



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Közlekedésmérnöki Kar
Járműgyártás és -javítás Tanszék

A földtől a vastárgyig – a vasbucakohászat kora középkori technológiája

TDK dolgozat

Készítette: Thiele Ádám, Közlekedésmérnöki kar,
gépészmérnöki szak (5 éves képzés)
Konzulens: dr. Bán Krisztián egyetemi adjunktus

2010. november

Tartalomjegyzék

| | |
|--|----|
| 1. Bevezetés és célkitűzések | 3 |
| 2. Történeti áttekintés | 4 |
| 3. Kísérleti régészet, gyakorlati alapok | 7 |
| 3.1. Gyepvasércbányászat, gyepvasérclelőhelyek | 7 |
| 3.2. Kohászat | 8 |
| 3.2.1. Gyepvasérc előkészítés | 9 |
| 3.2.2. Faszénégetés | 10 |
| 3.2.3. Bucavaskohászat | 10 |
| 3.3. A vasbuca átkovácsolása | 12 |
| 4. Elvégzett vizsgálatok és mérések | 16 |
| 4.1. Gyepvasérc minták összetétel-vizsgálata | 16 |
| 4.2. Salakképzőminták fázisösszetétel-vizsgálata | 22 |
| 4.3. Salakminták vizsgálata | 23 |
| 4.4. Hőmérsékletmérések | 27 |
| 4.5. Gázösszetétel-mérés | 29 |
| 4.6. Vasbucák, vastárgyak vizsgálata | 30 |
| 5. A bucakohászat metallurgiája | 35 |
| 5.1. Kohómodell-kísérletek | 35 |
| 5.2. A bucakohó metallurgiája | 38 |
| 5.3. A technológiai paraméterek hatása a metallurgiai folyamatokra | 45 |
| 5.4. Salakképzés | 48 |
| 6. Következtetések, célkitűzések | 53 |
| 7. Köszönetnyilvánítás | 55 |
| 8. Irodalomjegyzék | 56 |

1. Bevezetés és célkitűzések

Az ember már több ezer éve ismeri a vasat, de egészen a kora újkorban elterjedő kétlépcsős, indirekt vasgyártásig (amikor a vasat a nyersvasgyártás után következő acélgyártási folyamatból nyerték) egylépcsős, direkt vasgyártással jutott hozzá. Ez az ősi technológia napjainkra szinte teljesen feledésbe merült, eredeti formájában már csak a természeti népeknél él tovább.

A dolgozat bemutatja, hogy honfoglaló elődeink a kora középkorban primitív vaskohászati eljárással hogyan voltak képesek megfelelő mennyiségű és minőségű vasanyag előállítására. A munka nem csupán a technológiát ismerteti, hanem betekintést enged a kora középkori magyar vasipar egy termelő egységének felelevenítésébe, a gyakorlati megvalósításba: a vasércbányásztól kezdve a vasbucakohászatot keresztül a kapott vasbuca megmunkálásáig. A módszerek elsajátítása céljából kísérleti régészeti eszközök felhasználásával a közelmúltban több mint húsz ún. próbakohászat elvégzésére került sor, amelyek során – ellentétben az eddigi magyarországi kísérletekkel – teljes korhűség mellett sikerült nagy tömegű, jól kovácsolható vasbucákat előállítani. A próbakohászatok alatt elvégzett mérések, illetve az őket követő vizsgálatok eredményei alapján a dolgozat kísérletet tesz a bucakohóban lezajló lehetséges metallurgiai folyamatok felderítésére és értelmezésére a korszerű anyagtudomány és anyagvizsgálat segítségével.

Mivel a technikai társadalom alapja a vas, a korai direkt vasgyártás archeometallurgiai kutatása kiemelkedő technikatörténeti jelentőséggel bír. Ezt felismerve számos nyugati országban már évtizedek óta mérnökök és régészek együttes munkával igyekeznek feltárni a technológia részleteit. A dolgozat legfontosabb célja ezért az, hogy a földtől a vastárgy elkészüléséig tartó folyamatokat részleteiben is bemutassa, ezzel bővítse a téma egyébként nagyon szűk magyar szakirodalmát.

Célkitűzések:

1. A kora középkori magyar vasipar egy olyan termelő egységének életre keltése a kísérleti régészet eszközeivel, amely nagyméretű, kovácsolható vasbucákat állít elő megismételhető módon;
2. A bucakohászat technológiai paramétereinek értékelhető mérése;
3. A bucakohó betétanyagainak (gyepvasérc, salakképzők, faszén), melléktermékének (salak), és termékének (vasbuca) vizsgálata;
4. A bucavaskohászat során végmenő folyamatok értelmezése az összegyűjtött gyakorlati tapasztalatok, az elvégzett mérések, és anyagvizsgálatok, valamint az archeometallurgia és a korszerű anyagtudomány segítségével;
5. A kapott eredmények értelmezése, visszacsatolása a gyakorlati megvalósításba, ezzel még eredményesebbé téve a kísérleti régészeti munkát.

2. Történeti áttekintés

Az ember mintegy hatezer éve használja a vasat¹. Az első vastárgyak alapanyagát azonban nem kohászati eljárással, hanem meteorvasból nyerték. A vasmeteorok vegyi összetételére jellemző, hogy nikkeltartalmuk akár 20% is lehet, egyéb ötvözőket viszont csak kis mennyiségben tartalmaznak. Ennek köszönhetően a vasmeteorok nagyon jól kovácsolhatóak, jól kovácstűzi-hegeszthetőek voltak és a korrózióknak is jobban ellenálltak, mint a későbbi korok kis karbontartalmú szénacélból készült vastárgyai.

A vasipar számára történetének legnagyobb előrelépését a vasnak érceiből, kohászati úton történő előállítását jelentette. Kezdetben az „égi vasat” „földi vassal” összekovácsolva hozták létre vastárgyakat.² A vaskohászat az időszámítás előtti évezredekben ún. olvasztógödörökben folyt. Az olvasztógödör a talajszintbe mélyített, egy-két méter átmérőjű, tányérszerű gödör volt, amelybe faszén és vasérc meghatározott arányú keverékét helyezték. Tűzét többnyire természetes légáram szította.³ Intenzívebb levegőbefúvás és nagyobb hőmérséklet elérése volt lehetséges az ún. olvasztópáholyokban. Ezek domboldalba ásott mélyedések voltak, amelyeket faszénnel és érccel töltöttek fel, majd az elegyoszlopot vékony agyagréteggel borították be. Az agyagréteget alul és felül lyuksorral látták el, alul a levegő jutott be, felül az égéstermékek távozhattak. A tüzet szító légáram az olvasztópáholy esetén is legtöbbször természetes lehetett. A kezdetleges kohászati technológia során a kis hőmérséklet mellett a vas mindvégig szilárd állapotban maradt. Feltehetően mindössze kisebb vasrögöket kaptak, amelyekből kovácstűzi-hegesztéssel állíthattak elő tömbi vasat nagyobb vastárgyak számára.

A vizsgálatunk tárgyát képező kora középkori vasgyártás a bucakohókat az ókortól örökölte.⁴ A fejlett ókori vaskohászati technológia akár már 10kg-os vasbucákat is produkált. Magyarország területén számos nagyméretű, római kori vasbucát találtak meg régészeti feltárások során.⁵ A római birodalom felbomlása után vasiparának termelékenységére is jelentősen visszaesett, a felhalmozott szaktudás nagyobb része odaveszett.

A népvándolás kori vasgyártás produktumai ismét csekélyebb tömegű, mindössze néhány kg-os vasbucák voltak. A 9-13. századi magyar vasipar termelőegységei a kohótelepek voltak, amelyeken a közelben található gypvasérclelőhelyek vasércére és az erdők faanyagára támaszkodva az őskohászok több bucakohóban állították elő a 2-3kg-os vasbucákat. A kohótelepeken különböző, a vaskohászati technológiához szorosan kapcsolódó építmények voltak megtalálhatók: faszénégető boksák, gypvasércpörkölő gödrök, bucakohók, újraizzító tűzhelyek, stb. Az őskohászok által előállított vasbucák tömörített állapotban kerültek ki a kohótelepektől, ezek további megmunkálását már a kovácsok végezték el. Tehát a kohász- és a kovácsmesterség a kora középkorra egészen szétvált.

Maguk a bucakohók kis belső térfogatú, aknás kemencék voltak, melyekbe az ércet és a faszénét váltakozó rétegekben (de faszénnel keverve) halmozzák fel, bennük a tüzet izomerővel működtetett fűjtatókkal szították. A munka szakaszos üzemben folyt, az 5-8 órás fűjtás után a kohó mellfalazatának megbontásával húzták ki az izzó, szilárd halmazállapotú vasbucát, amit ezután kovácsolással szabadítottak meg a salak nagyobb részétől. A bucakemence helyreállítását minden újabb kohászat előtt el kellett végezni. A bucakohók szabadon állók és részlegesen vagy teljesen a földbe süllyesztettek is lehettek. A földbe süllyesztett bucakohókat műhelygödrök oldalfalában alakították ki. A műhelygödrök néhány

¹ Gömöri János: Az Avar kori és Árpád-kori vaskohászat régészeti emlékei Pannóniában, Sopron, 2000, Kiadja a Soproni Múzeum Régészeti Gyűjteménye és az MTA VEAB Iparrégészeti és Archeometriai Munkabizottsága

² Thiele Ádám: Az ősi vasiparhoz kapcsolódó hiedelmek, Vallás és ember tantárgy féléves dolgozata, 2009.

³ Heckenast-Nováki-Vastagh-Zoltay: A magyarországi vaskohászat története a korai középkorban (A honfoglalástól a XIII. század közepéig), Akadémia Kiadó, Bp. 1968.

⁴ Kerpely Antal: Adatok a vas történetéhez Magyarországon, Bp. 1898.

⁵ Ilyen 10-12kg-os vasbucák láthatók például a Miskolci Kohászati Múzeum kiállításán.

méter oldalhosszúságú, szögletes 50-80cm mély, meredek oldalfalú gödrök voltak. Feltételezhetően az olvasztópáholyok közvetlen leszármazottjai a magyarországi ún. imolai és fajszi típusú kohók.⁶ Ezek néha tucatszám voltak a műhelygödrök oldalfalába bemélyítve.

A középkor folyamán a kis – kb. 1 méter magasságú – bucakohók méreteit a termelékenység javítása céljából növelni kezdték. Az igazi előrelépést, minőségi változást a vízikerekek vasgyártásban történő alkalmazása indította el. A vasipar volt az egyik legfontosabb európai ipar, amelyet a vízikerek és a bütyköstengely segítségével részben gépesítettek.⁷ Az izomerő helyett immáron vízikerekkel hajtották meg a kohók tüzeinek szítására szolgáló fűjtatókat. A kohók méretei így még tovább nőhettek, a medence átmérője és a kohó magassága is nagyobb lett – kezdetben 3-4 méteres. A kohászat alatt a vasbuca továbbra is szilárd állapotban növekedett, de már jóval nagyobb, több 10kg-os tömegűre. Megjelentek a vashámorok, amelyekben bütyköstengelyek mozgatta farkaskalapácsokkal, képlékeny melegalakítással előbb előgyártmányt, majd késztermékké dolgozták fel a bucakohókból kikerülő nagyméretű vasbucákat. A vasipar ilyen formán egészen a 18. századig működött Magyarországon.⁸

Nyugat-Európában a középkor végén, Magyarországon az újkor elején jelentek meg az első nagyolvasztók, ezzel az eddigi direkt vasgyártásról – amikor az ércből egy lépésben állították elő az acélt – áttértek az indirekt, kétlépcsős vasgyártásra. A korábban elérhető kisebb hőmérséklettel szemben, amelyen a vasbuca a kohászat során végig szilárd halmazállapotú maradt, immár a vas olvadáspontját meghaladták. A megnövekedett karbonoldó-képesség következtében nyersvas keletkezett, amit a kohóból időnként kicsapoltak. A munka folyamatos volt, addig lehetett a torkon át a faszenet és az ércet utánpótolni, a folyékony salakot és nyersvasat pedig csapolni, amíg a kohó falazata tönkre nem ment.⁹

Kezdetben készeléssel készítettek kovácsolható vasat, acélt. Ennek során a nyersvasat frisselő tűzhelyen újból megolvasztották, fűjtató szél hatásának tették ki, így kiégetve belőle a karbont. Esetenként apró vasércrögöket is hozzákevertek. A készelést kavarásos eljárás követte. A nyersvasat olvadt állapotban egy hosszú vasrúddal kavarták, így az olvadt nyersvas oxigénnel való érintkezése nagyobb felületen történhetett meg, ezért a karbontartalom fokozatosan csökkenhetett. A megfelelő karbontartalmat elérve a vas a kavarással használt vasrúdon kezdett el kikristályosodni.

A technikai fejlődés utolsó fokai a kokosztüzelés megjelenése, a közismert Bessemer, Siemens-Martin és Thomas-eljárás.

Az egyik legújabb alternatív vaskohászati eljárás a vasszivacs gyártás, amelynek technológiai alapjai a bucavaskohászat nyugszanak. A vasszivacs készítésekor redukív, szénmonoxidos atmoszférában, mindössze 700–1100°C közötti hőmérsékleten dolgoznak. Ilyenkor a keletkezett vas nem olvad meg, hanem szivacsos marad, kevés karbont és más ötvözőt tartalmaz.

A fentiek alapján látható, hogy a bucakohászati technológia meghatározó jelentőségű, és a történelemben igen hosszan jelenlévő vasipari eljárás volt. Ma a természeti népeknél még mindig megfigyelhető vaskohászati technológia a bucavasgyártás. Az általuk végzett munka nagyon hasznos forrása lehet a kísérleti régészeti céllal végzett próbakohászatoknak is.

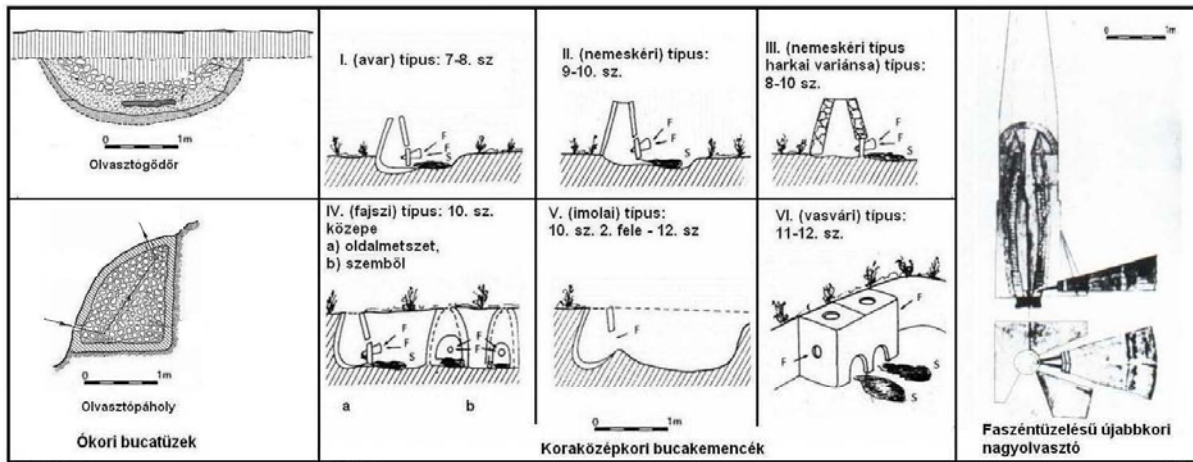
⁶ Heckenast-Nováki-Vastagh-Zoltay: A magyarországi vaskohászat története a korai középkorban (A honfoglalástól a XIII. század közepéig), Akadémia Kiadó, Bp. 1968.

⁷ Terry S. Reynolds: Az ipari forradalom középkori gyökerei, Tudomány 1985/2.

⁸ Török Béla: A Magyar Királyság vaskohászata a Rákóczi-szabadságharc előestélyén és idején, Egyetemi oktatási segédanyag, ME, 2002.

⁹ A nyersvas a kora középkori bucavaskohászati technológia mellett is létrejöhetett alkalmasszerűen, ezt nevezték „disznóvasnak” (pigiron). Keletkezését kerülni kellett, hiszen ez kovácsolással nem munkálható meg. Mivel a lehetséges feldolgozási módja, a vasöntés még ismeretlen volt, ezért vagy ércel keverték és újból kohósították, vagy pedig egyszerűen eldobták.

Az 1. ábrán^{10,11,12,13} az elmondottak táblázatos összefoglalása, és a bemutatott kohótípusok láthatók.



| Korszak | Őskor | Ókor | Középkor | Újabb-kor | Újkor |
|---------------------------------------|-----------|-------------------|----------|--------------|---|
| Tüzelőanyag | | Faszén | | | Kőszén, koks |
| Erőforrás | | Izomerő | | Vizikerék | Hőenergia |
| Kohósítás eszköze | | Bucakemence | | Nagyolvasztó | |
| Kovácsolható vas előállításának módja | Meteorvas | Direkt vasgyártás | | frissítés | Indirekt vasgyártás kavarás folytácél |

1. ábra: Történelmi vaskohászati technológiák és kohók.

