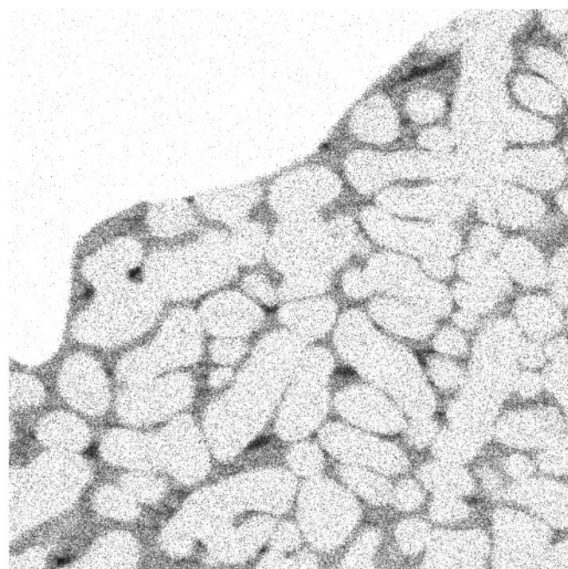
Pomocí metody skenovací elektronové mikroskopie s energiově disperzním analyzátozem (SEM/EDS) byla pořízena detailní fotodokumentace strukturních fází kovu, série bodových a plošných analýz kovové matrice a nekovových vměstků. Zároveň byly sejmuty mapy rozložení prvků, které posloužily pro snazší identifikaci nekovových fází. Na obrázku 12 je v zobrazení sekundárních elektronů třífázová struska ze vzorku ESK, jejíž jednotlivé fáze byly analyzovány elektronovou mikroanalýzou.⁴ Oblast č. 1 byla určena jako wüstit (FeO), oblast č. 2 jako fayalit (Fe_2SiO_4) a oblast č. 3 byla určena jako pyroxen⁵ – aluminosilikát železa obsahující Ca, K, Na a Al. Jedná se o modifikaci fayalitu, ve které je část železa nahrazena Ca, K, Al a Mg, pocházející z rudné hlušiny a dřevouhelného popelu. Na metalografických výbrusech se tato fáze zobrazuje tmavě šedou barvou a tvoří základní matrici strusky. Zvýšená koncentrace Ca, K, P a S v pyroxenové struskové fázi pravděpodobně souvisí se vstupem dřevouhelného popelu do strusky (Buchwald 1998, 82). Měření chemického složení přítomných kovových a struskových fází bylo provedeno i v další oblasti vzorku ESK (Obr. 12 vpravo). Kruhová částice oceli (oblast č. 4) obsahuje ve své hmotě struskový vměstek na bázi pyroxenu (oblast č. 5) a struskovou hmotu tvoří oblé útvary wüstitu (oblast č. 6), latě fayalitu (oblast č. 7) a fáze pyroxenu (oblast č. 8). Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 6. Mapa rozložení prvků ve strusce vzorku ESK potvrdila výše uvedené výsledky elektronové mikroanalýzy (Obr. 13).

Oblast měření	O	Fe	Si	Ca	K	Mg	Na	Mn	Ti	Al	Ni
Oblast č. 1	27,9	71,8	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Oblast č. 2	37,5	44,2	15,0	1,5	0,8	0,5	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0
Oblast č. 3	28,2	42,6	14,3	3,1	2,8	0,0	1,9	0,0	0,3	6,8	0,0
Oblast č. 4	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Oblast č. 5	33,5	28,2	19,3	4,6	3,6	0,0	2,7	0,0	0,0	8,2	0,0
Oblast č. 6	22,0	77,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,2
Oblast č. 7	30,8	49,7	15,9	1,0	0,5	0,8	0,0	0,2	0,0	1,2	0,0
Oblast č. 8	27,7	12,2	17,6	4,1	3,2	0,0	2,6	0,0	0,0	7,4	0,0

