

THIELE ÁDÁM

Az ércről a vastárgyig – a bucavaskohászat metallurgiája

Az ember már több ezer éve ismeri a vasat, de egészen a kora újkorban elterjedő kétlépcsős, indirekt vasgyártásig egylépcsős, direkt vasgyártással jutott hozzá vasbucá formájában. A jelen írásnak a Kohászat 2010/2. számában megjelent cikk [1] az előzménye, amelyben bemutattuk, hogyan voltak képesek őskohász elődeink megfelelő mennyiségű és minőségű vasanyag előállítására kis bucakemencékben.

Az előző cikk megjelenése óta, kísérleti régészeti eszközök felhasználásával, több mint húsz ún. próbakohósítást végeztünk fajszi típusú (műhelygödör oldalfalába beépített) bucakemencékben az Árpád-kori bucavaskohászati technológia megismerése céljából. Ezek során, reményeink szerint, teljes korhűség mellett sikerült 2-3 kg tömegű, jól kovácsolható vasbucákat előállítani. Jelen dolgozatban kísérletet teszünk a próbakohósítások alatt elvégzett műszeres mérések, az azt követő anyagvizsgálatok, valamint a laboratóriumi körülmények között végrehajtott kohómodell-kísérletek eredményeinek bemutatása után a bucakemencében lezajló lehetséges metallurgiai folyamatok felderítésére és értelmezésére a korszerű anyagtudomány és anyagvizsgálat segítségével.

1. Bevezetés

Az előző cikk megjelenése óta végzett kutatások fő célja mindenekelőtt jó minőségű, kovácsolható vasbucá előállítása volt. Ezt elősegítendő, először fel kellett deríteni, hogy mi volt a korábbi próbakohósítások során nyert vasbucák rossz, vagy többségében lehetetlen kovácsolhatóságának az oka.

Másrészt cél volt a bucavaskohászat során végbemenő metallurgiai folyamatok megismerése. Ennek érdekében a már eredményesen és rutinszerűen működő kísérleti olvasztások során összegyűjtött tapasztalatokat, a próbakohósításokhoz kapcsolódó anyagvizsgálatokat (gyepvasércek és salakok kémiai vizsgálata, a kapott vasbucák kémiai és metallográfiai vizsgálata), illetve a laboratóriumi körülmények között elvégzett kohómodell-kísérletek eredményeit lehetett felhasználni.

2. Anyagvizsgálatok

2.1. Salakminták kémiai vizsgálata

A próbaolvasztások során nyert néhány salakmintán elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálatok kimutatták, hogy azokban egyrészt kristályos fayalit ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) fázis, másrészt jelentős mennyiségű amorf fázis van jelen. A salakok tehát nagy vastartalmúak, ebből következik a bucavaskohászati technológia egyik legnagyobb hátránya: a kis vaskihozatal. A gyepvasércek vastartalmának jelentős része a kohósítás során a salakba vándorol ahelyett, hogy a vasbucá tömegét növelné.

A bucakemencékből származó salakok ICP (plazmaemissziós) és XRF (röntgenfluoreszcens) spektrométerrel végzett vegyelemzése alapján elmondható, hogy azok

minden esetben savanyú jellegűek voltak. A vegyelemzési eredmények szerint a salakok fő összetevői az FeO (40–60%), az SiO_2 (30–40%) és a CaO (10–15%). Ezek alapján az $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ háromalkotós diagram segítségével meghatározható elméleti olvadáspontjuk is. Így leginkább 1000–1200 °C körüli olvadáspont értékeket kaptunk, a gyakorlatban azonban ennél kisebb, 900–1100 °C közötti hőmérsékleten is lecsapolható a salak, mivel annak nagy üvegeképző hajlama jelentős túlhűthetőséget eredményez.