¹⁰ Gömöri János: Az Avar kori és Árpád-kori vaskohászat régészeti emlékei Pannóniában, Sopron, 2000, Kiadja a Soproni Múzeum Régészeti Gyűjteménye és az MTA VEAB Iparrégészeti és Archeometriai Munkabizottsága

¹¹ Heckenast-Nováki-Vastagh-Zoltay: A magyarországi vaskohászat története a korai középkorban (A honfoglalástól a XIII. század közepéig), Akadémia Kiadó, Bp. 1968.

¹² Heckenast Gusztáv: A Magyarországi vaskohászat története a feudalizmus korában, Akadémia Kiadó, Bp. 1991.

¹³ Johannsen O.: Geschichte des Eisens, Düsseldorf, 1953.

3. Kísérleti régészet, gyakorlati alapok

Ez a fejezet betekintést enged a vas kora középkori vasbucakohászati technológiával történő előállításának gyakorlati lépéseibe. A fizikai, kémiai, metallurgiai folyamatokat itt nem tárgyalom, mindössze az elvégzett kísérleteket kerülnek bemutatásra és a belőlük levonható gyakorlati tapasztalatokat összegzem. A TDK dolgozathoz tartozó DVD mellékleten egy 18 perces ismeretterjesztő film található¹⁴, amelynek megtekintése elősegíti a gyakorlati lépések jobb megfigyelését, részletesebb megismerését.

A vasipar három fő ága elevenedik fel:

- gyevasércbányászat;
- kohászat és a hozzá szorosan kapcsolódó tevékenységek (faszénégetés, gyevasércpörkölés, stb.);
- kovácsolás – a vasbuca megmunkálása.

A magyarországi kora középkori vasipar rekonstruálása kísérleti régészeti eszközökkel történik. A munka során egyrészt a régészeti feltárások leletanyagára lehet támaszkodni: Magyarország területén az elmúlt évtizedek során több száz kohótelepet tártak fel, többségüket Dr. Gömöri János régész vezetésével. Számos, a kora középkori vasiparral régész-történész oldalról foglalkozó szakirodalom született, illetve néhány múzeum kiállítási tárgyai között megjelentek a vasbucák, bucasalakok, kiemelt bucakohók. Másodrészt a műszaki tudományok nyújtotta ismeretek felhasználása a sokszor hiányosan, leromlott állapotban előkerülő vasipari objektumok működésének megértését, és azok életre keltését jelentősen megkönnyíti.¹⁵ Harmadrészt az elmúlt két évben több mint húsz próbakohászatot végeztem, az így összegyűjtött gyakorlati tapasztalatok szintén nagy segítséget jelentenek.

3.1. Gyevasércbányászat, gyevasérclelőhelyek

A gyevasérc¹⁶ olyan felszíni vagy felszínközeli vasérc, amelyek egyszerű kitermelésük miatt a bucakohók betétanyagául szolgálhattak az Árpád-kor folyamán. A gyevasérc megjelenése és lelőhelye szerint lehet: tóérc, mocsárérc, babérc, borsóérc, stb. Gyevasérceket Magyarország területén sokfelé találhatunk, ezek kohósíthatósága azonban nagyon eltérő. Nem minden lelőhely ércének van elegendően nagy vastartalma, illetve az

¹⁴ Az Országos Műszaki Múzeum Kohászati Múzeuma 2010. augusztus 2-6 között a kora középkori vaskohászat felelevenítését és bemutatását célzó tábor rendezett 14-17 éves középiskolás diákok számára Újmassán a Fazola-kohó mellett. A rendezvény az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg az „Iskola a múzeumban” projekt (TÁMOP-3.2.8/08/B) keretei között. Az öt napos kísérleti régészeti tábor során készült el a DVD mellékleten található, a jövőben elsődlegesen múzeumpedagógiai felhasználásra szánt oktatófilm.

¹⁵ Gondoljunk például arra, hogy a bucakohó ideális geometriai kialakítását egyértelműen meg lehet határozni, ha megértjük a benne végbemenő metallurgiai folyamatokat. Meghatározható például a kohó szükséges magassága úgy, hogy a vasérc redukciója minél teljesebb legyen, ezáltal maximális vaskihozatalt érhetünk el.

¹⁶ A gyevasérc keletkezésére általában jellemző, nagy oldott vastartalmú vizekből (felszíni vízfolyások vagy talajvíz) ferrihidroxidok kicsapódásával alakulnak ki. A kicsapódást a redoxipotenciál változása idézi elő. A redoxipotenciál megváltozását több tényező változása okozhatja, így: levegőellátottság, pH, talajvizek esetén: a talaj szemcsemérete és nedvességtartalma.

Így például oldott vasban gazdag, földfelszín alatti vízfolyások felszínre kerülésekor a víz oxigéntartalma jelentősen megnő, ezért a redoxipotenciál növekedése miatt a vas kicsapódása következik be. Ez történt az egyik felkeresett gyevasérclelőhelyen is: a tófenék teljes „elvasasodását” okozta a mélyből feltörő oldott vastartalmú víz, amelyből a tó nagyobb redoxipotenciálú vizével keveredve ferrihidroxidok csapódtak ki.

Szerepet játszhatnak még a vasbaktériumok (pseudomonas) a vasérc keletkezésének szempontjából. Ezek a vas oxidációjából ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) nyernek energiát, anyagcseretermékeikből pedig limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) keletkezik. A ferrihidroxid lesüllyed a mocsarak fenekére, ott felhalmozódva legfeljebb 1m vastagságú, de nagy kiterjedésű ércelért képez. (Dr. Gruiz Katalin: Talajmikrobiológia előadása alapján)

ércben található meddő összetétele néha nem teszi lehetővé a kívánatos alacsony olvadáspontú salak keletkezését. Emellett a gyevasércek foszfortartalma néha túl nagy (mezőgazdasági területek közelében feltételezhetően a műtrágyázás hatására).

A jó minőségű gyevasérc tapasztalati úton felismerhető fizikai tulajdonságai:

- szín: a barna szín arra utal, hogy az érc limonitos, vasban gazdag, a töret színe jó minőségű gyevasérc esetén szintén rozsdabarna, esetleg világos barna. A töret színében megjelenő kékes árnyalat nagy foszfortartalomra utalhat, ezért az ilyen színű ércek gyűjtését kerülni kell;¹⁷
- állag: jó, ha az érc kézzel morzsolható állagú, a bucakohó redukáló atmoszférájában a porózus szerkezetű, nagy fajlagos felületű ércek redukálódnak gyorsabban.

Mégis, az érc kohósíthatósága a legegyszerűbben egy próbakohászat elvégzésével állapítható meg.

Az elmúlt két évben négy lelőhely gyevasércét próbáltam meg kohósítani, de ez idáig egyik lelőhely érce sem nevezhető a bucakohászati technológiára tökéletesen alkalmasnak. A terepbejárások során felfedezett négy gyevasérclelőhely közül a felsorolt szempontok mindegyikét legjobban a legkésőbb felfedezett Somogy megye délnyugati részén található petesalmi lelőhely gyevasércé elégti ki.¹⁸ A korábban felfedezett három gyevasérclelőhely közül kettő Debrecentől délre (Fancsika és a Kék-Kálló völgye), a harmadik Somogy megyében Somogyszob belterületén volt megtalálható.

3.2. Kohászat

Ahhoz, hogy az összegyűjtött gyevasércet kohósítani lehessen, bucakemencéket építettem. A kísérletek során használt fajszi típusú bucakohók számára műhelygödört kellett ásni. A műhelygödör oldalába beépített fajszi típusú kohó előnyei a szabadonálló bucakemencékkel szemben:

- a kohó teljes magasságában a fölbe van mélyítve, így a kohászat során fellépő hővesztés kicsi;
- egyszerűbb megépíteni;
- több kohászat folytatható le benne, mert a szabadon álló típusokkal szemben a falazat jóval tartósabb, könnyebben javítható.

Hátrány:

- meredek partfalra van szükség, amelybe beásható a kohó;
- hosszabb kiszáradási, előfűtési idő.

A műhelygödör számára megfelelő hely kiválasztása után megkezdődhet annak kiásása (ld. DVD melléklet). Az elkészült műhelygödör mélysége 50-80cm, négyszögletes alapterületű, oldalhossza a bele kerülő bucakohók számától függően néhány méteres. A műhelygödörnek a bucakohók előterébe eső részei mélyebbek, így a kohók medencéje mélyebbre kerülhet a gödör átlagos mélységénél. A bucakohók akár teljes magasságukban földbe ástottak is lehetnek. A műhelygödör egyik oldala bejáratként szolgál, ezzel az oldallal szemközi két sarokban és a többi három oldalban bucakohók alakíthatók ki.

A bucakohók építése során a műhelygödör oldalfalába mélyedést alakítottam ki, amelyet ezután agyag-homok keverékével¹⁹ kitapasztottam. Ennek az üregnek azután homlokfalat

¹⁷ Herрман-Josef Drexler szóbeli közlése a 7. Iron Smelting Symposium-on. A foszfortartalom a szín közötti pontos kapcsolatot még tisztázni kell, az összefüggés pusztán gyakorlati tapasztalat.

¹⁸ A petesalmi gyevasérclelőhely Dr. Fehér András kohómérnök útmutatása alapján került látókörbe. Az itt található halastó partoldalába számos bevájt Árpád-kori bucakohót tárt fel Dr. Költő László vegyész-mérnök-muzeológus, amelyekben feltehetően a tómederben található tóércet kohósították.

¹⁹ A bucakemence építéséhez használt agyag-homok keverék két fontos fizikai tulajdonsága a szemcseátmérő és a nedvességtartalom. A szemcseátmérő a nedvességtartalommal szorosan összefügg, ugyanis a szemcseméret meghatározza a szemcsék közötti pórusok méretét. Minél kisebbek ezek a pórusok, annál erősebben kötődik a

építettem úgy, hogy alul egy kb. 25cm átmérőjű nyílást hagytam a későbbi mellfalazat számára. A 2. ábrán²⁰ két elkészült és egy félig kész, homlokfallal még nem rendelkező fajszi-típusú bucakemence látható. A már elkészült kohók mellnyílása mellfallal van lezárva, a sarokban kialakított kohó mellfala már fűvókával és még nyitott salakcsapoló nyílással van ellátva.



2. ábra: Rekonstruált műhelygödör részlet.

Az elkészült bucakemencéket ki kell szárítani. A szárítás lassú fatüzeléssel általában 15-20órát vesz igénybe. Erős hőhatás a még teljesen ki nem száradt bucakemenét nem érheti, mert a gőzzé alakuló nedvességtartalom repedéseket okozhat a falazaton. A falazaton keletkező apró repedéseket utólagos betapasztással lehet kijavítani.

A kohó kiszárításával párhuzamosan el lehet készíteni a fűvókákat. A fűvókák a fűjtatóból kifújt levegő kohóba vezetését szolgálják, mivel a fűjtató vascsőre nem viseli el a fűvósíkban kialakuló nagy hőmérsékletet. A fűvókák anyaga rendszerint samott, mert az agyagfűvókák fűvósíkba lógó orra gyakran meglágyul. A fűvókák megformázása egy farúdon történik (ld. DVD melléklet).

3.2.1. Gyepvasérc előkészítés

A gyepvasérc lelőhelyen összegyűjtött érc mosása már általában a helyszínen megtörténhet. A vasércrögöket egy közeli vízfolyás vizében fonott vesszőkosárba helyezve, a kosarat

talaj nedvességtartalma a szemcsékhez. A finomszemcsés agyag sok vizet képes megkötni, a durvaszemcsés homok keveset. Az agyag-homok keverékből épített kemence a szárítás, majd kiegészítés során sorra veszi el kapilláris, fizikailag kötött, végül kémiai kötött víztartalmát. Ezt térfogatváltozás, apadás kíséri. A keverék nagy kezdeti víztartalma esetén a térfogatcsökkenés mértéke is nagy lesz, a kemence falazata megrepedezik. (Dr. Kovács Miklós: Talajmechanika előadása alapján)

Az agyag-homok keverék elkészítésekor arra kell törekedni, hogy a lehető legnagyobb legyen a keverékben a durva szemcsés, kevés vizet megkötő homok aránya, illetve minél kisebb legyen a keverék nedvességtartalma. A legjobb, ha a keverék éppen formázható állagú: földnedves és tömegének kb. 2/3-ad része homok.

²⁰ A Miskolci Kohászati Múzeum újmassai kísérleti régészeti diáktáborában 2010 nyarán rekonstruált műhelygödör. Dr. Gömöri János felvétele.

rázogatva lehet megszabadítani a rájuk rakódott meddő (sár, homok, iszap, növényi részek) jelentős részétől. A gyevasérc ezután, nedvességtartalmának eltávolítása céljából, a műhelygödör közelében kialakított ércpörkölő gödörbe kerül. Az ércpörkölő gödör kb. 20-30 cm mélységű, 1-1,5 m átmérőjű kerek gödör, amelybe tüzet rakva az égő fahasábokon és izzó parázsra kerülhet sor a gyevasérc megpörkölésére (ld. DVD melléklet).

A pörkölés során végbemenő kedvező folyamatok:

- eltávozik az érc fizikailag, majd kémiailag kötött (hidrátvíz) nedvességtartalma;
- a limonitos (barna) ércből hematitos (vörös) érc lesz, esetleg már magnetites (szürke) fázis is megjelenhet (előredukció), ez jelzi a művelet eredményességét;
- jóval porózusabbá válik a gyevasérc szerkezete, ez segíti a kohó torkában végbemenő indirekt redukciónak;
- az érc faszénnel keveredik össze, ez segíti a kohósítást;
- az érc fahamuval is összekeveredik, ez a salakképzést segíti;
- az érc-faszén elegy előmelegszik, így a kohó torkát nem hűtik a beadagolt betétanyagok.

3.2.2. Faszénégetés

A kohótelepek régészeti feltárásai során sokszor találtak meg faszénégető boksák sekély, tányér-szerű gödreit. A kohászat nagy mennyiségű faszénre igényelt, amit a kohótelepekhez közeli erdők fáiból fedeztek. Tapasztalataim szerint 100 kg fából 20-25 kg faszén égethető, kb. 30 óra alatt. A faszénégető boksában a fa száraz lepárlása történik, de a levegő oxigénjétől (legalábbis kezdetben) nem teljesen elzárva.²¹

A jó faszénkihozatal elérését a gyakorlati tapasztalatok és az elméleti háttérismeretek együttesen segítik. Mivel a boksában lezajló folyamatok (faanyag száradása, termikus bomlása, faszén elizzása) egymással párhuzamosan mennek végbe, azok földtakarással történő szabályozása nagy tapasztalatot igényel.

3.2.3. Bucavaskohászat

Az elmúlt két év során huszonhárom próbakohászatot végeztem. Az első tizenhárom során nem sikerült nagy méretű, jól kovácsolható vasbucát előállítani. A tizennegyedik próbakohászattól kezdve viszont a megfelelő minőségű petesalmi érccel folytatott kísérletek sikerre vezettek, sorra keletkeztek a 2-3 kilogrammos, jól kovácsolható vasbucák. Az

²¹ A faszénégetés során izzó parázsra szorosan egymás mellé helyezett fahasábokat rakunk úgy, hogy a rakás végül egy félgömböt formázzon. Már a boksa megrakása alatt elkezdődik a fahasábok égése, szenülése, ezért sietni kell, minél kevesebb faszén izzon el. A boksát avarral befedve elzárjuk a levegőtől, majd vékony földréteggel borítjuk be. Mivel a levegő kis mennyiségben képes bejutni a boksa belsejébe, a már meglévő faszén elizzása hőt termel, ez fedezi a fa nedvességének gőzzé alakulásának endoterm folyamatának hőigényét. A boksa ekkor fehér füstöt bocsát ki. Amikor a faanyag teljesen száraz, további hőközlés hatására megkezdődik a fa termikus bomlása (elgázosodása), amely mintegy 225°C-ig endoterm. A szükséges hőenergiát továbbra is a kis mennyiségben bejutó levegő hatására elizzó faszén biztosítja. 225°C felett a fa termikus bomlása exotermmé válik, ezután a faszén elizzása mellett ez az exoterm bomlási folyamat egyre nagyobb részben hozzájárul a még megmaradt faanyag nedvességének gőzzé alakulásának, illetve 225 °C alatt végbemenő termikus bomlásának hőigényéhez. Ilyenkor fokozatosan csökkenthető a beengedett levegő mennyisége. A faszén elizzása tehát a levegő beengedésének csökkenésével párhuzamosan lelassul, majd megáll, nincs további faszénvesztés. A termikus bomlás során nagy mennyiségű gyúlékony szénmonoxidból és szénhidrogénekből álló gázkeverék keletkezik, amely azonban nem gyullad meg, hanem eltávozik a boksa felületén. A boksa kék színű füstöt bocsát ki, ekkor éri el legnagyobb hőmérsékletét is, amely a földréteg alatt hozzávetőlegesen 400-450°C (saját hőmérsékletmérési eredmény). Amikor a berakott faanyag teljes mennyiségében lezajlott a termikus bomlás, és csupán a szilárd faszénváz maradt vissza, megszűnik a boksa füstölgése. A boksa lassan kihűl, és ki lehet bontani. (Dr. Kovács Zsolt: Faipari technológiák előadása alapján)

összegyűjtött tapasztalatok alapján immár felvázolhatóak az eredményes bucaavaskohászat főbb lépései:

a) A kohó előfűtése:

A bucakohók kiszáritása után azok előfűtése kezdődik meg. A kiszáritás alatt fát égetünk a bucakemencében, az előfűtés során azonban már faszenet. A két munkafázist az is megkülönbözteti, hogy az előbbi tüzet természetes huzat szítja, az utóbbit már kézi fűjtatás. Az előfűtés addig tart, amíg a távozó torokgázokat meg nem lehet gyújtani és stabilan égő torokláng nem jelenik meg. A torokláng a bucakohó atmoszférájának éghetőségére, nagy szénmonoxid-tartalmára, azaz annak redukáló képességére utal.

b) Első ércréteg terítése:

A stabil torokláng kialakulása után kezdődik meg a kohászat az első ércréteg beadagolásával. Közepes intenzitású fűjtatás mellett a süllyedő elegyoszlopot folyton után kell pótolni, felváltva egy-egy réteg ércpörkölő gödörből kikerülő gyevasércel és faszénnel. A betétanyagok tömegaránya kb. 1:1. A gyevasérc réteget a petesalmi gyevasérc kohósítása esetén kis mennyiségű salakképzővel (fahamu és homok keveréke) is meg kell hinteni.

c) Salakcsapolás:

Az első ércréteg terítésétől számított 2-3 óra elteltével (a kohó medencéjének mélységétől, geometriai kialakításától függően) a gyevasérc meddőtartalma és a salakképző összeolvadásából keletkező híg folyós salak feltölti a medencét. Elérve a fűvóka szintjét, jelzi a salakcsapolás szükségességét. Ekkor a fűvóka alatt 5-10 cm mélyen lyukat kell ütni a mellfalba, amelyen keresztül az olvadt salak kifolyhat. A lyukat a következő salakcsapolásig agyaggal vissza kell tapasztani. A salakcsapolást ezután hozzávetőlegesen félóránként el kell végezni. Ha ezt elmulasztjuk, az olvadt salak befolyik a fűvókába, és megdermed, majd a befűjt levegő áramlását lefojtja. Ez a medence lehűléséhez, és még több salak megdermedéséhez vezet.

d) Az elegyoszlop fűvósíkba süllyesztése:

Az első ércréteg terítésétől számított 3-4 óra elteltével a medencében növekvő vasbuca kitapintható például egy, a fűvókán keresztül bedugott vaspálcával. Az utolsó ércréteg terítése után meg kell várni, amíg az elegyoszlop a fűvósík magassága köré süllyed. Ekkor már csak vékony, izzó faszénréteg borítja a vasbucát. A fűjtatás intenzitását növelni kell, hogy a medence hőmérsékletét emelve minél több olvadt salakot ki lehessen csapolni, elválasztva azt a vasbucától.