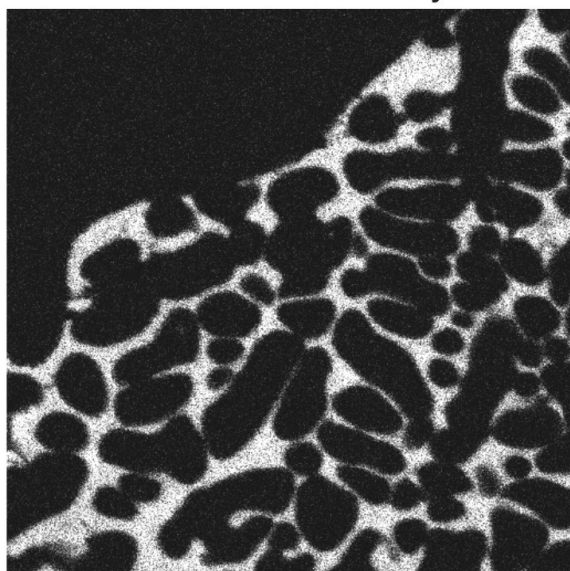
Tab. 6: SEM/EDS Analýzy chemického složení strusky ve vzorku ESK (Obr. 12), hmotnostní %



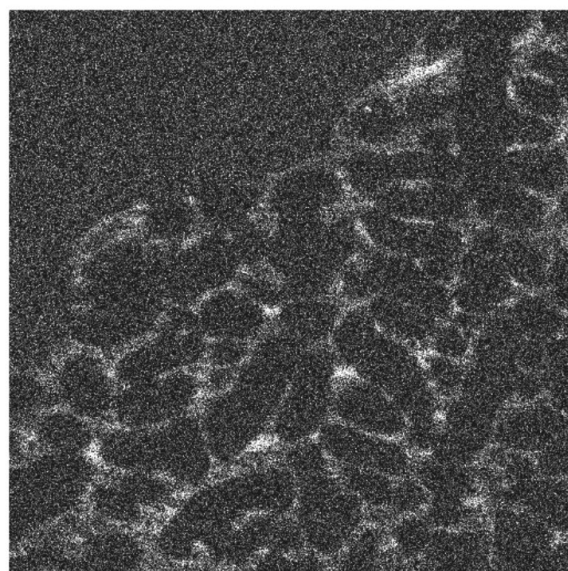
Vzorek ESK - sekundární elektrony



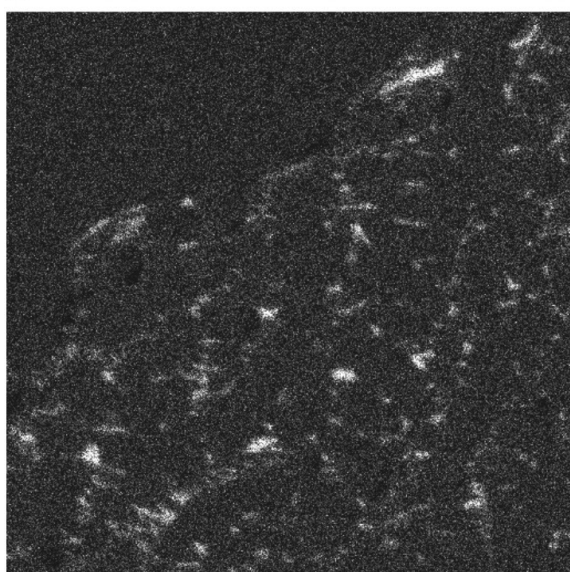
Fe



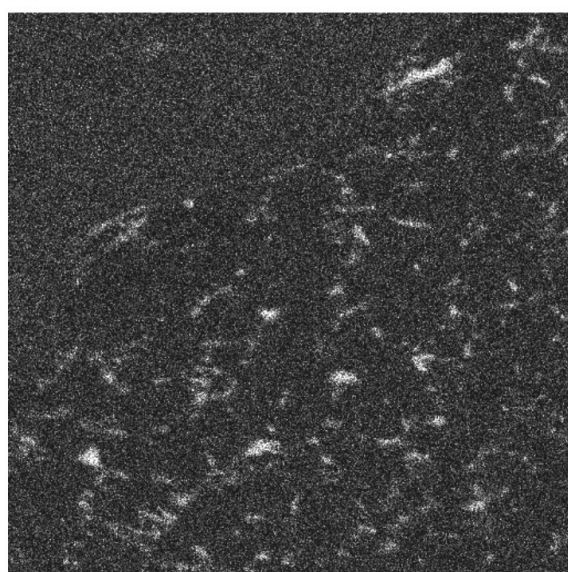
Si



Ca



Al



K

Obr. 13: Mapa rozložení prvků Fe, Si, Ca, Al, K v ploše vzorku kovářské strusky ESK, foto SEM

ZÁVĚR

Výsledkem experimentální tavby v rekonstrukci železářské pece podle nálezu v Podbořanech, datované do doby laténské, byla železná houba vhodná pro další kovářské zpracování. Z hematitové rudy s vysokým obsahem železa byla vyredukována surová železná houba o hmotnosti 3,2 kg, která byla ve dvou fázích kovářsky homogenizována. Celkový výtěžek zpracovatelného železa ve formě výkovku dosahoval 28 % hmotnosti vytavené houby. Jako dobrý výsledek tavby můžeme považovat fakt, že došlo k efektivnímu oddělení strusky od železné houby, kdy struska vyplnila část prostoru nístěje.

Metalograficky byly zkoumány čtyři vzorky kovu reprezentující celé příčné průřezy železné houby ve dvou osách, překované lupy a výkovku a metalograficky byl zkoumán i vzorek kovářské strusky vzniklé při zpracování výkovku. Železná houba je tvořena železnou maticí s množstvím separovaných zrn železa v hmotě struskových vměstků. Struktura železné houby je tvořena převážně feritickou, dále feriticko-perlitickou a méně často perlitickou strukturou. Na některých místech v metalografickém výbrusu řezu železné houby je možné pozorovat Widmannstättenu strukturu feritu, která dokládá lokální rychlejší ochlazování houby na