2.2. Gyepvasércminták kémiai vizsgálata

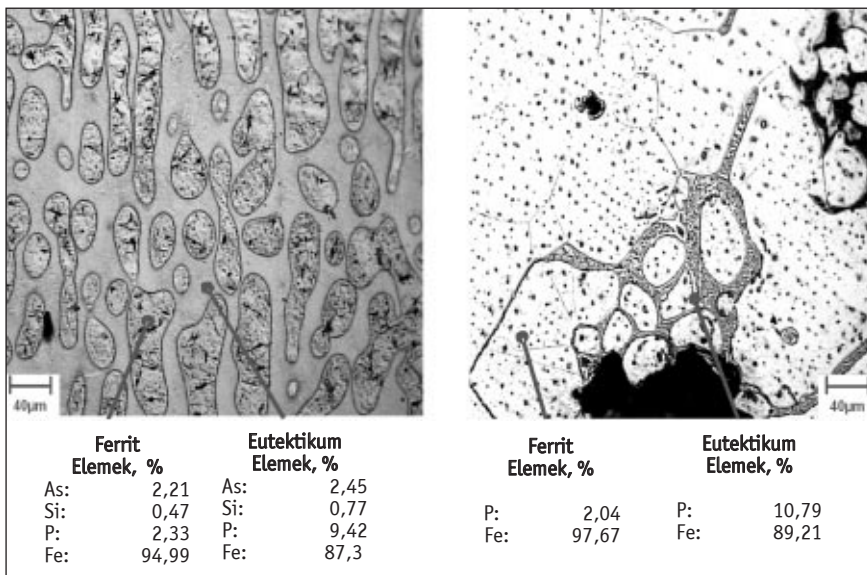
A rekonstrukciós kísérletek során négy magyarországi gyepvasérclelőhely ércét kohósítottuk. A gyepvasércmintákon számos röntgendiffrakciós vizsgálatot, ill. vegyelemzést (ICP és XRF spektrometria) végeztünk. A négy gyepvasérclelőhely gyepvasércének egyszerűsített (a kis mennyiségben jelenlévő alkotók elhanyagolásával kapott), átlagos (több minta vizsgálatával kapott) összetételeit az 1. táblázatban mutatjuk be.

A röntgendiffrakciós eredmények alapján általánosságban megállapítható, hogy a gyepvasércek jellemző kristályos fázisa a goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$), amely a lelőhelytől függően a minták tömegének 45–90%-át tette ki. Megfelelő vaskihozatal elérése érdekében minél nagyobb vastartalmú gyepvasércek kohósítására kell törekedni, azonban a meddőből és wüstitből keletkező salakra is szükség van a bucavaskohászat során (en-

1. táblázat. Gyepvasércminták egyszerűsített, átlagos kémiai összetétele

Lelőhely	Kémiai összetétel, (súly%)						ΣFe
	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Al_2O_3	P_2O_5	H_2O	
Kék-Kálló völgye	42...54	28...30	0	0	n.a.	5...6	29...38
Fancsika 27...67	17...60	0...5	5...6	n.a.	4...9	19...47	
Somogyoszob	46...61	14...32	6...17	3...8	3	6...8	32...43
Petesmalom	80...82	3...5	0...3	0...1	7	9...11	56...58

Thiele Ádám életrajzát a BKL Kohászat 2010/2. számában közzöltük.



1. ábra. Fancsikai (balra) és petesalmi (jobbra) gyepvasérből nyert vasbucák metallográfiai csiszolata és a fázisok kémiai összetétele. (N = 200x)

nek okait ld. később). A petesalmi gyepvasérc például nagyon alkalmas a buca-vaskohászati technológiára, azonban meddőtartalma olyan kicsi, hogy a kohósítása-kor hozzá homokból és fahamuból álló keveréket kell beadagolni salakképzési céllal.

Az ércek meddője minden esetben savanyú jellegű volt, túlnyomórészt SiO₂-ot tartalmazott. A savanyú ércek kohósítása során keletkező szintén savanyú, fayalitos salak viszkozitása a buca-vaskohászat kis hőmérsékletén (1100-1300 °C) kisebb,

mint a bázikus salaké [2], ezért el kell kerülni a nagyobb CaO-tartalmú ércek adagolását. Ebből a szempontból például a somogyzobi lelőhely gyepvasérce kifejezetten rosszul kohósítható, túlzottan bázikus salakja nagy viszkozitású, ezért a kicsapó-lása nehézkes volt.