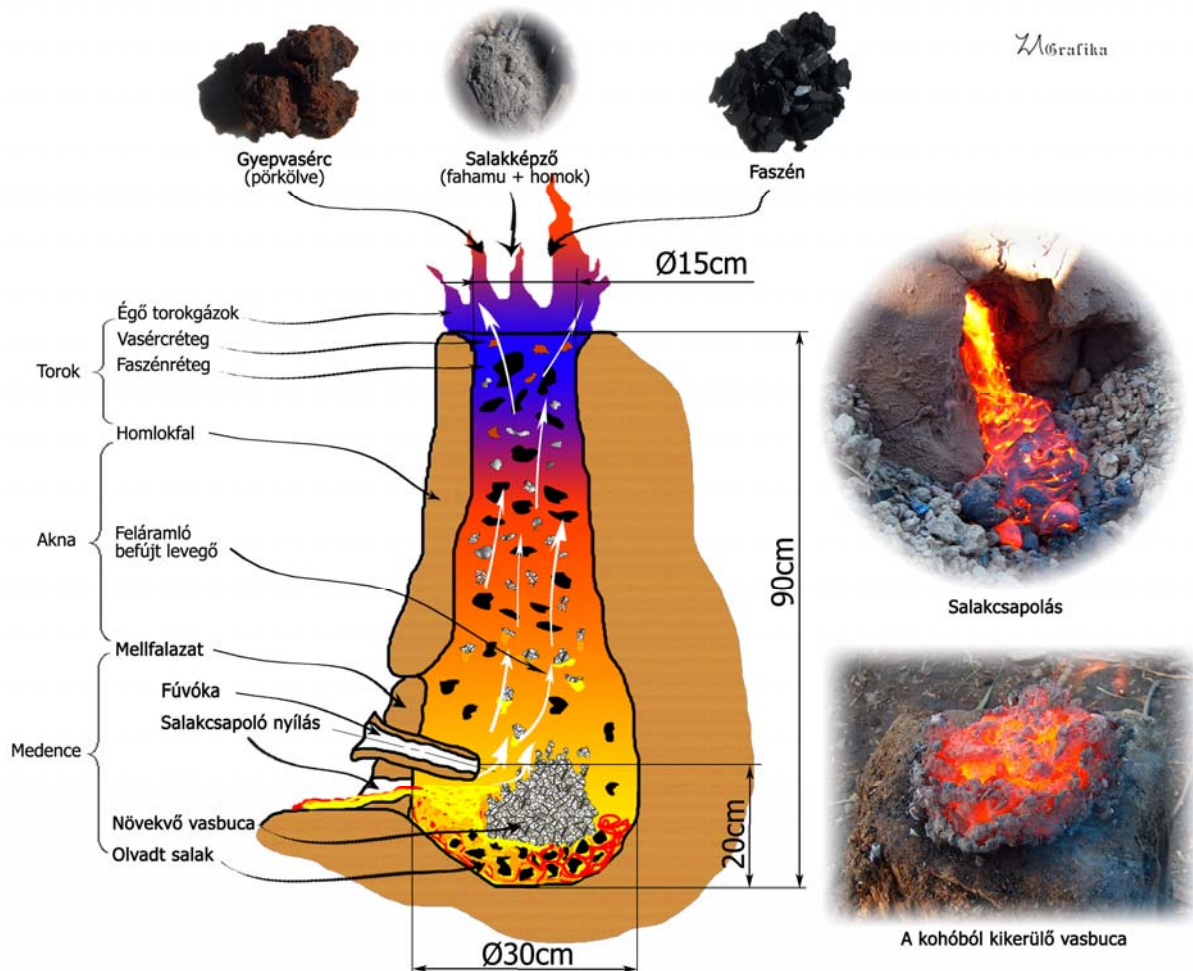
e) A vasbuca tömörítése:

A vasbuca tömörítését közvetlenül a kohóból való kihúzása előtt kell elvégezni. A vékony faszénréteg alatt nyugvó vasbucát a kohó torkán keresztül, farúddal megdöngöljük. Ekkor a gyengén összehegedt részeket a buca tömör magjához tűzihegesztjük.

f) A kohó kibontása és a vasbuca továbbtömörítése:

Az első ércréteg terítésétől számított 4-6 óra elteltével a mellfalazat megbontható a vasbuca kiemeléséhez. A buca rendkívül durvaszemcsés, köszönhetően a több órás, nagy hőmérsékletű hőntartásnak. A vasbucára tapadt szilárd salakkoronát (kemencesalak) le lehet verni, és megkezdődhet a vasbuca tömörítése. A farönkre helyezett, még izzó vasbuca tömörítését fakalapáccsal végezzük. A tömörítés után egy hozzávetőlegesen gömb alakú, kevés salakot tartalmazó, de még mindig szivacsos szerkezetű, 1-2 kg tömegű vascipót kapunk. Ennek további feldolgozása kovácsolással történik.

A próbakohászatok lefolytatására általában jellemző, hogy nem minden esetben sikerül eljutni az elegyoszlop lesüllyedéséig, és a vasbucát még a kohóban megtömöríteni. Salakkezelési problémák miatt előfordul, hogy a kohászatot meg kell szakítani, és a medence kihülése előtt ki kell húzni a még kicsi, erősen salakos, szivacsos szerkezetű vasbucát. Az elmondottakat illusztrálja a 3. ábra.



3. ábra: A bucakemence felépítése, betétanyagai, salakja és vasbucája.

Az elvégzett kísérletekről elmondható, hogy a petesalmi érccel végzett próbakohászatok mindegyike sikeres volt, 8-12 kg ércet kohósítva, próbakohászatonként 20-25 kg faszén felhasználása mellett, 1-1,2 kg tömegű tiszta vasat sikerült kinyerni, amely kiválóan kovácsolható, de hidegen sokszor túlzottan rideg. A fanciesikai lelőhely ércéből előállított vasbuca nem volt kovácsolható, a melegalakítás során minden esetben darabokra törött. A somogyszobi lelőhely ércét felhasználva csak nagyon kis vaskihozatal volt elérhető, de a kapott vasrögök kovácsolhatók voltak. A Kék-Kálló völgyi érc kohósításra alkalmatlan, nem keletkezett belőle megmunkálható mennyiségű vas.

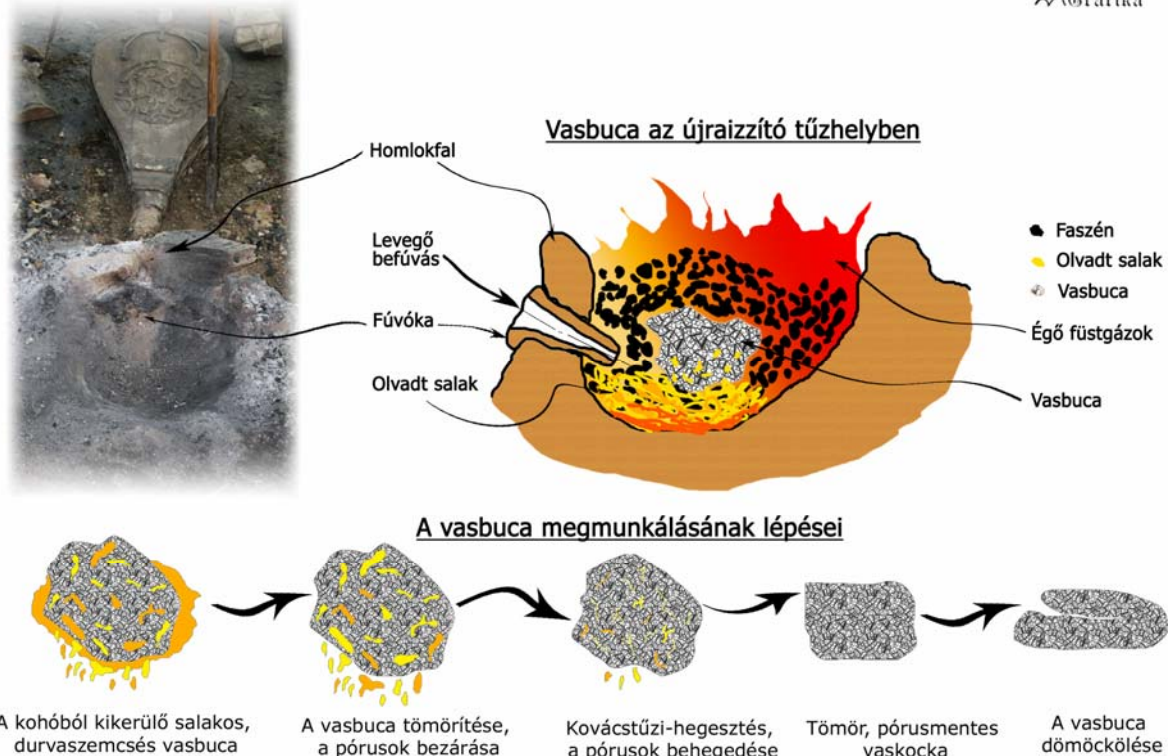
3.3. A vasbuca átkovácsolása

Az ismételt tömörítések és átkovácsolások érdekében a vasbuca újrahevítése az újraizzító tűzhelyben történik. Az újraizzító tűzhelyek nyomai megtalálhatók a kohótelepek körül. Ezek sekély gödröcskék, amelyekben az izzó faszénkupacot a tűzhely homlokfalán keresztül, oldalról bedugott fúvóka segítségével, kézi fújtatóval szitották. Az újraizzító tűzhelyből kikerülő vasbuca tovább tömöríthető farönkön fakalapáccsal, majd üllön vaskalapáccsal. A tömörítés és a kovácsolás két legfontosabb célja:

- a vasbuca salaktartalmának kikalapálása;
- szemcséfinomítás.

Rekonstruált újraizzító tűzhely

Magráfika



4. ábra: A vasbuca kovácsolása.

A tömörítés során a vasbuca pórusai bezáródnak, a bennük lévő salak nagy része kifröccsen, de a pórusok még nem hegednek be.²² A vasbuca kovácstűzi-hegesztése során történik meg a pórusokat borító salakfilm eltávozására. A távozó salak maga után fémtiszta felületeket hagy, amelyek a tűzhegesztési hőmérsékleten összehegednek. Ezután a vasbuca már egy vastömbként viselkedik, kovácsolása a mai kis széntartalmú szerkezeti acélokéhoz hasonlóan történik. A szemcseszerkezet megfinomítása céljából a tömör, pórusmentes vastömböt nagymértékű átkovácsolással munkáljuk meg – nagy alakváltozásra kell törekedni.

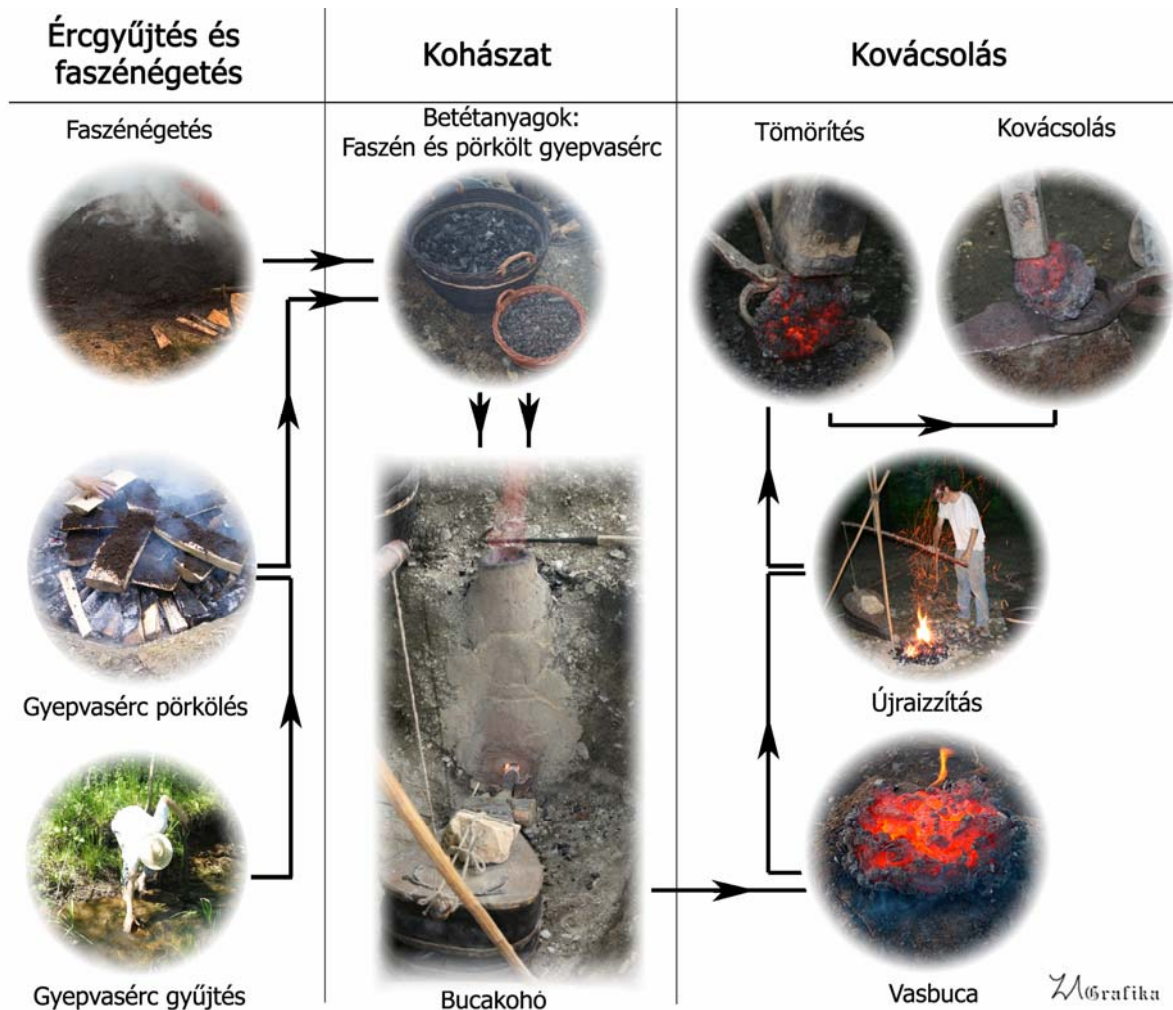
Néhány gyakorlati tapasztalat a durvaszemcsés, salakos vasbuca kovácsolásával kapcsolatban:

- A vasbuca kezdeti fakalapácsos tömörítésekor gyors, erős ütésekkel kell összepréselni a munkadarabot, a szemcseszerkezet finomodása már ekkor megkezdődik;
- Az újraizzítás során a szivacsos szerkezet miatt időt kell hagyni a hőkiegyenlítődésre;
- A tömörítés előtt nem szabad a még salakos vasbucát túlzottan nagy hőmérsékletre hevíteni, ugyanis a vasbuca fémes részeit sokszor csak a salak tartja össze. Amíg a fémes részek között a tömörítés közben nagy mennyiségű salak van, addig a vasbucáról nagyobb darabok is letörhetnek a fakalapács ütései alatt, ha a salak viszkozitása nagyon lecsökken;
- A tűzhegesztés során ügyelni kell arra, hogy a kis karbontartalom miatt már 1400°C alatt δ -Fe jelenik meg, ezért a vasbuca törékennyé válhat: szűk ablakban kell tartani a hőmérsékletet, 1300-1400°C között;

²² A tömörített vasbuca megfelel a kora középkori mûhelygödörök produktumának. Az ilyen állapotú vasbucát szállították kovácsfalvakba, ahol vastárgyakat kovácsoltak belőlük.