vzduchu po vyjmutí z pece. Nejvyššího nauhličení dosahuje železná houba ve svém středu, kde uhlík dosahuje až eutektoidní koncentrace (0,8 % C). Struskové vměstky jsou tvořeny směsí wüstitu a fayalitu v silikátové matici. Vzorek překované lupy je tvořen kompaktní maticí železa se struskovými vměstky wüstitu, fayalitu a silikátovými fázemi, případně pouze fayalitu a silikátovými fázemi. Metalografická struktura je tvořena převážně feritickou strukturou s výskytem feriticko-perlitických a perlitických oblastí. Výkovek je tvořen souvislou maticí železa s rozptýlenými drobnými struskovými vměstky, tvořené třífázovou směsí wüstitu, fayalitu a pyroxenu. Metalografická struktura vzorku je tvořena převážně zrny feritu, po obvodu vzorku a dutin lemovaná perlitickou strukturou a vyskytuje se zde i ledeburitická struktura v drobném klínovitém útvaru při obvodu vzorku. Obsah uhlíku při povrchu vzorku dosahuje až eutektoidní koncentrace (0,8 % C) a lokálně je možné pozorovat ledeburitickou strukturu, která dosahuje koncentrace až 4 % C. Zvýšený obsah uhlíku je důsledkem rozsáhlého povrchového nauhličení, vzniklého pravděpodobně při kovářském zpracování vzorku, způsobeného absencí většího množství strusky, která by chránila železo proti nauhličení. Struska z kovářského zpracování železného polotovaru je tvořena směsí wüstitu, fayalitu a pyroxenu a obsahuje izolovaná obláčka železa s různou koncentrací uhlíku. Obláčky železa o velikosti 50–250 µm jsou tvořeny perliticko-feritickou a ledeburitickou strukturou a pravděpodobně byly v průběhu kovářského zpracování výkovku vycezeny z kovové matrice spolu se struskou.