A ma megtalálható gyepvasércek rossz tulajdonsága a sokszor jelentős foszfortartalom. Kérdés azonban, hogyan kerül a foszfor a gyepvasércekbe? Vajon a kora középkorban meglévő gyepvasércek szintén

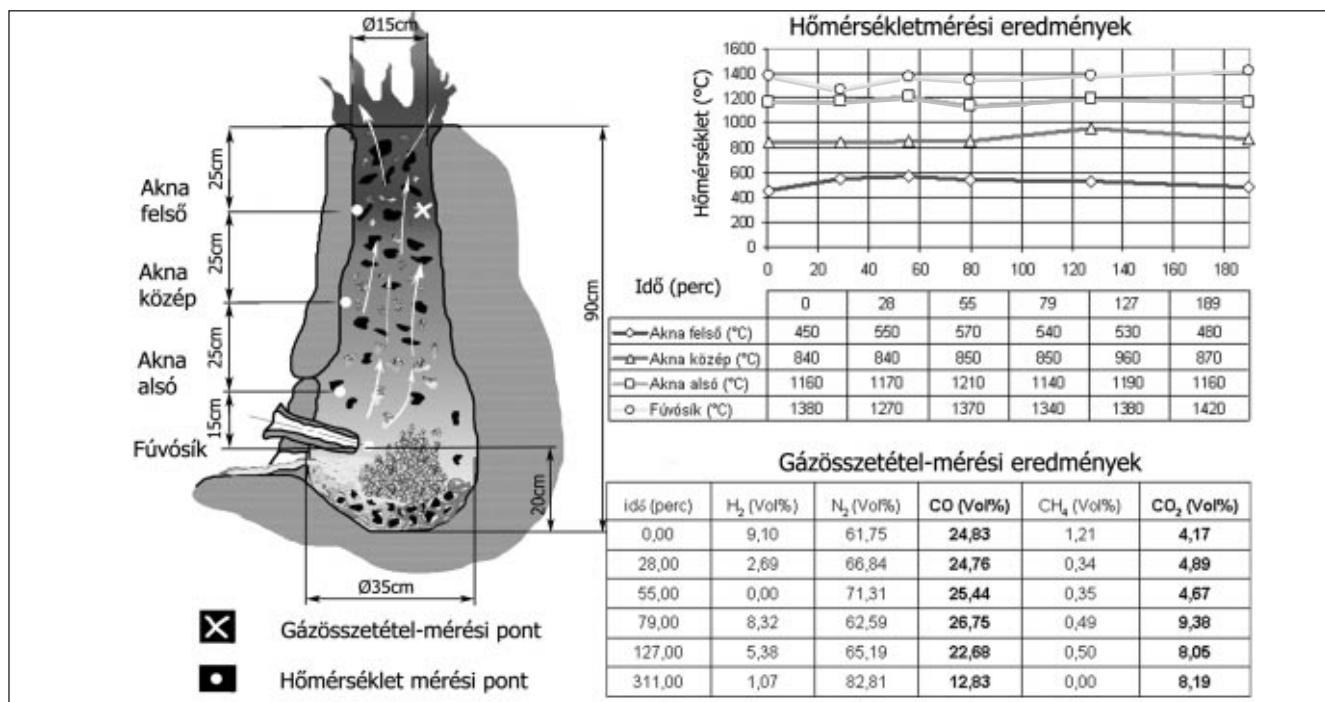
nagy foszfortartalmúak voltak? Ezekre a kérdésekre egyelőre nem tudunk biztos választ adni.