- A tűzhegesztéshez sokszor nem marad elegendő salak a vasbucában, gyakran kell folyósítószerrel gondoskodni (ez lehet: bórax, kvarchomok, kicsapolt folyósalak, fahamu + agyag, stb.);
- A tűzhegesztések után törekedni kell a minél nagyobb mértékű átkovácsolásra, a lehető legnagyobb alakváltoztatásra. Ekkor érhető el a szemcseszerkezet jelentős megfinomodása. A legnagyobb mértékű alakváltozás praktikusán a dömöckölés módszerével történhet.²³

Összefoglalva ez eddigieket, a vasgyártás folyamatábráját mutatja az 5. ábra.



5. ábra: A kora középkori vasgyártás folyamatábrája.

Az eredményes kísérletek során kapott, a megmunkálás különböző fokán álló vasbucákat mutat be a 6. ábra. Néhány vasbucát rúddá kovácsoltam (7. ábra), majd a rúdból eredeti, kora középkori vastárgyak replikáját próbáltam meg elkészíteni (8. ábra). A 7.a. ábrán látható rúd baloldali végén megfigyelhetők a hibás tűzhegesztés miatt elváló rétegek.

²³ A dömöckölés a mai damaszkolt pengéjű kések készítésénél bevett damaszkolási eljárás régi magyar megnevezése. Ennek során a munkadarabot úgy kovácsoljuk, hogy rúddá lenyújtjuk, majd U-alakban visszahajtjuk a rudat és önmagával tűzhegesztjük. A munkadarabot ismét lenyújtjuk, visszahajtjuk és tűzhegesztjük. A vasbuca esetén ezeket a lépéseket többször megismételve homogén szerkezetű, finomszemcsés acélhoz jutunk.



a



b

6. ábra: Vasbucák. – a) Szivacsos szerkezetű, tömörítetlen állapotú vasbucadarab, tömeg: 460gramm; b) Tömörített majd kocka alakúra kovácsolt vasbuca, tömeg: 760gramm.



a



b

7. ábra: Vasbucákból kovácsolt vasrudak. – a) Dömöckölt vasrúd, tömeg: 330gramm; b) Hegyes vasrúd, tömeg: 170gramm.



a



b

8. ábra: Vasbucákból kovácsolt vastárgyak. – a) Félkész fokos, tömeg: 480gramm; b) Hegyes vasrúd, tömeg: 20gramm.

4. Elvégzett vizsgálatok és mérések

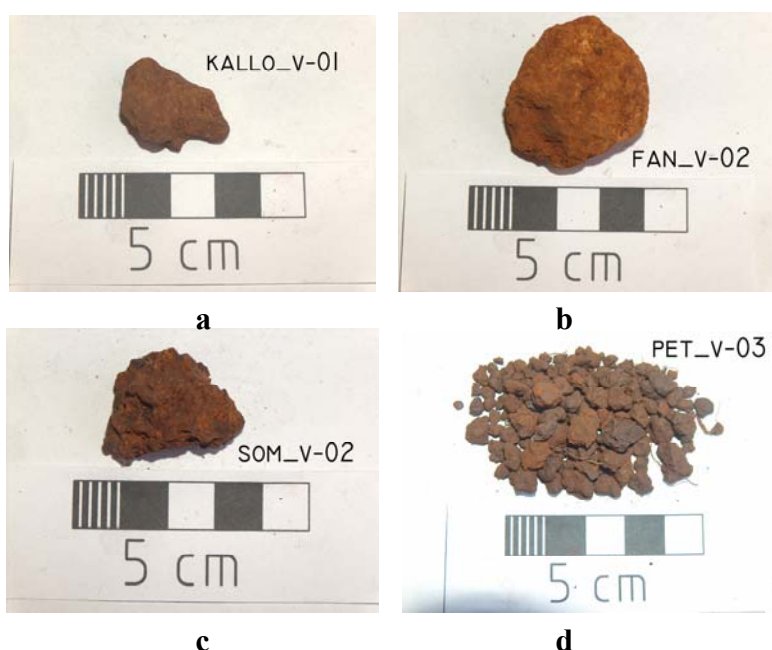
Az eddig elmondottakból tisztán látszik, hogy a munka egy érdekes interdiszciplináris területen folyik. Ezt archeometallurgiának nevezzük. Az archeometallurgia a történettudományok és a műszaki tudományok metszete, az iparrégészet egy Európa-szerte fellendülőben lévő ágazata. Ahhoz, hogy teljes egészében megértsük technikatörténetünk ezen jelentős szeletét, mérnökök és régészek közös munkájára van szükség.

A bucakohóban lezajló metallurgiai folyamatok megismerése érdekében a betétanyagok és salakminták fázis- és kémiai-összetétel vizsgálatát, illetve a bucakohó hőmérséklet- és atmoszféraösszetétel-méréseit kellett elvégezni.

4.1. Gyepvasérc minták összetétel-vizsgálata

A betétanyagok fázisösszetételének meghatározása röntgendiffrakciós vizsgálatokkal történt.²⁴ Ez a vizsgálati módszer a kristályos anyagok fázisainak arányát képes meghatározni. A röntgendiffrakció esetében a rácssíkokra beeső röntgensugarak visszaverődéskor egymással interferálnak. Ha teljesül, hogy a különböző síkokról visszavert röntgensugarak útkülönbsége pontosan a hullámhosszuk egész számú többszöröse, akkor a röntgensugarak erősítik egymást (a sík reflektál). Az útkülönbség változtatása érdekében a mintát forgatják, eközben mérik a visszavert sugárzás intenzitását. A minta forgatásával az egyes szöghelyzetekhez tartozó intenzitáscsúcsok kiadódnak (diffraktogram). Mivel minden fázisnak más-más rácsállandójú kristályrácsa van, a hozzájuk tartozó intenzitáscsúcsok szöghelyzete más-más lesz, ez alapján az egyes fázisok beazonosíthatóak és egymástól megkülönböztethetőek, illetve a reflektálás intenzitásából az arányuk is meghatározható az adott mintában.

Négy gyepvasérclelőhelyről begyűjtött gyepvasércmintán történt röntgendiffrakciós vizsgálat. Néhány, az adott lelőhelyre jellemző gyepvasércminta látható a következő ábrákon. A vizsgálatok eredményét foglalja össze az 1. táblázat.



9. ábra: A röntgendiffrakcióval vizsgált gyepvasércminták. – a) Kék-Kálló völgyéből származó gyepvasérc minta; b) Fancsikai lelőhelyről származó gyepvasérc minta; c) Somogyszobról származó gyepvasérc minta; d) Petesmalomról származó gyepvasérc minta.

²⁴ A röntgendiffrakciós vizsgálatokat a MTA Kémiai Kutatóközpontjának tudományos munkatársa, Sajó István végezte.

| Azonosító | Megjegyzés | Labor | Fázis összetétel (%) | | | | | | | | | Össz |
|------------|---|-------|---------------------------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-------|-------|
| | | | Quar | Calc | Goet | Hemma | Musc | Illi | MntA | ChmA | Albi | |
| kallo_v-01 | Kék-kálló-völgyéből származó barna színű gyeptvasércminta | KKKI | 30 | - | 60 | - | - | - | - | - | - | 90 |
| fan_v-01 | Fancsikáról származó kék színű gyeptvasércminta | KKKI | 40 | - | 30 | - | - | - | 10 | - | 20 | 100 |
| fan_v-02 | Fancsikáról származó barna színű gyeptvasércminta | KKKI | 6 | - | 75 | - | - | 5 | 10 | - | 4 | 100 |
| som_v-01 | Somogyszobról származó fehér színű gyeptvasércminta | KKKI | 10 | 70 | 10 | - | - | 5 | - | 5 | - | 100 |
| som_v-02 | Somogyszobról származó barna színű gyeptvasércminta | KKKI | 20 | 10 | 45 | - | 10 | - | - | 15 | - | 100 |
| som_v-03 | Somogyszobról származó barna színű gyeptvasércminta pörkölés után | KKKI | 28 | 8 | - | 40 | 7 | - | - | 20 | - | 100 |
| pet_v-03 | Petesmalomról származó barna színű gyeptvasércminta | KKKI | 3 | - | 90 | - | - | - | - | - | - | 93 |
| pet_v-04 | Petesmalomról származó barna színű gyeptvasércminta pörkölés után | KKKI | 5 | - | - | 90 | - | - | - | - | - | 95 |
| | | | Számított kémiai összetétel (%) | | | | | | | | | |
| | | | | SiO ₂ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CO ₂ | H ₂ O | ΣFe | Össz |
| kallo_v-01 | | | | 30,00 | - | - | 53,92 | - | - | 6,08 | 37,74 | 90,00 |
| fan_v-01 | | | | 59,73 | 0,35 | 0,37 | 26,96 | 6,36 | - | 3,97 | 18,87 | 97,74 |
| fan_v-02 | | | | 16,99 | 0,35 | 0,37 | 67,40 | 5,07 | - | 8,87 | 47,18 | 99,05 |
| som_v-01 | | | | 13,38 | 39,22 | 0,12 | 11,08 | 3,18 | 30,78 | 1,91 | 7,76 | 99,67 |
| som_v-02 | | | | 27,85 | 5,60 | 0,37 | 46,71 | 7,60 | 4,40 | 6,57 | 32,70 | 99,10 |
| som_v-03 | | | | 32,60 | 4,48 | 0,50 | 48,36 | 7,71 | 3,52 | 2,46 | 33,85 | 99,63 |
| pet_v-03 | | | | 3,00 | - | - | 80,88 | - | - | 9,12 | 56,62 | 93,00 |
| pet_v-04 | | | | 5,00 | - | - | 90,00 | - | - | - | 63,00 | 95,00 |

1. táblázat: Gyeptvasércminták fázisösszetétel-vizsgálata röntgendiffrakcióval.

A meghatározott fázisösszetételek²⁵ ismeretében kiszámítható a minták kémiai összetétele. Ez látható a táblázat alsó felén.

²⁵ A kimutatott kristályos fázisok teljes nevei és képletei a következők:

Quar – Kvarc (SiO₂); Calc – Kalcit (CaCO₃); Goet – Goethit (FeO(OH)); Hema – Hematit (Fe₂O₃); Musc – Muscovit (KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂); Illi – Illit ((K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂); MntA – Montmorillonit

A lelőhelyekről származó egy-egy gyepvasércmintán vegyelemzés elvégzésére is sor került. A vegyelemzések spektroszkópiai módszerrel történtek a Furol Analitika Kft. ózdi laborjában és a Dunaferri Spektrometriai Főosztályán. A spektroszkópia alapja, hogy a vizsgált minta atomjainak elektronjait valamilyen módon gerjesztett állapotba viszik, amelyek az alapállapotba való visszatérésük során detektálható elektromágneses sugárzást bocsátanak ki. Mivel minden elem atomjainak más az elektronszerkezete, a kibocsátott sugárzás alapján meghatározható a mintában előforduló elemek aránya. A Furol Analitika Kft.-nél induktív csatolású plazma spektrometriával (ICP) dolgoztak, ami azt jelenti, hogy a gerjesztést plazma végzi. A Dunaferri-nél röntgenfluoreszcens spektrometriával (XRF) vizsgálták a mintákat, a gerjesztést röntgensugárzással végezték.

A gyepvasércminták vegyelemzéseinek eredményét a 2. táblázat foglalja össze.

| Azonosító | Megjegyzés | Labor | Kémiai összetétel (%) | | | | | | | ΣFe | Összes |
|------------|--|------------------------------------|-----------------------|-------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|-------------------------------|-------|--------|
| | | | SiO ₂ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | MnO | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | | |
| kallo_v-02 | Kék-kálló-völgyéből származó barna színű gyepvasércminta | Ózd, Furol Analitika | 6,5 | 6,2 | 0,49 | 42,46 | 4,26 | 0,98 | n.a. | 29,72 | 60,89 |
| fan_v-03 | Fancsikáról származó barna színű gyepvasércminta | Ózd, Furol Analitika | 8 | 5,54 | 0,5 | 44,32 | 4,49 | 0,96 | n.a. | 31,02 | 63,81 |
| som_v-04 | Somogyszobról származó barna színű gyepvasércminta | Dunaferri Spektrometriai Főosztály | 14 | 10 | 0,87 | 61,4 | 3,57 | 3,32 | 3,29 | 42,98 | 96,45 |
| som_v-05 | Somogyszobról származó barna színű gyepvasércminta | Ózd, Furol Analitika | 7,3 | 17,3 | 0,87 | 39,03 | 8,18 | 0,72 | n.a. | 27,32 | 73,4 |
| som_v-06 | Somogyszobról származó barna színű gyepvasércminta pörkölés után | Ózd, Furol Analitika | 8,5 | 15,76 | 0,88 | 50,89 | 5,99 | 0,87 | n.a. | 35,62 | 82,89 |
| pet_v-01 | Petesmalomról származó barna színű gyepvasércminta | Dunaferri Spektrometriai Főosztály | 3,82 | 3,44 | 0,32 | 81 | 1,62 | 0,46 | 6,6 | 56,70 | 97,26 |
| pet_v-02 | Petesmalomról származó barna színű gyepvasércminta pörkölés után | Ózd, Furol Analitika | 12 | 2,87 | 0,23 | 50,18 | 6,7 | 0,06 | n.a. | 35,12 | 72,04 |

2. táblázat: Gyepvasércminták kémiai-összetételvizsgálata vegyelemzéssel.

A táblázatokból kitűnik, hogy egyazon lelőhelyről származó gyepvasércmintán több laborban, többféle összetétel-vizsgálat történt. Ilyen például a somogyszobi lelőhely barna színű érce. Ha összehasonlítjuk a som_v-02, som_v-04, som_v-05 minták vizsgálatánál kapott eredményeket, látható, hogy az alkotók arányában viszonylag nagy eltérés mutatkozik. Az eltérések tulajdoníthatók a különböző vizsgálati módszereknek, vagy az egyazon lelőhelyről származó minták eltérő összetételének.

$((\text{Ca},\text{Mg})_{0,6}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O})$; ChmA – Chamosit $(\text{Fe}_{1,7}\text{Mg}_{0,2}\text{Al}_{0,8}(\text{Si}_{1,2}\text{Al}_{0,8})\text{O}_5(\text{OH})_4)$; Albi – Albit $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$;

A röntgendiffrakciós és vegyelemzéses vizsgálatok eredményei alapján megállapításokat tehetünk az ércek kohósíthatóságára, bucakohászati technológiára való alkalmasságára vonatkozóan.²⁶ A következő szempontokat kell figyelembe venni:

- vastartalom: nagy vastartalom (nagy vasoxidtartalom), mert így jó vaskihozatalra számíthatunk;
- meddő összetétel: lehetőleg savanyú legyen az érc meddője, ami azt jelenti, hogy túlnyomó részben kvarcot (SiO_2) tartalmazzon, így a meddőből savanyú salak keletkezik, amelynek viszkozitása kis hőmérsékleten kisebb lesz, mint a bázikus salaké. Ugyanakkor a kvarctartalom túl nagy se legyen, különben a kohászat során keletkező fayalitos ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) salak sok vasat visz el, így csökken a vaskihozatal.

Ezek után minőségük, bucakohászatra való alkalmasságuk szerint rangsorolhatók a négy gyeppvasérclelőhely ércei.

Három lelőhely gyeppvasércének van megfelelően nagy vastartalma: fancsikai, somogyszobi és petesmalmi (a kísérletek tapasztalatai alapján ezen lelőhelyek érceit felhasználva valóban lehet vasbucát előállítani). A legnagyobb vastartalma a petesmalmi gyeppvasércnek van. A Kék-Kálló völgyében található gyeppvasérc vastartalma a legalacsonyabb, így ez kohósításra már nem alkalmas (a kísérletek tapasztalatai alapján a vaskihozatal rendkívül kicsi).

A somogyszobi gyeppvasérc meddőjének összetétele kedvezőtlen. Minden vizsgálati eredmény alátámasztja azt a megállapítást, hogy ennek az érccnek túlzottan nagy a kalcittartalma (CaO -ra számítva 6-17 wt%). A meddő nagy kalcittartalma a belőle keletkező salak nagy CaO tartamát okozza, ennek következtében a salak olvadáspontja nagy lesz, a salak nehezen csapolható ki a bucakohóból. A somogyszobi lelőhely egyes részein olyan gyeppvasérc is található, amelynek kalcittartalma jóval meghaladja a goethit tartalmát (ld. som_v-01). Ennek az érccnek a kohósítása előtt gondosan el kell választani a nagyobb vastartalmú, barna színű darabokat a fehér színű részeket tartalmazó nagy kalcittartalmú rögöktől. Ha így járunk el, akkor a somogyszobi lelőhely gyeppvasércéből is lehet vasbucát előállítani, bár a sikeres kísérletek legtöbbje nem ezzel az érccel történt.