Chemické složení vzorků železné houby, překované lupy a výkovku odpovídá relativně čistému železu s průměrným obsahem C do 0,5 % a P, S a dalších doprovodných prvků pod 0,1 %, kdy obsah příměsí železných vzorků je zkresleno přítomností struskových vměstků, obsahujících SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O , CaO , TiO_2 , NiO a Na_2O .

Produkt experimentální tavby – železná houba odpovídá oceli s podeutektoidní koncentrací a nehomogenní distribucí uhlíku a je srovnatelný s produkty laténské hutnictví. Obsah uhlíku v železném výkovku je příkladem nezáměrného lokálního nauhličení v průběhu kovářského zpracování až do koncentrace uhlíku odpovídající litinám. Tohoto jevu mohli pravěcí hutníci docílit také, při vytvoření vhodných cementačních podmínek, jaké byly nastaveny při experimentální kovářském zpracování železné houby, a výsledkem mohl být materiál, který dřívější hutníci nebyli schopni zpracovat. Výsledky průzkumu produktů přímé redukce železné rudy v replice železářské pece a jejich kovářského zpracování odpovídají chemickým složením a metalografickou strukturou materiálům běžně používaným v době laténské. Průzkumem experimentálně získaných materiálů byla potvrzena správná volba technologických postupů a materiálů při provádění experimentu.

POUŽITÉ METODY A ZAŘÍZENÍ

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) byla použita pro identifikaci chemického složení rozemleté práškové strusky (ESK) z kovářského zpracování polotovaru ELK2 a metalografických výbrusů vzorků železných polotovarů EL1, ELK1 a ELK2, analyzovaných na spektrometru ARL 9400 XP. Prášková rentgenová difrakční analýza (PXRD) vzorku rudy (ER) byla provedena na přístroji Siemens X'pert V12, fáze byly určovány v programu EVA a posléze byl záznam vyhodnocen Rietveldovou metodou v programu Topas 3. Rentgenová difrakční analýza (XRD) práškového vzorku kovářské strusky (ESK) byla provedena na difraktometru PANalytical X'Pert PRO. Metoda atomové emisní spektroskopie (GDS) byla použita za účelem určení chemického složení materiálu ve vzorku ELK2, s důrazem na určení obsahu uhlíku. Analýza byla provedena na přístroji Horiba JobinYvon GD Profiler II. Chemické složení kovu bylo analyzováno na metalograficky připraveném vzorku ve třech bodech z kruhové plochy o průměru 6 mm. Analýzy elektronovou skenovací mikroskopií s energiově disperzním analyzátozem (SEM/EDS) byly provedeny na metalograficky připravených vzorcích ELK2 a ESK. Vzorky byly pozorovány a analyzovány ve skenovacím elektronovém mikroskopu TESCAN VEGA 3 s EDS analyzátozem Oxford Instruments INCA 350 a měření probíhalo při urychlovacím napětí 20 kV detekcí sekundárních a odražených elektronů. Metalografická analýza byla zhotovena z kovových vzorků EL1, EL2, ELK1, ELK2 a strusky ESK a jednotlivé vzorky byly pro snazší přípravu výbrusu zality do dvousložkové transparentní epoxidové pryskyřice. Všechny vzorky byly za mokra broušeny na metalografické brusce na brusných papírech o hrubostech 120, 200, 400, 800, 1200, 2500 a 4000. Leštění vzorků bylo prováděno na leštících textilních plátnech s použitím diamantové pasty o hrubosti 2 µm, smáčené směsí glycerinu a ethanolu. Zviditelnění jednotlivých strukturních fází v kovových vzorcích bylo provedeno leptáním 2% Nitalem (2% roztok HNO_3 v ethanolu). K pozorování struktury materiálu a k pořízení její fotodokumentace byl použit metalografický mikroskop OLYMPUS PME 3.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla vytvořena na Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT a v rámci výzkumného záměru MŠMT 6046137302. Zvláštní poděkování za přínosné konzultace náleží Ing. Jiřímu Dědovi, CSc. z Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT v Praze, Ing. Jiřímu Hoškovi, Ph.D. z Archeologického ústavu v Praze, Mgr. Dominiku Tallovi, Ph.D. z Institutu Mineralogie a krystalografie univerzity ve Vídni a zejména celé rodině Kmoškových ze Sebranice u Litomyšle za aktivní a dlouhodobou spolupráci.