2.3. Vasbucák metallográfiai és (SEM-EDAX) vizsgálata

A próbakohósítások eredményeképpen több mint 15 kg-nyi kisebb-nagyobb vasbucá állt rendelkezésre. Ezek metallográfiai, pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és röntgensugaras mikroanalízissal (EDAX) történt vizsgálatával fény derült a korábbi kísérletek során nyert vasbucák melegtörékenysége okára. Az 1. ábrán egy tipikus fancsikai és egy tipikus petesalmi gyepvasérből készült vasbucá összehasonlító metallográfiai és SEM-EDAX vizsgálatának eredményét mutatjuk be.

A fancsikai gyepvasérből készült vasbucá szövetszerkezetére jellemző a nagy mennyiségben jelen lévő vas-vasfoszfid eutektikum. Ebben az eutektikumban ferrit-szemcsék láthatók. Az eutektikum olvadáspontja 1048 °C, így ez a kovácsolás 1100-1300°C-os hőmérsékletén megolvad. Ez tehát a korai próbakohósítások során nyert vasbucák melegtörékenysége ok az oka.

A petesalmi gyepvasérből készült vasbucá metallográfiai csiszolatán többnyire nem, vagy csak nyomokban lehet vas-vasfoszfid eutektikumot megfigyelni, a szövetszerkezet túlnyomórészt ferrites. A ferrit oldott foszfortartalma azonban még



2. ábra. Hőmérséklet és gázösszetétel mérések a kísérleti bucakemencében

mindig jelentős, emiatt hidegen ridegek, törékenyek ezek a vasanyagok. A nagy mennyiségű foszfor feltételezhetően a gyevasércből származik. Bár a fancsikai gyevasérc foszfortartalmának vizsgálata eddig még nem történt meg, valószínűleg az igen nagy.

A későbbiekben az újabb terepbejárások során tehát szükséges lesz jóval kisebb foszfortartalmú gyevasércek összegyűjtése is.

3. A bucaavaskohászat technológiai paramétereinek műszeres mérése

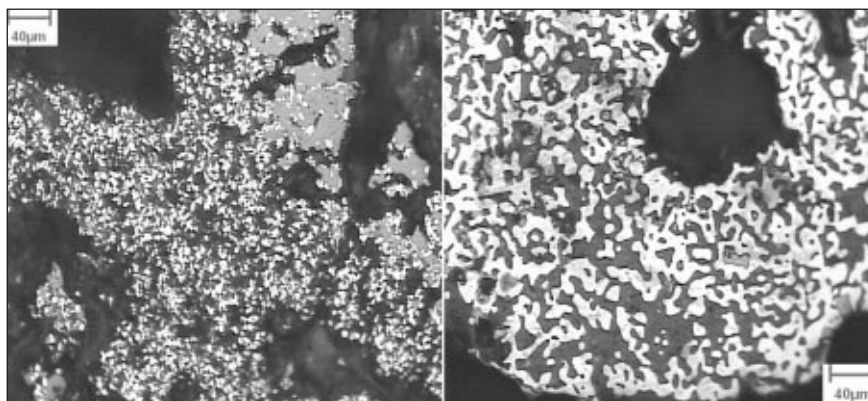
A bucakemencében zajló folyamatok megismerése céljából néhány próbakohósítás során hőmérséklet- és gázösszetétel-mérést végeztünk a teljes folyamat alatt. A hőmérséklet mérésére a bucakemence négy pontjában (az akna felső, középső és alsó részén, ill. a fúvóka előtt), a gázösszetétel mérésére pedig az akna felső részén alakítottunk ki mérési helyeket. A hőmérséklet mérésére az első és az utolsó gyevasércadag beadagolása között, tehát mintegy 4–5 órán keresztül kezdetben 30, majd 60 perces időközönként került sor. A kemencében uralkodó hőmérsékletet a homloklalba fűrt lyukakon keresztül Pt-PtRh hőelemmel határoztuk meg, atmoszférájának összetételét pedig egy szondán keresztül vett és eltárolt gázminták utólagos, gázkromatográfiás vizsgálata adta. A mérések helyét és eredményeit a 2. ábrán foglaljuk össze.