A fancsikai lelőhelyen is egymástól nagyon eltérő összetételű ércek találhatók. Itt nem a nagy kalcit, hanem a nagy kvarctartalom jelenti a gondot. A nagy kvarctartalom mellett csökken a vaskihozatal, mert a salakba kerülő SiO_2 FeO -ot köt le, így sok vas a salakba megy ahelyett, hogy a vasbucá tömegét növelné. A megfelelő vaskihozatal csak az ércrögök alapos válogatásával biztosítható. A fancsikai lelőhely érceinek kohósítása esetén jelentkezett még egy gond: a kapott vas jelentős foszfortartalma miatt nem lehetett a vasbucát kovácsolni. A jelentős mennyiségű foszfor bizonyára a gyeppvasércből származott, bár röntgendiffrakciós vizsgálattal foszfortartalmú fázist nem sikerült kimutatni. A gyakorlati tapasztalatok szerint azonban a nagy foszfortartalmú gyeppvasércnek színe kékes, illetve töretük is kékes árnyalatú, ezek a fizikai jellemzők pedig a fancsikai gyeppvasérc esetén jól felismerhetők voltak.

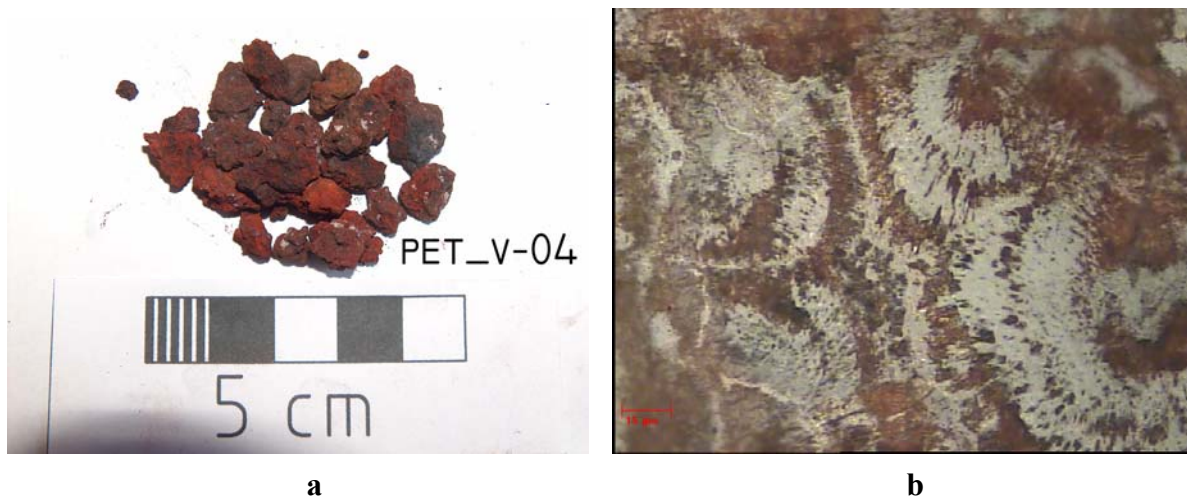
A petesmalmi gyeppvasérc meddőjének összetétele nem teszi lehetővé a kis olvadáspontú salak keletkezését (a vegyelemzések szerint a meddő kalcit és kvarc tartalomhoz képes gyakran túl nagy, pl. pet_v-01). A gyakorlatban ennek az érccnek a kohósításakor a kis meddőtartalom miatt már salakképző beadagolására is szükség van. Ha a salakképző összetételét jól állítjuk be, akkor elérhető, hogy az érc meddőjéből és a salakképzőből összeolvadó salak olvadáspontja kicsi legyen. A petesmalmi érc foszfor tartalma nagy. Ebből következően, bár a keletkező vasbucá jól kovácsolható volt, hidegen nem lehetett nagymértékben alakítani, rideg és törékeny volt. Mivel a petesmalmi gyeppvasérc tóérc, a nagy foszfor tartalma

²⁶ A vegyelemzések azon eredményei, ahol az alkotók összege sokkal marad el a 100%-tól, az összetételekre vonatkozóan csak hozzávetőleges tájékoztatást adnak, ezért elsősorban nem ezek alapján vonhatók le következtetések.

feltételezhetően a tómeder fenekén található iszapban feldúsuló halcsontok apatit-tartalma ($\text{Ca}_5(\text{F}(\text{PO}_4)_3)$) miatt nagy.²⁷

Ennek ellenére az összetétel vizsgálatok eredményiből levonható az a következtetés, hogy a legjobb minőségű, kohósításra leginkább alkalmas gyevasérc a petesalmi lelőhelyen gyűjthető be. Az elvégzett kísérletek eredményei is ezt támasztják alá.

Még egy megállapítás tehető minden ércmintára vonatkozóan: a gyevasércek több – kevesebb hidrátvizet mindig tartalmaznak. Ha pörköljük a gyevasérceket, akkor a hidrátvíztartalma jelentősen csökken, ez látható pl. a som_v-02 és som_v-03, vagy a pet_v-03 és pet_v-04 minták összehasonlításakor. A pörkölés végén gyakran tapasztalható, hogy sok vörös vasércdarabot „fog a mágnes”. Ennek oka feltételezhetően vagy a magnetit fázis, vagy pedig a színvas megjelenése. A kérdés megválaszolás céljából néhány ilyen gyevasércdarab mintán metallográfiai vizsgálatot végeztem (10. ábra).



10. ábra: Gyevasércdarabok pörkölés után. – a) Pörkölt gyevasércminták; b) Egy pörkölt gyevasércminta optikai mikroszkópos képe, 500-szoros nagyítás.

A pörkölt gyevasércdarabok csiszolatán megjelenő két fázis színében is jól elkülöníthető. Feltételezem, hogy a vörös színű fázis hematit, a szürke pedig magnetit. Színült vasszemcséket csak nagyon kis számban láttam. Ezek a szürke színű fázisban jelentek meg apró, fényes pontok formájában. A csiszolat alapján tehát feltételezem, hogy pörkölés után néhány gyevasérc részleges előredukción megy keresztül, és magnetitfázis jelenik meg benne. Ennek részben ellentmond az, hogy egyes pörkölt gyevasércminták röntgendiffranciós vizsgálata nem mutatott ki magnetitet. Azonban ezek a minták nem is voltak mágnesesek.

A magnetit köbös kristályrácsa úgy épül fel, hogy rácspontok kétharmadát Fe_2^{3+} ionok, egyharmadát pedig Fe^{2+} ionok foglalják el ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$), ezért a pörkölt gyevasércmintában a magnetit kimutatása vegyelemzéssel is lehetséges. Ebből a célból a pet-v_02, Petesmalomról származó pörkölt gyevasércmintában utólag az ózdi Furol Analitika Kft.-nél meghatározták a Fe^{2+} és Fe^{3+} mennyiségét. A nevezett minta vasoxidjának részletesebb összetétele így: $\text{Fe}^{2+}\%$ = 11,00 és $\text{Fe}^{3+}\%$ = 24,10 (v.ö. 2. táblázat utolsó sora). Megállapítható, hogy a mintában nagy mennyiségben jelent meg 2+ oxidációs számú vas, tehát a minta sok magnetitet tartalmaz, részben előredukálódott a pörkölés végére.

Az optikai mikroszkóp alatt látott szürke és a vörös színű fázis EDAX vizsgálatokkal egyértelműen beazonosítható lenne.

²⁷ Sajó István szóbeli közlése.

Hasonlítsuk össze a kísérletekhez felhasznált gyevasércek kémiai összetételét a kora középkori vasipar által kohósított ércekével. Szakirodalomban található adatok olyan gyevasércek összetételére vonatkozóan, amelyek kohótelepek régészeti feltárásai során kerültek elő. Néhány korabeli gyevasérc vegyi összetétele látható a 3. táblázatban.^{28,29}

| Azonosító | Megjegyzés | Kémiai összetétel (%) | | | | | | ΣFe | Össz |
|-----------|--|-----------------------|------|------|--------------------------------|------|--------------------------------|-------|-------|
| | | SiO ₂ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | MnO | Al ₂ O ₃ | | |
| 1. | Sopron-Harkáról származó gyevasércminta (9-10sz.) | 29,1 | 4,2 | 2,78 | 55,58 | 1,61 | 6,4 | 38,91 | 99,67 |
| 2. | Eisenzickenről származó gyevasércminta (13-14sz.) | 35,43 | 2,68 | 0,64 | 45,75 | 0,04 | 1,32 | 32,03 | 85,86 |
| 3. | Eisenzickenről származó gyevasércminta beágyazódott kvarcdarabokkal (13-14sz.) | 52,73 | 2,89 | 0,44 | 32,14 | 0,03 | 1,46 | 22,50 | 89,69 |
| 4. | Sopron-Potzmannról származó gyevasércminta (9-10sz.) | 35,44 | 3,87 | 0,6 | 49,71 | 1,46 | 1,79 | 34,80 | 92,87 |
| 5. | Kópházáról származó gyevasércminta (1992 évi próbakohászat) | 45,72 | 8,04 | 0,81 | 30,66 | 1,12 | 6,06 | 21,46 | 92,41 |
| 6. | Kópházáról származó gyevasércminta pörkölés után (1992 évi próbakohászat) | 34,98 | 9,63 | 1,09 | 42,28 | 2,06 | 7,52 | 29,60 | 97,56 |
| 7. | Kópházáról származó gyevasércminta (1993 évi próbakohászat) | 25,9 | 6,55 | 0,63 | 52,35 | 2,13 | 1,74 | 36,65 | 89,3 |
| 8. | Imoláról származó gyevasércminta, 1960-as ásatás | 11,8 | 0,77 | 0,21 | 65,6 | 6,18 | 6,49 | 45,92 | 91,05 |
| 9. | Imoláról származó gyevasércminta, 1961-as ásatás | 10,01 | 0,49 | 0,13 | 75,74 | 4,56 | 2,28 | 53,02 | 93,21 |
| 10. | Felsőcselényről származó gyevasércminta | 19,35 | 1,54 | - | 73,08 | 2,97 | - | 51,16 | 96,94 |

3. táblázat: Kora középkori gyevasércek vegyi összetételei.

Megállapítható, hogy az első négy minta vastartalma nagyon alacsony és nagy SiO₂ tartalmuknál fogva sok kvarcot tartalmaznak. A kísérleti tapasztalatok alapján ezek felhasználása során a vaskihozatal nagyon kicsi lehetett. Elképzelhető azonban, hogy ezek a megtalált ércrögök nem is kerültek kohósításra, csupán rossz minőségű, eldobált darabokról van szó.³⁰ Az 5-7. minta Dr. Török Béla és Dr. Gömöri János közösen végzett próbakohászatainak betétanyagául szolgáló kópházi gyevasérből származik. Ennek az ércnek is túl alacsony a vastartalma, a velük végzett kísérletek során nem sikerült vasbucát előállítani (bár kisebb mennyiségben keletkezett vas). Az utolsó három minta imolai és felsőcselényi kohótelepek közeléből került elő. Ezek vegyi összetétele áll legközelebb a korábban bemutatott saját gyevasércmintákéhoz. Bizonyára mindhárom kiválóan alkalmas volt a bucakohászati technológiához, nagy vastartalmuk mellett a meddőjük összetétele is kedvező, savanyú. Ezek kohósításakor az elegendően nagy meddőtartalom miatt feltételezhetően nem volt szükség salakképzőre.

²⁸ Heckenast-Nováki-Vastagh-Zoltay: A magyarországi vaskohászat története a korai középkorban (A honfoglalástól a XIII. század közepéig), Akadémia Kiadó, Bp. 1968.

²⁹ Török Béla: Chemical and metallographic analysis of iron ores and slags, Študijné Zvesti Archeologického Ústavu Sav, 31, 1995.

³⁰ Török Béla szóbeli közlése.

4.2. Salakképzőminták fázisösszetétel-vizsgálata

Kis mennyiségű salakra mindig szükség van ahhoz, hogy a vasbuca a kohó medencéjében összeállhasson. Mivel a petesalmi érc kis meddőtartalma nem teszi lehetővé elegendő salak keletkezését, kohósításakor salakképzőre van szükség. A kísérletek során használt salakképző homok és fahamu 3:5 arányú keveréke. Egy összekevert salakképző mintán, egy tiszta, fenyőből származó fahamu mintán és egy a salakképző keverékhez használt homokmintán röntgendiffrakciós vizsgálat történt. A salakképzőhöz kevert tiszta, kőrisfából származó fahamuból nem állt rendelkezésre minta. A minták láthatók a 11-13. ábrán. Az eredményeket a 4. táblázat foglalja össze.³¹



11. ábra: Homokminta.



12. ábra: Fahamuminta (fenyő).



13. ábra: Salakképző keverék minta.

| Salakképzőminták fázisösszetétel-vizsgálata röntgendiffrakcióval | | | | | | | | | | | | |
|--|----------------------------------|------------------|----------------------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------|--------|
| Azonosító | Megjegyzés | Labor | Fázis összetétel (%) | | | | | | | | | Össz |
| | | | Quar | Calc | Ruti | Port | Musc | Dolo | Kaol | Thur | Albi | |
| hom-01 | Homok | KKKI | 55 | 4 | 1 | | 10 | 1 | 5 | 5 | 15 | 96 |
| fah-01 | Fahamu (fenyő) | KKKI | 20 | 55 | - | 10 | - | 5 | - | - | - | 90 |
| sk-01 | Homok és fahamu (kőris) keveréke | KKKI | 35 | 30 | 1 | - | 10 | 1 | - | 3 | 8 | 88 |
| Számított kémiai összetétel (%) | | | | | | | | | | | | Össz |
| F | Na ₂ O | K ₂ O | SiO ₂ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CO ₂ | H ₂ O | TiO ₂ | | |
| hom-01 | 0,24 | 1,77 | 1,18 | 73,50 | 2,55 | 0,34 | 1,28 | 9,86 | 2,24 | 6,08 | 1,00 | 100,04 |
| fah-01 | - | - | - | 20,00 | 39,91 | 1,09 | - | - | 26,57 | 2,43 | - | 90 |
| sk-01 | 0,24 | 0,95 | 1,18 | 45,82 | 17,11 | 0,29 | 1,28 | 6,07 | 13,67 | 0,66 | 1 | 88,27 |

4. táblázat: Salakképzőminták fázisösszetétel-vizsgálata röntgendiffrakcióval.

Az eredményekből megállapítható, hogy a salakképző keverékhez használt homok meglepően nagy mennyiségben tartalmaz talajásványokat, csak mindössze fele részben kvarc (55%). Inkább hasonlít ez a minta egy löszös talajhoz, vagy agyagban szegény talajhoz. Egy tipikus homokminta összetételében a kvarc aránya 80-90% lenne.³² A vizsgált homokmintában továbbá nagy muscovit és albit tartalmánál fogva jelentős az Al₂O₃ aránya, a salakképzés szempontjából ennek valószínűleg kedvező, olvadáspont csökkentő hatása lehet.

A fahamu legnagyobb részben kalcitot tartalmaz, kis mennyiségben pedig kvarcot. Emellett az amorf fázis tartalma nagy, 10-20%. Ennek az amorf hányadnak az összetétele nem ismert, elképzelhető, hogy a fahamu esetén várt alkálifém tartalom ebben lenne megtalálható.

³¹ A kimutatott kristályos fázisok teljes nevei és képletei a következők:

Ruti – Rutil (TiO₂); Dolo – Dolomit (CaMg(CO₃)₂); Thur – Chamosit (Thuringit) ((Fe,Mg,Al)₆(Si)₆); Kaol – Kaolinit (Al₂[Si₂O₅(OH)₄]); Port – Portlandite (Ca(OH)₂).

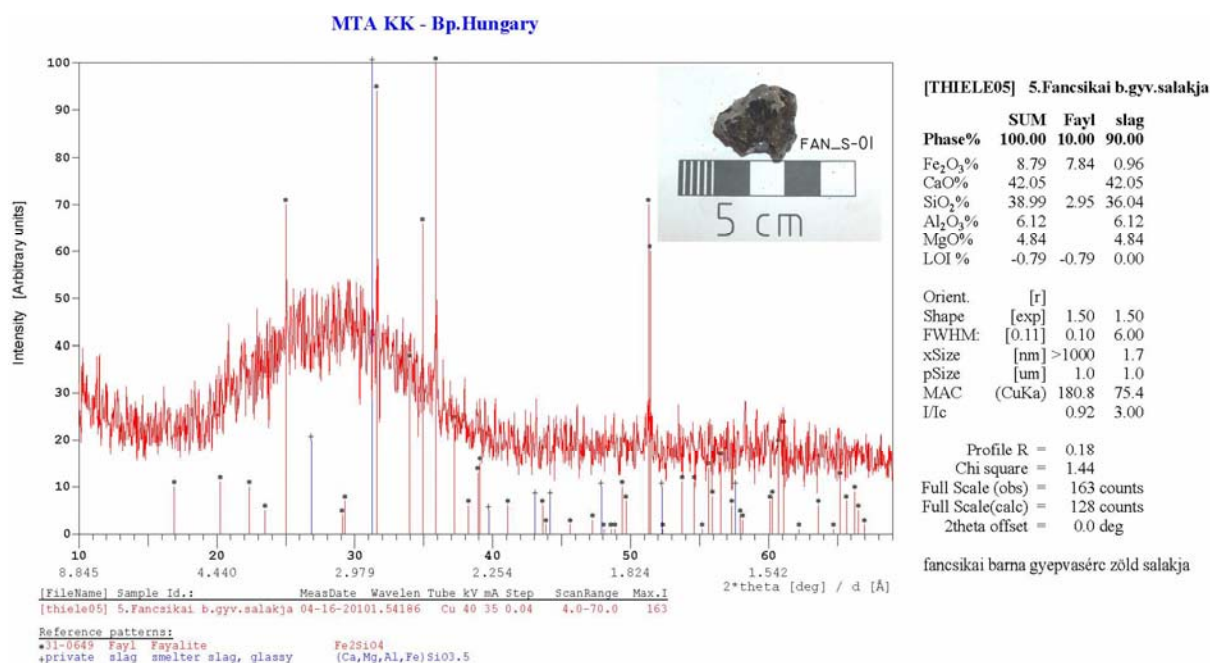
³² Sajó István szóbeli közlése.