POZNÁMKY

- Termín „železná houba“ je v této práci používán pro produkty hutnické výroby a „železná lupa“ představuje mechanicky ztuhnutou kovářskou houbu. „Železná houba“ a „železná lupa“ v tomto výkladu představují železné polotovary pocházející z různých výrobních fází a tohoto označení je běžně užíváno v archeologii i archeometalurgii především pro jeho jednoduchost a schopnost ztotožnit nález s určitou fází výroby železa.
- Identifikovaný magnetit ve vzorku ESK náleží s největší pravděpodobností okujím z kovářského zpracování vzorku ELK2 a nemusí být součástí výrobní strusky.
- V metalografickém výbrusu tohoto vzorku byla dokumentována ledeburitická struktura, ale vzhledem ke specifickému způsobu měření GDS analýzy z plochy o průměru 5 mm se jí na okrajové části vzorku nepodařilo analyzovat.

⁴ Při měření chemického složení metodou energiově disperzní analýzy musíme mít na paměti, že tato metoda neumožňuje stanovení lehkých prvků jako je C a O.

⁵ Obecný vzorec pyroxenů je $ABSi_2O_6$, A = Ca, Fe^{2+} , Li, Mg, Na; B = Al, Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Mn^{2+} .

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

EL	železná houba
EL1	metalografický vzorek č. 1 z železné houby (EL)
EL2	metalografický vzorek č. 2 z železné houby (EL)
ELK	překovaný železný polotovar z železné houby (EL)
ELK1	metalografický vzorek z překované železné houby (EL)
ELK2	metalografický vzorek z překovaného železného polotovaru (ELK)
ER	železná ruda použitá při experimentální tavbě
ESK	metalografický vzorek strusky z kovářského zpracování železného polotovaru ELK2
GDS	atomová emisní spektroskopie
SEM/EDS	skenovací elektronový mikroskop s energiově disperzním analyzátozem
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
XRD	rentgenová difrakční analýza

LITERATURA

Buchwald, V. F. – Wivel, H. 1998: Slag analysis as a Method for the Characterization and Provenancing of Ancient Iron Objects, *Materials Characterization* 40, 73–96, New York.

Čižmářová, J. 2004: *Encyklopedie Keltů na Moravě*, Praha: Libri, s. 151–152.

Kmošek, J. – Kmošek, V. 2008: Pokusné tavby železa v polozahlobených šachtových pecích typu Podbořany, *Archeologia technica* 20, Brno: Technické muzeum v Brně.

Kmošek, J. 2011: Experimentální pálení dřevěného uhlí v jamách, *Archeologia technica* 22, Brno: Technické muzeum v Brně.

Pleiner, R. 1958: Základy slovanského železářského hutnictví v českých zemích, ČSAV Praha.

Pleiner, R. 2000: *Iron in Archaeology: Early European Bloomery Smelters*, Archeologický ústav AV ČR.

Rehder, J. E. 2000: *The Mastery and Uses of Fire in Antiquity*. ISBN 978-0773520677, 240 p.

Scott, D. A. 1991: *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. 1st ed.; The Getty Conservation Institute, Singapore.

Tholander, E. 1987: *Experimental Studies in Early Iron-Making*, Stockholm.

Tylecote, R. F. 1998: *A History of Metallurgy*, Institute of materials, London.

Venclová, N. 2008: *Archeologie pravěkých Čech*, Doba Laténská, Archeologický ústav AV ČR.

Vojtěch, D. 2006: *Kovové materiály*, Skripta VŠCHT v Praze.