A hőmérséklet mérések eredményeiből megállapítható, hogy a bucakemencében uralkodó hőmérséklet viszonylag állandó, ami kedvez a kemence egyenletes működésének. Megfigyelhető továbbá, hogy a medence hőmérséklete elegendően nagy ahhoz (kb. 1200–1300 °C), hogy az olvadt állapotú salak viszkozitását, így könnyen lecsapolható legyen.

A gázösszetétel-mérés eredményeiből látható, hogy a bucakemence atmoszférája redukáló és viszonylag állandó összetételű.

4. Kohómodell kísérletek

A kohászat során zajló metallurgiai folyamatok megismerése céljából a bucakemence aknájában végbemenő folyamatok modellezésére laboratóriumi körülmények között is sor került. A modellkísérletek során faszén és gyevasérc keverékét ellenátlás-fűtésű kemencében, zárt vastégelyben



■ 3. ábra. A kohómodell kísérletek során kapott, részben dezoxidált gyevasérc darabok egyikének metallográfiai csiszolata (balra) és a „kis vasbuca” metallográfiai csiszolata (jobbra). N = 200x

hevítettük, ill. a cementáláshoz hasonlóan hőn tartottuk. A kísérlet hőmérséklet-idő viszonyait a hőmérsékletmérések eredményei és az elegyoszlop süllyedési sebessége alapján határoztuk meg.

A gyevasércnek a toroktól az akna közepéig tartó süllyedése modellezhető a keveréknek 40 perc alatt 500 °C-ról 900 °C-ra való hevítésével. A kísérlet végén kapott gyevasérc-darabokat metallográfiai vizsgálatnak alávetve megállapítható volt, hogy a mintákban nagy mennyiségben színült ki vas, miközben az érc meddő tartalma nem olvadt össze salakká. A gyevasérc porózus szerkezetéből következő nagy fajlagos felülete tehát gyors, szilárd fázisú redukciót tett lehetővé. A metallográfiai csiszolatot a 3. ábra bal oldali képén mutatjuk be.

Az akna alsó részén lezajló folyamatok az előbbi kísérlet eredményeként kapott, részben dezoxidált gyevasércek fél óráss, 1100 °C-os hőntartásával modellezhetők. A lezárt vastégelybe kis mennyiségű faszenet helyeztünk a redukáló atmoszféra biztosítása céljából. A kísérlet eredménye „kis vasbuca” lett: a meddő anyagok és a wüstit olvadt salakot képeztek, így a korábban kiszínült apró vasszemcsék közel kerültek egymáshoz, és diffúziós hegedéssel összehegedtek. A „kis vasbuca” metallográfiai csiszolatát a 3. ábra jobb oldalán mutatjuk.

5. A bucaavaskohászat metallurgiája

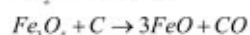
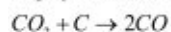
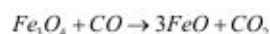
A próbakohósítások tapasztalatai, az elvégzett anyagvizsgálatok eredményei és a kohómodellek alapján nagy vonalakban az alábbiak szerint vázolható fel a bucaavaskohászat metallurgiája.

Az ércpörkölő gödörben a pörkölés so-

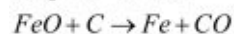
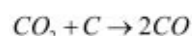
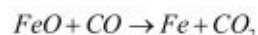
rán eltávozik a goethit hidrátvíztartalma, azaz hematittá alakul át. A pörkölés végén általában már megjelenik több-kevesebb magnetit fázis is. A bucakemence kb. 500 °C-os torkába adagolt pörkölt gyevasérc maradék hematittartalma indirekt redukcióval javarészt magnetitté redukálódik.

A tovább süllyedő gyevasérc, elérve az akna 800 °C-os felső részét, indirekt és a CO közvetítésével direkt redukcióval wüstitté, majd színvassá redukálódik. A reakciófelület a gyevasérc és a bucakemence atmoszférájának határfelülete. Az indirekt redukció során keletkező CO₂ az adott 800 °C-os hőmérsékleten már javarészt a karbonnal reagálva CO-dá bomlik a Boudouard-reakció szerint [3].