A salakképző keverék maga is relatív nagy talajásvány tartalmú, fő tömegében azonban kvarc és kalcit, de a salakképző keverék kalcittartalma, ebből eredően CaO tartalma kissé magas.

4.3. Salakminták vizsgálata

A bucasalakokkal kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy azok morfológiai szempontból két nagy csoportba sorolhatók: kemencesalakok és folyósalakok. A folyósalakok jól átolvadt, nagy sűrűségű salakok, amelyekben kisebb gázlunkerek találhatóak, és néha jól megfigyelhető szőlőfürtszerű alakjuk, felületük gyakran feketén csillogó. A kohászat során a folyósalakok rendszerint kifolytak a kemencéből. A kemencesalakok legtöbbször kisebb-nagyobb, erősen tagolt, szivacszerű darabok, kisebb sűrűséggel és világosabb barnászörös színnel. A nevük arra utal, hogy rendszerint a kohósítás végéig a kemencében, a buca közelében maradnak, és gyakran szennyezik azt.³³ Az elvégzett vizsgálatok mindegyike folyósalakokra vonatkozik.

A salakminták összetétel-vizsgálata vegyelemzéssel és röntgendiffrakciós vizsgálattal is történt. Mivel a röntgendiffrakciós vizsgálati módszer csak kristályos anyagok fázisösszetételének meghatározására alkalmas, a nagy mennyiségű amorf fázist tartalmazó salakminták esetén csak az amorf rész aránya mutatható ki segítségével, a kémiai összetétele nem. Az amorf fázis vegyi összetétele közelíthető ismert salakminták amorf fázisának vegyi összetételével, ha a két fázis a diffraktogrammon hasonló képet mutat, de ez a módszer nagyon bizonytalan. Bár Sajó István a kísérleti salakminták esetén is alkalmazta ezt a módszert, az így kapott eredményekből nem vonhatók le megalapozott következtetések.³⁴ Példaképpen a fan_s-01 minta diffraktogramma látható a 14. ábrán. A röntgendiffrakciós salakvizsgálatok eredményit az 5. táblázat foglalja össze.



14. ábra: A fancsikai gyevaserc kohósításából származó zöld színű salakminta diffraktogramja.

³³ Török Béla: A vasércről a vastárgyig tartó korabeli kohászati folyamatokról általában, Egyetemi segédanyag, ME, 2002.

³⁴ Sajó István szóbeli közlése.

| Azonosító | Megjegyzés | Labor | Fázis összetétel (%) | | | | | Össz |
|------------|--|-------|----------------------|------|------|-------|------|------|
| | | | Fayl | Quar | Cris | Glass | Magn | |
| kallo_s-01 | Kék-kálló-völgyéből származó gyevasérc folyósalakja (szürke színű) | KKKI | 35 | 3 | 3 | 55 | - | 100 |
| fan_s-01 | Fancsikáról származó gyevasérc folyósalakja (zöld színű) | KKKI | 10 | - | - | 90 | - | 100 |
| fan_s-02 | Fancsikáról származó gyevasérc folyósalakja (fekete színű) | KKKI | 20 | 5 | 1 | 74 | - | 100 |
| som_s-01 | Somogyszobról származó gyevasérc folyósalakja (fekete színű) | KKKI | - | 20 | 3 | 75 | 2 | 100 |
| pet_s-02 | Petesmalomról származó gyevasérc folyósalakja (zöld színű) | KKKI | 50 | 10 | - | 30 | - | 90 |
| pet_s-03 | Petesmalomról származó gyevasérc folyósalakja (fekete színű) | KKKI | - | 15 | - | 85 | - | 100 |

5. táblázat: Salakminták fázisösszetétel-vizsgálata röntgendiffrakcióval.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a salakminták több-kevesebb kristályos fayalitfázist tartalmaznak, de fő tömegükben többnyire nagy amorf-fázis tartalmúak, ezért vegyi összetételük nem számítható ki nagy biztonsággal.

A salakminták vegyelemzéssel történő vizsgálata alkalmasabb módszer a vegyi összetétel meghatározásához. Az ózdi Furol Analitika kft-nél végzett ICP spektroszkópia eredményei láthatóak a 6. táblázatban.

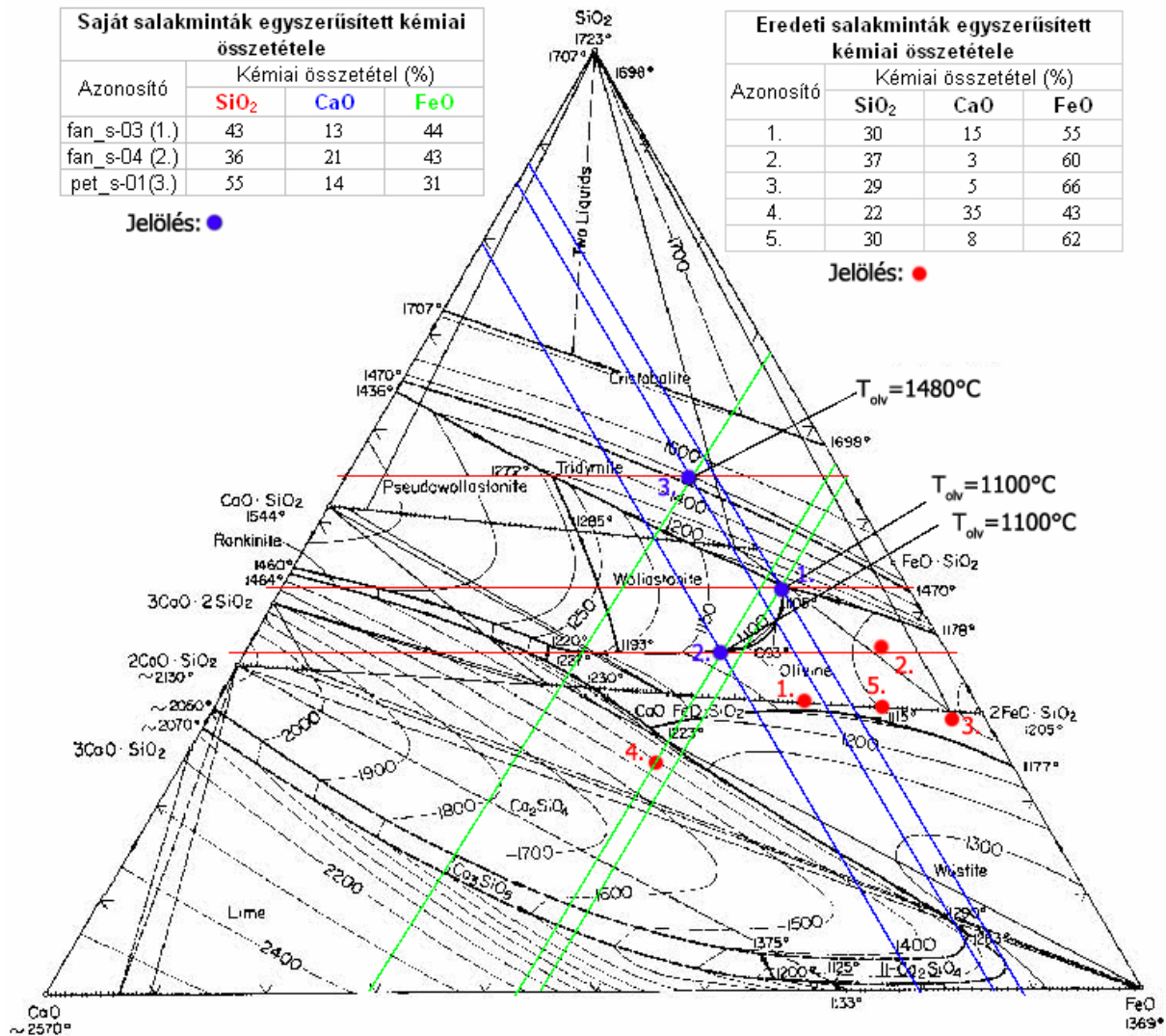
| Azonosító | Megjegyzés | Labor | Kémiai összetétel (%) | | | | | | Össz |
|-----------|--|----------------------|-----------------------|-------|------|-------|------|--------------------------------|-------|
| | | | SiO ₂ | CaO | MgO | FeO | MnO | Al ₂ O ₃ | |
| fan_s-03 | Fancsikáról származó gyevasérc folyósalakja (zöld színű) | Ózd, Furol analitika | 32 | 10,05 | 1,07 | 32,81 | 2,32 | 2,86 | 81,11 |
| fan_s-04 | Fancsikáról származó gyevasérc folyósalakja (fekete színű) | Ózd, Furol analitika | 22 | 12,76 | 1,33 | 26,64 | 3,26 | 2,56 | 65,99 |
| pet_s-01 | Petesmalomról származó gyevasérc folyósalakja (zöld színű) | Ózd, Furol analitika | 45,4 | 11,68 | 1,38 | 24,93 | 3,36 | 2,56 | 86,75 |

6. táblázat: Salakminták kémiai-összetételvizsgálata vegyelemzéssel.

Az táblázatból megállapítható, hogy a salakminták vegyelemzés előtti feltárása nem volt teljes, maradtak a mintának fel nem oldódott részei, így pontos következtetések levonására nem alkalmasak a kapott eredmények. Néhány alapvető megállapítás azonban tehető. A FeO tartalom fordítottan arányos a SiO₂ tartalommal. A salakminták relatív nagy CaO tartalma nem származhat csupán a gyevasércek meddőjéből. A kohósítás során használt salakképző keverék kalcitartalma jelentősen növelhette a salakok CaO-tartalmát. Ennek ellenére mindegyik minta savanyú jellegű.

A salakok fázis és kémiai összetétele és a salakok színe kapcsolatban lehet egymással: a sötétebb színű salakok nagy fayalit, így nagy FeO tartalmúak. A salakok színére feltételezhetően befolyással lehet a kristályos fázis és az amorf fázis aránya is, ha a kristályos fayalit fázis nagyobb mennyiségben van jelen a salakban, akkor az sötétebb színűnek látszik.

A salakminták olvadáspontja a technológia szempontjából nagyon lényeges fizikai tulajdonság. Az olvadáspontok meghatározhatóak a terner diagrammok segítségével. Mivel a vizsgált salakminták SiO_2 , CaO és FeO tartalmuk mellett a többi alkotó mennyisége elhanyagolható, a SiO_2 - CaO - FeO háromalkotós diagrammot használhatjuk. A 15. ábrán a salakminták diagrammbeli helyzete és ebből becsült olvadáspontjaik láthatóak. A mintáknak csak SiO_2 , CaO és FeO alkotóit meghagyva, az így kapott összetételeket pedig 100%-ra kiegészítve ábrázoltam a pontokat a terner diagramban.



15. ábra. Saját és eredeti salakok helyzete a SiO_2 - CaO - FeO terner diagrammban egyszerűsített kémiai összetételük alapján.

A salakminták diagram alapján becsülhető olvadáspontjai nagyok. A pet_s-01 minta kiugróan nagy olvadáspontú. Ezek az értékek nincsenek összhangban a kísérletek során tapasztaltakkal, a salakok általában narancssárga-sárga izzás mellett kb. méz viszkozitással folytak ki a salakcsapoló nyíláson. Az elméleti olvadáspontok és a gyakorlati tapasztalatok ellentmondásának oka egyrészt a vegyelemzési eredmények nem megfelelőségének tudhatók be, másrészt annak, hogy a bucasalakok rendszerint nagyon inhomogének, ezért lehetnek olyan összetételű pontok, ahol a megolvadás jóval hamarabb következik be. Harmadrészt a terner diagrammok kristályos fázisok olvadáspontját mutatják meg. A bucasalakok nagyobb részben viszont amorf fázisúak, amelyek olvadáspontja mindig alacsonyabb a beléjük ágyazódott kristályos fázisokénál. Az amorf fázisok nem rendelkeznek éles olvadásponttal, a

hőmérséklet emelkedésével fokozatosan lágyulnak meg, fokozatosan csökken le viszkozitásuk. Ezért lehetséges a gyakorlatban már a narancssárgán izzó (900-1000°C-os) salakot is kicsapolni a bucakohóból. A bucasalakok elméleti és gyakorlatban tapasztalt olvadáspontjainak összhangba hozása céljából még számos salakmintán kellene vegyelemzést, valamint egy lágyulási hőmérséklet-meghatározást végezni.

Egy, a somogyszobi gyevasérc kohósításakor keletkezett jellegzetes folyósalakminta optikai mikroszkópos vizsgálatánál készített képet mutat a 16. ábra.



16. ábra: Folyósalakminta vizsgálata. – a) Folyósalakminta; b) Folyósalakminta optikai mikroszkópos felvétele, 200-szoros nagyítás.

A salakminta mikroszerkezetének felépítésére jellemző, hogy dentrites fayalitos (szürke) részeket a vasnál alacsonyabb rendszámú elemek (Al, Mg, Ca) oxidjaiból képződött amorf fázis (fekete színű mátrix) veszi körül, amely néha szintén jelentős mennyiségű vasat tartalmaz (EDAX vizsgálati eredmények). A mintában feltételezhetően színült vasszemcsék láthatók, amelyeket egyszerűen a salakkal együtt kicsapoltam a bucakohóból.³⁵

A saját salakminták vegyi összetétele, a gyevasércekhez hasonlóan, összevethető kora középkori salakok vegyi összetételével. A 7. táblázat a Zamárdit elkerülő út építéskor és a Kaposvár környékén feltárt kohótelepen talált néhány salakminta vegyi összetételét tartalmazza.³⁶

| Azonosító | Megjegyzés | Kémiai összetétel (%) | | | | | | Össz |
|-----------|------------------------|-----------------------|-------|--------------------------------|-------|------|--------------------------------|-------|
| | | SiO ₂ | CaO | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | Al ₂ O ₃ | |
| 1. | Salakminta Kaposvárról | 20,60 | 10,76 | 4,42 | 39,62 | 3,10 | 2,89 | 81,39 |
| 2. | Salakminta Kaposvárról | 25,50 | 1,66 | 7,02 | 41,17 | 3,21 | 4,53 | 83,09 |
| 3. | Salakminta Zamárdiból | 20,20 | 3,21 | 2,10 | 46,31 | 2,14 | 0,534 | 74,49 |
| 4. | Salakminta Zamárdiból | 17,90 | 28,06 | 4,68 | 33,96 | 4,19 | 1,63 | 90,42 |
| 5. | Salakminta Zamárdiból | 21,20 | 5,17 | 3,72 | 43,74 | 2,34 | 5,72 | 81,89 |

7. táblázat: Kora középkori salakminták vegyi összetételei.

³⁵ A salakminták sok helyütt világosszürke színben megjelenő dentrites fázisa wüstit is lehet, amely könnyen összetéveszthető a színült vasszemcsékkel. Bár a wüstit 570°C alatt egyensúlyi viszonyok között magtetitre és színvasra esik szét, a salak gyors hűlése következtében ez nem történik meg.

³⁶ A régészeti feltárást Gallina Zsolt, a salakok vizsgálatát Dr. Török Béla végezte.

A kora középkori salakminták FeO-tartalma általában nagyobb, SiO₂-tartalma kisebb a saját salakmintáénál. Emellett előfordulnak nagy CaO-tartalmú minták is. A mintákban előforduló Fe₂O₃-tartalmakra két magyarázat adható. Ezek vagy a bucakemencében történt reoxidáció következtében kialakuló magnetitfázis (FeO·Fe₂O₃) következményei, vagy a salakminták évszázadok során végbemenő oxidációjának tudhatók be: az Fe₂O₃- energetikailag stabilabb, mint a színvas, vagy annak más oxidjai. Az eredeti salakminták egyszerűsített kémiai összetételük szerinti helyzete látható a 15. ábrán kék pontokkal jelölve.

4.4. Hőmérsékletmérések

Két próbakohászat során a bucakohó négy pontján hőmérsékletmérés történt. A hőmérsékletmérési pontok elhelyezkedését a 17. ábra mutatja.

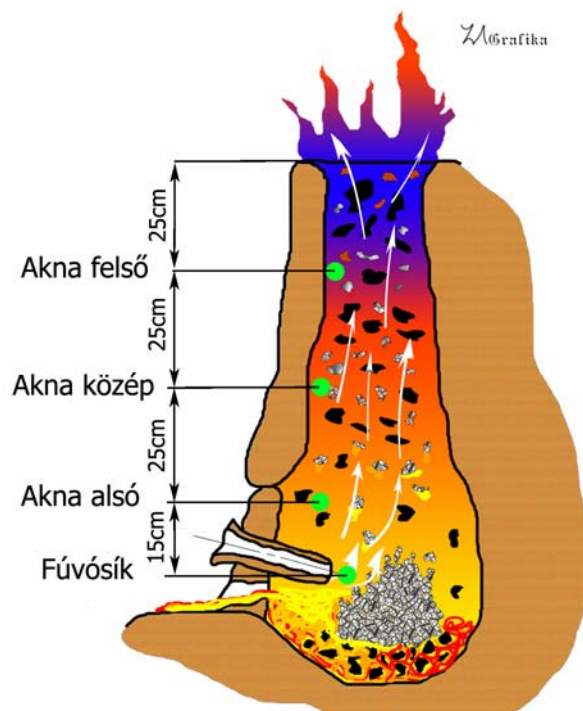
A hőmérsékletmérésekre két műszer szolgált. A kisebb hőmérsékleteket (1300°C alatt) hőelemmel mértem.³⁷ A mérés elve a termofeszültségen alapszik. Két eltérő összetételű fémhuzal végét összehegesztjük. Ha a hegesztési pont hőmérséklete megnő, és a két huzal végének hőmérséklete szobahőmérsékleten marad, akkor a huzalok végein termofeszültség mérhető. A mért feszültségértékből a hegesztési pont hőmérséklete visszaszámolható. A használt hőelem termopárja Pt és PtRh-ötvözet volt. A bucakohó homlokfalába fúrt kb. 15 mm átmérőjű lyukakon keresztül volt lehetőség a termopár elhelyezésére.

A nagyobb (1300°C feletti) hőmérsékleteket össz sugármérő pirométerrel mértem.³⁸ A műszer a sugárzóról érkező látható és infravörös tartományba eső sugarakat lencsével összegyűjti, és a fókuszponban elhelyezett hőelemre juttatja. A mérés pontosságát nagyban befolyásolja a sugárzó test emissziós tényezője, amit a mérés előtt be kell állítani. Az össz sugármérővel a fúvóka lyukán keresztül lehetett megmérni a fúvósík hőmérsékletét. A mérés ideje alatt a fűjtás szünetelt, a fűjtató csőjét el kellett távolítani a fúvóka peremétől.

A 21. és 23. próbakohászat hőmérsékletméréseinek eredményeit foglalja össze a 8. és 9. táblázat a hozzájuk tartozó diagramokkal.

A hőmérsékletmérések nem a teljes kohászat folyamatában történtek. Az első

hőmérsékletmérésre mindkét esetben az első ércréteg felterítésekor került sor, ezután a 21. próbakohászatnál az első három mérés minden harmadik ércadagolásnál, majd pedig minden hatodiknál történt. A 23. próbakohászat alkalmával pedig minden ötödik ércerítés után történtek a mérések. Az utolsó ércréteg terítése után már nem voltak mérések, az elegyszlop fokozatosan süllyedt le a fúvósíkba. Ez további kb. 1-1,5 órát vett igénybe.

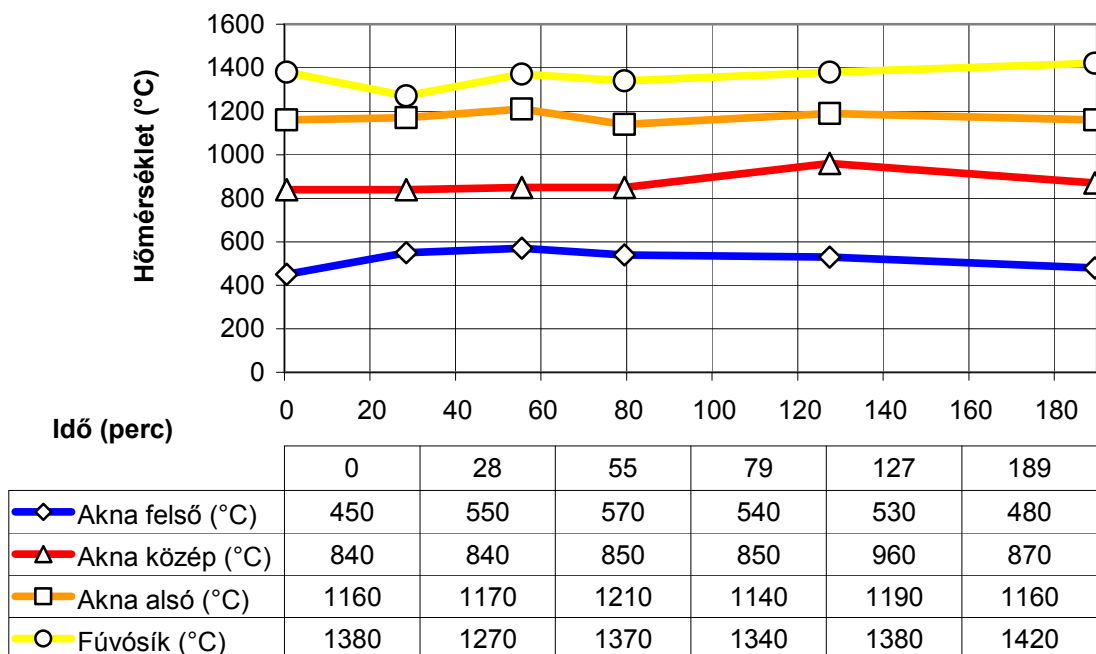


17. ábra: Hőmérsékletmérési pontok a bucakohóban.

³⁷ A műszert a BME Járműgyártás és –javítás Tanszéke bocsátotta rendelkezésemre, a méréseket Dr. Bán Krisztián egyetemi adjunktus végezte.

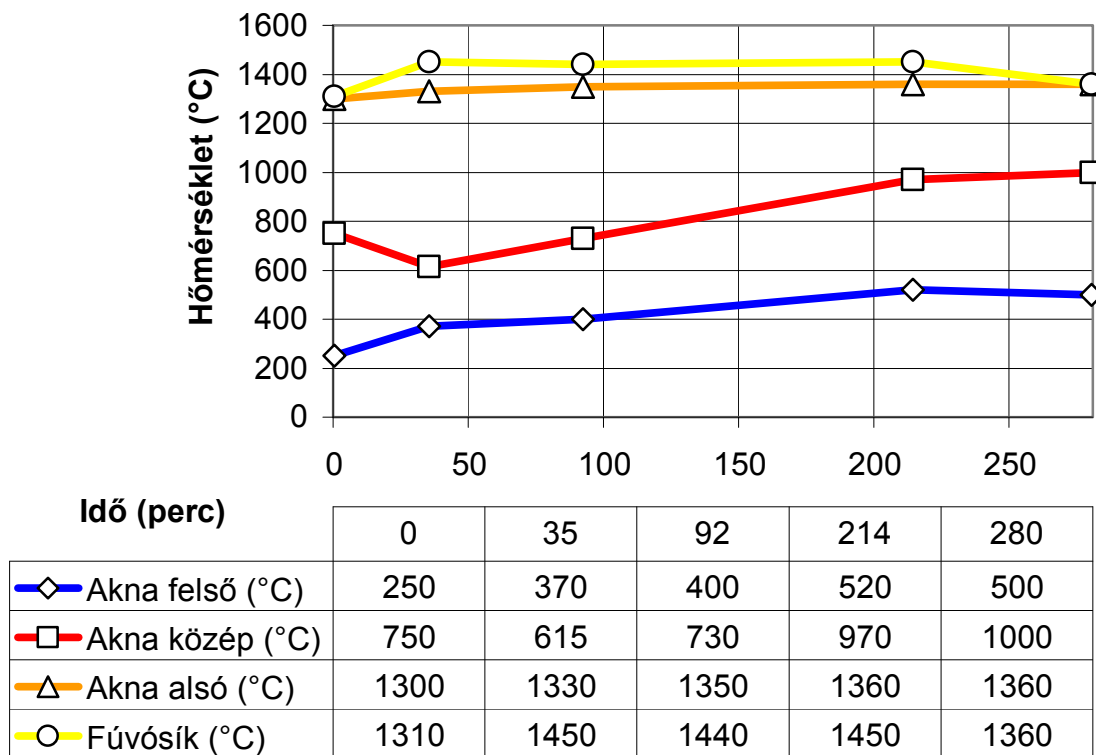
³⁸ A műszert a bicskei Magyarmet Bt. bocsátotta rendelkezésemre.

Bucakohó hőmérsékletek, 21. próbakohászat



8. táblázat: A 21. próbakohászat hőmérsékletmérési eredményei.

Bucakohó hőmérsékletek, 23. próbakohászat



9. táblázat: A 23. próbakohászat hőmérsékletmérési eredményei.

A hőmérsékletmérések eredményeiből megállapítható, hogy a bucakohóban lévő hőmérsékletek viszonylag állandóak, vagy enyhe emelkedést mutatnak az idő előrehaladtával. Ez az állandóság kedvez a bucakemene egyenletes működésének, ilyenkor a beadagolt betétanyagok a kicsapolt salak és a növekvő vasbuca okozta változások egyensúlyban vannak: két ércréteg terítése között hozzávetőlegesen ugyanannyi idő telik el, és ugyanez igaz a salakcsapolásokra is. Megfigyelhető, hogy a medence hőmérséklete elegendően nagy (kb. 1300°C) ahhoz, hogy benne a salak viszkozitása lecsökkenjen, így könnyen kicsapolhatóvá téve azt.

4.5. Gázösszetétel-mérés

A 21. próbakohászat során a bucakohó atmoszférájának gázösszetétel-mérésére is sor került.³⁹ A gázösszetétel-mérő műszer egy szondán keresztül mintát vett a kohó atmoszférájából. A mintavétel időtartama néhány perc volt, így átlagos gázösszetétel határozható meg. A mintavétel a kohó torkában történt, ugyanazon a ponton, ahol az akna felső pontjában hőmérsékletet is mértem. A gázösszetétel-mérések időpontja megegyezett a hőmérsékletmérésekével. Az eltárolt gázmintából két kis mennyiségű (10 és 25ml) gázadag összetételének meghatározása Dani master GC gázkromatográfval történt.

A gázkromatográfias mérés két részből áll: a vizsgálandó gázelegy alkotóinak szélválasztása majd a mennyiségük meghatározása. A gázmintát egy vivőgázba (itt hélium volt) fecskendezik, majd az alkotók szétválasztása céljából adszorbens szemcséket tartalmazó töltetes oszlopon áramoltatják át. Az ismeretlen gázelegy összetevői más és más mértékben lassulnak le a töltetes oszlopon való átáramlás során, így egymást követve jutnak a mennyiségük meghatározására szolgáló detektorba. A Dani master GC gázkromatográf TCD detektorral rendelkezik, amely az adott gázalkotó mennyiségét hővezetőképessége alapján határozza meg, mégpedig úgy, hogy egy vezetősál ellenállását mérik. Az ellenállás a vezetősál hőmérsékletétől függ, ez pedig attól, hogy milyen hővezetőképességű közeg veszi körül.

A kapott gázösszetétel eredményeket a 10. és 11. táblázat foglalja össze.

| idő (perc) | H ₂ (Vol%) | N ₂ (Vol%) | CO (Vol%) | CH ₄ (Vol%) | CO ₂ (Vol%) |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------|------------------------|------------------------|
| 0,00 | 9,10 | 61,75 | 24,83 | 1,21 | 4,17 |
| 28,00 | 2,69 | 66,84 | 24,76 | 0,34 | 4,89 |
| 55,00 | 0,00 | 71,31 | 25,44 | 0,35 | 4,67 |
| 79,00 | 8,32 | 62,59 | 26,75 | 0,49 | 9,38 |
| 127,00 | 5,38 | 65,19 | 22,68 | 0,50 | 8,05 |
| 311,00 | 1,07 | 82,81 | 12,83 | 0,00 | 8,19 |

10. táblázat: A 21. próbakohászat gázösszetétel-mérési eredményei, 10ml gázadag esetén.

| idő (perc) | H ₂ (Vol%) | N ₂ (Vol%) | CO (Vol%) | CH ₄ (Vol%) | CO ₂ (Vol%) |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------|------------------------|------------------------|
| 0,00 | 8,36 | 64,26 | 24,67 | 1,17 | 3,09 |
| 28,00 | 3,04 | 69,56 | 26,15 | 0,12 | 4,72 |
| 55,00 | 2,47 | 71,26 | 26,67 | 0,00 | 4,29 |
| 79,00 | 4,96 | 61,40 | 27,81 | 0,43 | 9,25 |
| 127,00 | 5,45 | 69,17 | 26,85 | 0,46 | 7,67 |
| 311,00 | 0,00 | 82,53 | 11,26 | 0,00 | 7,43 |

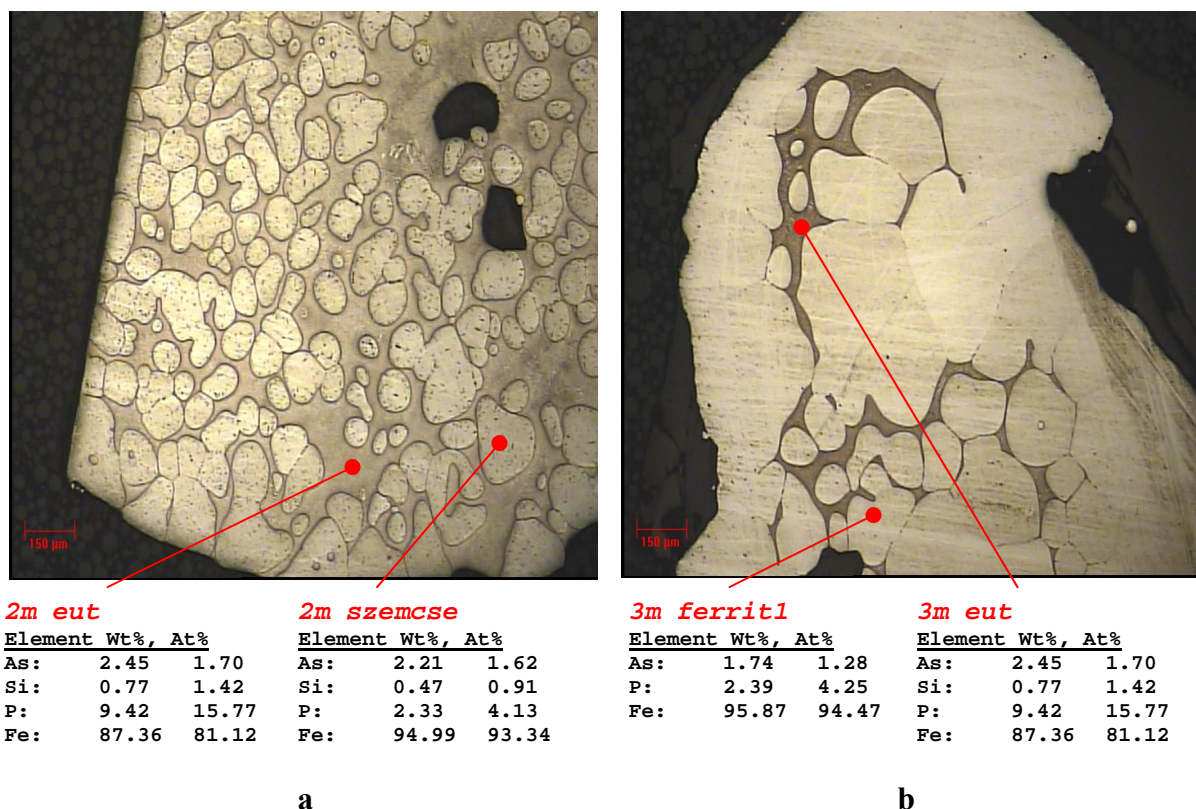
11. táblázat: A 21. próbakohászat gázösszetétel-mérési eredményei, 25ml gázadag esetén.

³⁹ A gázösszetétel-mérést és a mérések kiértékelését a Miskolci Egyetem Tüzeléstani Tanszékének tudományos segédmunkatársa, Baranyai Viktor Zsolt végezte.

Az eredményekből látható, hogy a bucakohó atmoszférája redukív. A CO térfogataránya nagy, de enyhén csökkenő tendenciát mutat. Az utolsó mintavétel már a fűvósíkba süllyedt elegyoszlop mellett történt, amikor erős fűjtatás mellett már csak kevés faszén volt a bucakohó medencéjében, így az atmoszféra redukivitása kisebb volt. Az atmoszférában kimért relatív nagy H₂ térfogatarány származhat a faszén nedvességtartalmából, a gypevasérc, vagy a salakképzők hidrátvíztartalmából, esetleg a műhelygödör nedves oldalfalából a bucakemence belsejébe jutó vízgőzből.

4.6. Vasbucák, vastárgyak vizsgálata

A korai, fancsikai gypevasérből készült vasbucák kovácsolás közben széttörték (ld. 2.2.3. szakasz). Ennek oka a vasbucák nagy foszfortartalma volt, ami feltételezhetően az ércből származott. Néhány, fancsikai gypevasérc kohósításából származó vasbuca kémiai összetételét pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) mérés során energiaszóródásos röntgenspektroszkópiával (EDAX) határoztam meg.⁴⁰ A mérés elve, hogy az előkészített minta felületét nagy energiájú elektronokkal bombázzák. A mikroszkópiás képalkotás a visszavert elektronok segítségével, a vegyelemzés pedig spektroszkópiával történik. A spektroszkópiás vizsgálatban az egyes elemeket a karakterisztikus röntgensugár alapján azonosítják, amely az atom gerjesztett állapotból az alapállapotba visszatérő elektronjainak energiakisugárzása. A minta atomjainak elektronjait az elektronsugárral gerjesztik. Két minta vizsgálati eredménye a 18. ábrán látható.