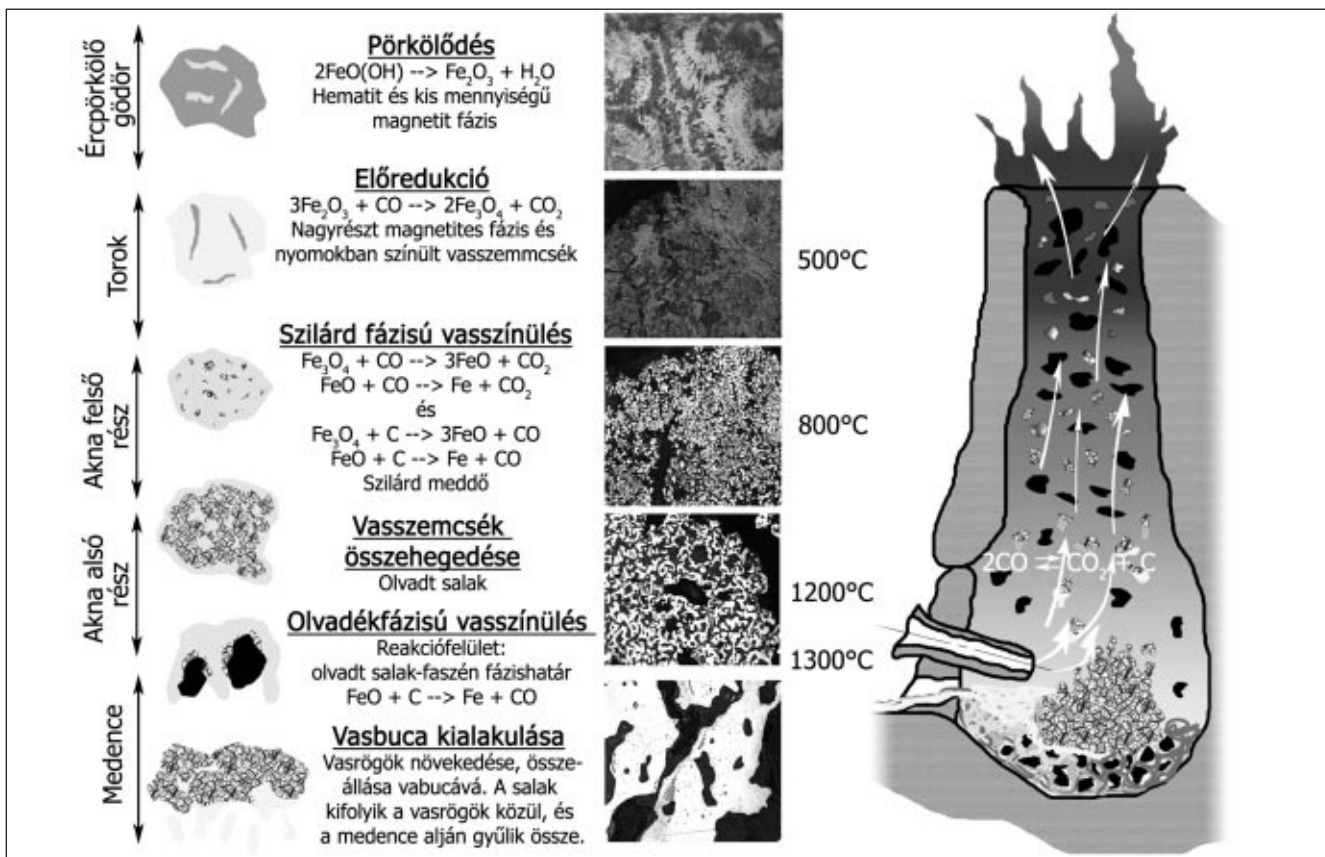
A bruttó reakció a direkt redukció:



és



Amikor a gyevasérc tovább süllyed az akna 1000–1200 °C-os alsó részébe, az eddig szilárd meddő a wüstittel salakká olvad össze. Az olvadt salakban egymáshoz közel kerülnek és összehegednek a korábban színült vasszemcsék, így nagyobb vasrögök alakulnak ki. A vasrögök összehegedésével jön létre a vasbuca a medencében. Az itt uralkodó 1200–1300 °C-os hőmérsékleten a salak viszkozitása lecsökken, és elválva a vascától lecsepeg a medence aljára. A medencét az olvadt salak egy idő után feltölti, ekkor le kell csapolni azt, mielőtt még a fúvóka szintjét elérné.



■ 4. ábra. A bucavaskohászat metallurgiája

A salak jelenléte azonban kedvezően is hat, ugyanis a vasbucát borító salakfilm megakadályozza annak visszaoxidálódását a fúvóka előtti, feltételezhetően oxidáló atmoszférán, ill. a vasbuca későbbi kovácsolása és kovácshegesztése során lehetővé teszi a felületek egymáshoz való tűzihedését.

A vasbucát alkotó vas feltételezhetően javarészt a torokban színül ki szilárd fázisú reakcióval. Azonban lehetséges egy másodlagos vasszínülési folyamat is. A híg folyós olvadt salak wüstittartalmából direkt redukcióval is színülhet ki vas, amikor az átcspege a faszéndarabok között. A reakciófelület ebben az esetben jóval kisebb, mint a szilárd fázisú reakciók esetén volt, ezért feltételezhetően ezen a módon nem színül ki jelentős mennyiség. A folyamatnak a vasbuca kialakulásában játszott szerepét megállapítandó, laboratóriumi körülmények között kellene modellkísérleteket végezni. Az elmondottakat a 4. ábrán foglaljuk össze.

6. Összefoglalás

A gyevasércmintákon elvégzett vegy-

elemzések és a vasbuca-darabokon végrehajtott metallográfiai és vegyelemzési vizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy a gyakran nagy foszfortartalmú gyevasércekből a vasbucákba kerülő jelentős mennyiségű foszfor hidegen ridegséget, rosszabb esetben melegtörékenységet, a buca kovácsolásának lehetlenségét okozza. Kérdés, hogy ez a probléma milyen mértékben jelentkezett az őskohászok esetében?

A próbakohásítások tapasztalatai, az elvégzett anyagvizsgálatok eredményei és a kohómodellek alapján nagy vonalakban felvázolható a bucavaskohászat metallurgiai folyamatai. Eszerint a torokban és az akna felső részében a szilárd gyevasérc és a bucakemence atmoszférájának határfelületén egyrészt indirekt, másrészt a CO közvetítéssel direkt redukció megy végbe. Az ennek eredményeként kiszínülő vasszemcsék az akna alsó részén és a medencében kialakuló olvadt salakban összehegednek, így építve fel fokozatosan a vasbucát.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet illeti dr. Gömöri Jánost, dr. Török

Bélát, dr. Bán Krisztiánt, dr. Fehér András, dr. Költő Lászlót, Gallina Zsoltot és Bartha Lászlót konzulensi munkájukért; Sajó Istvánt és Portkó Mihályt az anyagvizsgálatokban nyújtott segítségükért; Győri Imrét a hőmérsékletmérésekben; Baranyi Viktor Zsoltot a gázösszetétel mérésekben nyújtott támogatásukért.

Irodalom

- [1] Thiele Á. – Bán K.: A bucavaskohászat kora középkori technológiája a megvalósíthatóság tükrében, BKL Kohászat, 2010/2.
- [2] Török B.: Chemical and Metallographic Analysis of Iron Ores and Slags Found in Medieval Bloomery Sites and Obtained by Smelting Experiments. Archaeometallurgy of Iron in the Carpathians Region. Seminar Herl'any, 1994. Studijné Zvesti Archeologického Ústavu Slovenskej Akadémie Vied, Nitra, 1995.
- [3] Farkas O.: Nyersvasmetallurgia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1989.