18. ábra: Fancsikai gypevasérből kapott vasrögök metallográfiai csiszolata (50-szeres nagyítás) és kémiai összetétele. – a) Nagy foszfortartalmú minta sok eutektikummal; b) Kisebb foszfortartalmú minta kevesebb eutektikummal.

⁴⁰ Az EDAX méréseket a BME Anyagtudomány és Technológiai Tanszékének tudományos szakmunkatársa, Portkó Mihály végezte.

A minták metallográfiai csiszolatán eutektikum mátrixba ágyazott krisztallitok láthatók. Az EDAX vizsgálatból és a Fe–P egyensúlyi diagramból kiderül, hogy az eutektikum nem más, mint a vas–vas-foszfid eutektikum (Fe–Fe₃P), a szemcsék pedig nagy foszfortartalmú ferritszemcsék. A kovácsolás közben fellépő porózus törékenységre a magyarázat az, hogy a vas–vas-foszfid eutektikum olvadáspontja 1083°C, így a kovácsolás hőmérsékletén megolvadva szemcséire esik szét a vasrög.

A korábbi TDK dolgozatomban a vas–vas-foszfid eutektikumot tévesen lédeburitnak feltételeztem. Mivel a vas–vas-foszfid eutektikum a bucakohó medencéjének nagy hőmérsékletén olvadt állapotban van jelen, az ilyen, nagy foszfortartalmú vasbucák vasgolyókból épülnek fel, mert a felületi feszültség a részben megolvadt vasrögöket gömb alak felvételére készíti. Az előző TDK dolgozatban a vasgömbök kialakulását a következő metallurgiai folyamatokkal magyaráztam: azt feltételeztem, hogy a vasbuca fő tömegét alkotó vas az olvadt fayalitos-wüstites salakból szűnül ki és növekszik gömb alakban. A salak wüstit tartalma a faszén-salak határfelületen végbemenő direkt redukció következtében keletkező vasatomok bediffundálnak az olvadt salak belsejébe, ahol a felületi feszültség csökkentése miatt gömb alakban növekszenek. Ezzel szemben a direkt redukció a faszén-salak határfelületen feltehetően nem játszik jelentős szerepet, tehát a salakból nagy mennyiségű vas nem szűnülhet ki, és a gömb alak keletkezésének oka a már említett foszfid-eutektikum megolvadása lehet.

A rossz minőségű fancsikai ércel ellentétben a petesmalmi tóércsel sikeres próbakohászatok végezhetőek. A nyert vasbucákat megmunkálva vastárgyakat lehetett kikovácsolni, így készültek szegek, vasrudak, nyílhegyek, fokosok. Ezek a replikák a lehető legnagyobb mértékben hasonlítanak az eredeti, kora középkori vastárgyakhoz. Az előállításuk minden lépése teljesen korhű volt. Mielőtt rátérnénk a vastárgy replikák vizsgálatára, ismerjük meg a tömörített, a kovácsolt és a dömöckölt vas szerkezete közötti különbséget! Ebből a célból a 19-21. ábrán látható három minta metallográfiai vizsgálatát végeztem el (22-24. ábra)



19. ábra: Tömörített minta.

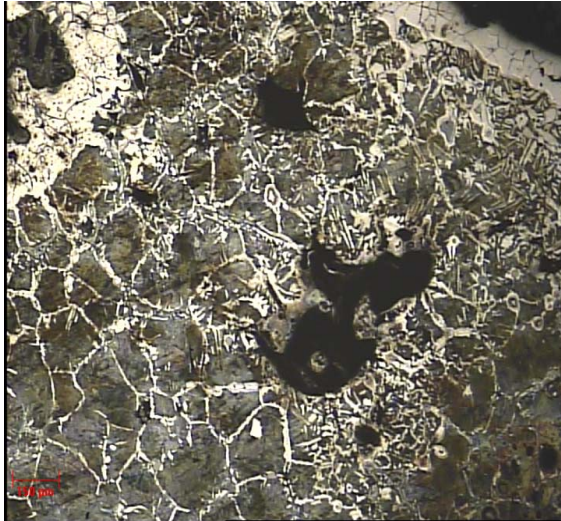


20. ábra: Kovácsolt minta.

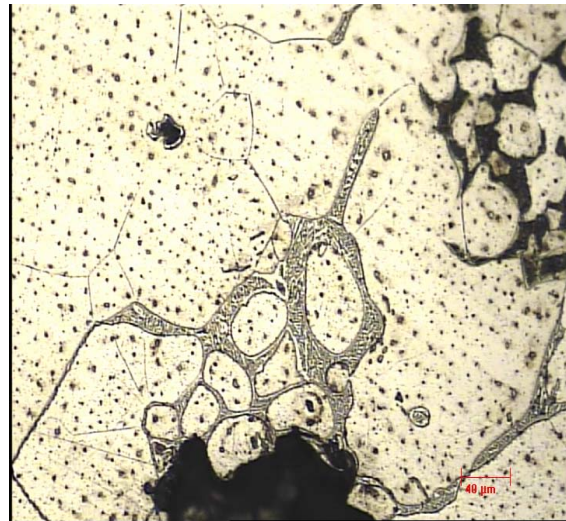


21. ábra: Dömöckölt minta.

A 19. ábrán a 21. próbakohászati végén kapott vasbuca látható félbevágva. A tömörített minta a vasbuca külső felületéről származik. A 20. ábrán a 19. ábra bucadarabjának másik feléből lekovácsolt vasrúd látható. A metallográfiai csiszolat a kovácsolt minta második szeletéből készült. A 21. ábra a 20. ábrán látható rúd dömöckölésével (háromszori hajtásával és kovácshegesztésével) készült. A dömöckölt minta metallográfiai csiszolata a levágott dömöckölt rúdvégéből készült.



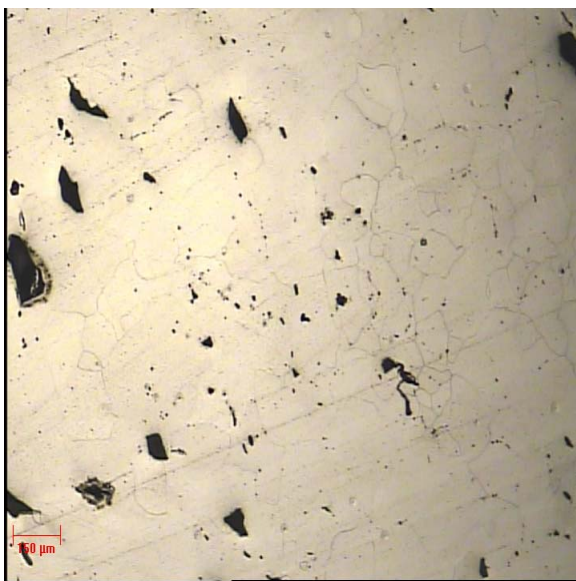
a



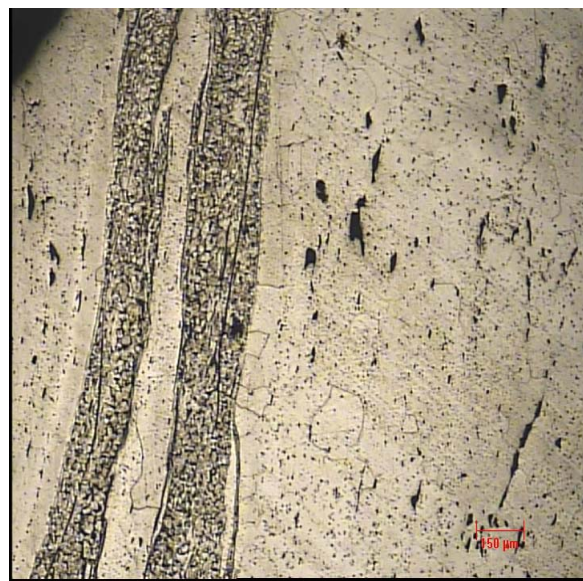
b

22. ábra: Tömörített minta metallográfiai csiszolata. – a) 50-szeres nagyítás; b) 200-szoros nagyítás.

A tömörített minta szövetszerkezete widmanstätten-jellegű, a perlitzemcsék határán ferritháló, illetve a perlit szemcsékbe benőtt ferrittűk láthatók. Ebből a szövetszerkezetből szokatlanul nagy karbon tartalomra lehet következtetni. Ennek oka, feltételezhetően az, hogy a minta a tömörített vasbuca külső felületéről származik, amely jobban felszenülhetett a bucakohóban, mint a belső részek. A 22.b ábrán a ferritkristályok határán feltételezhetően kis mennyiségű vas–vas-foszfid eutektikum látható (vö. 18. ábra). Mivel ez a vasbuca a petesalmi tóérc kohósításával keletkezett, feltételezhető, hogy annak foszfor-pentoxid tartalma (ld. pet_v-01) okozza a nagy foszfortartalmat. Az ilyen nagy mennyiségben jelenlévő foszfor az acél mechanikai tulajdonságaira kedvezőtlen hatású, bár növeli a szilárdságot és a korrózióval szembeni ellenállást, de az acél ridegségét eredményezi. A vastárgy replikák hidegalakításánál jómagam szintén tapasztaltam törékenységet, ennek oka valószínűleg a többszöri átkovácsolás ellenére még mindig durva szemcseszerkezetben és a nagy mennyiségű foszfor jelenlétében együttesen keresendő. A metallográfiai csiszolatokon látható szövetelemeket teljes bizonyossággal mikro-keménységméréssel, és EDAX vizsgálatokkal lehetne beazonosítani.



23. ábra: Kovácsolt minta metallográfiai csiszolata 50-szeres nagyítás.



24. ábra: Dömöckölt minta metallográfiai csiszolata 50-szeres nagyítás.

A 23. ábrán látható kovácsolt minta metallográfiai csiszolatán durva szemcsés, tisztán ferrites szövetszerkezet látható. A zárványok a tömörített mintához képest jóval kisebbek. Fe-Fe₃P eutektikum nem látható.

A 24. ábrán látható dömöckölt minta metallográfiai csiszolatán már finomabb szemcsés szerkezet látható, a zárványok még inkább felaprózódtak. Fe-Fe₃P eutektikum itt sem látható. A gyakorlatban azonban még az a dömöckölt minta is nagyon rideg, hidegen csak kevés képlékeny alakváltozást visel el a törésig. Az ábra bal oldalán két, apró zárványokkal teli sor utal a kovácshegesztésekre.

Természetesen a fent bemutatottakon kívül még számos metallográfiai vizsgálatot elvégeztem a vasbucákon, kikovácsolt vastárgyakon, amelyeket területi okokból részletesen nem mutathatok be. A metallográfiai csiszolatok arra engednek következtetni, hogy:

- a vasbucá nagyobb részt tisztán ferrites acél, a karbonban való feldúsulás általában nem következik be;
- szemcseszerkezet néha még nagy mértékű átkovácsolás után is durva marad;
- túlzottan nagy foszfortartalom, amely jobb esetben (csak oldott P) csak hidegen okoz ridegséget, rosszabb esetben (Fe-Fe₃P eutektikum) azonban már kovácsoláskor is törékennyé teszi a munkadarabot.

A karbon és foszfor tartalom meghatározása céljából egy vasszegreplika (25. ábra) esetében vegyelemzés történt.⁴¹ Ennek eredménye a 12. táblázatban látható.



25. ábra: Vasszegreplika.

| | | | | | | |
|---------|---------|---------|--------|---------|--------|---------|
| C (%) | Si (%) | Mn (%) | P (%) | S (%) | Cr (%) | Mo (%) |
| 0,0062 | 0,0107 | <0,0007 | >0,324 | <0,0011 | 0,0695 | 0,0374 |
| | | | | | | |
| Ni (%) | Al (%) | Co (%) | Cu (%) | Nb (%) | Ti (%) | V (%) |
| 0,0805 | 0,0208 | 0,0067 | 0,0033 | 0,037 | 0,025 | <0,0010 |
| | | | | | | |
| W (%) | Pb (%) | Sn (%) | Ce (%) | B (%) | Fe (%) | |
| <0,0130 | >0,0360 | <0,0021 | 0,0354 | 0,001 | <99,1 | |

12. táblázat: Vasszegreplika vegyelemzési eredménye.

Az eredményekből kitűnik a nagyon kis karbontartalom.⁴² Az acél nagyon kevés ötvözőt tartalmaz, szinte tisztán ferritnek tekinthető. A foszfortartalom nagyobb volt a méréshatárnál,

⁴¹ A vegyelemzésre a bicskei Magyarmet Bt-nél került sor.

⁴² Ilyen kis karbontartalom kimutatására ez a vizsgálati módszer nem alkalmas. Az eredményekből az állapítható csak meg, hogy a karbontartalom nagyon kicsi.

így a pontos mennyiségét nem lehet tudni, de az megállapítható, hogy túl nagy mennyiségben van jelen. Ilyen nagy foszfortartalmú acél már nagyon rideg, törékeny, ez a gyakorlati tapasztalatokkal is egybevág. A foszfor mai szokásos mennyisége az acélokban: $P\% < 0,035\%$. Néhány ötvöző mennyisége a mai acéloknál szokásos értékeknél nagyobb, így pl. a mintában megjelenő Nb, mint mikroötvöző, mennyisége ma is szokásos adagolási érték, ennek a mennyiségnek már jelentős hatása van. Hasonló a helyzet a Ti-nal is.

Az elkészült vastárgy replikák már alkalmasak a kora középkori vastárgyakkal való összehasonlításra, bár kémiai összetételük kedvezőtlen. A kora középkori vastárgyak foszfortartalma nem lehetett nagyon magas, különben a nagy ridegség miatt könnyen törhettek volna.⁴³ A karbontartalom szintén fontos tulajdonsága a vasbucának. Ahhoz, hogy a vas mechanikai tulajdonságait széles határok között, egyszerűen lehessen befolyásolni, nagyobb karbontartalomra lenne szükség, mint amekkorával a próbakohászatok során kapott vasbucák rendelkeznek. A vasbucá karbontartalmának növelése az eddigi próbakohászatok során még megoldhatatlan problémát jelentett.

A 13. táblázat néhány kora középkori vastárgy és vasbucá kémiai összetételét foglalja össze.⁴⁴

| Sorszám | Tárgy | Lelőhely | Összetétel | | | | |
|---------|-------------|-------------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| | | | C | P | Mn | Si | S |
| 1. | Kis buca | Jevenstedt | 0,2 | 0,081 | 0,07 | 0,045 | 0,053 |
| 2. | Nagy buca | Jevenstedt | 0,053 | 0,075 | 0,04 | 0,06 | 0,065 |
| 3. | Kard | Nydam | 0,52 | 0,146 | 0,016 | 0,107 | 0,011 |
| 4. | Kard | Nydam | 0,423 | 0,211 | 0,016 | 0,003 | 0,02 |
| 5. | Kard | Nydam | 0,52 | 0,141 | 0,03 | 0,061 | 0,013 |
| 6. | Kard | Nydam | 0,43 | 0,117 | - | - | - |
| 7. | Vaskés | Hazai La Téne | 0,5 | 0,088 | 0,06 | 0,08 | 0,006 |
| 8. | Szeg | Wollersheim | 0,56 | 0,14 | 0,06 | 0,18 | 0,018 |
| 9. | Szeg | Wollersheim | 0,06 | 0,21 | 0,06 | 0,72 | 0,01 |
| 10. | Szeg | Wollersheim | 0,4 | 0,32 | 0,03 | 0,78 | 0,01 |
| 11. | Szeg | Wollersheim | 0,49 | 0,56 | 0,07 | 0,6 | 0,01 |
| 12. | Szeg | Wollersheim | 0,43 | 0,47 | 0 | 0,26 | 0,01 |
| 13. | Pajzsdudor | Hazai La Téne | 0,12 | 0,05 | 0,02 | 0,09 | 0,007 |
| 14. | Buca | Szalacska | 0,22 | 0,025 | 0,01 | 0,1 | 0,029 |
| 15. | Buca | Hévíz | 1,26 | 0,022 | 0,01 | 0,04 | 0,013 |
| 16. | Buca | Sopron | 1,58 | 0,55 | 0,01 | 0,15 | 0,021 |
| 17. | Buca | Sopron | 1 | 0,1 | 0,07 | 0,26 | - |
| 18. | Bucatóredék | Pilisszentkereszt | 2,08 | 0,026 | 0,01 | 0,1 | 0,01 |

13. táblázat: Kora középkori vastárgyak kémiai összetétele.

A táblázat adataival összevetve a saját eredményeket látható, hogy néhány korabeli vastárgy hasonló kémiai összetételű, mint a vizsgált vasszegreplika. Az eredeti vastárgyak többsége jóval nagyobb karbontartalmú, és kisebb foszfortartalmú, de van néhány hasonló összetételű minta is. Az adatokból levonható az a következtetés, hogy az őskohászok számára is problémát okozhatott a vasba nagy mennyiségben bekerülő, azt szennyező foszfor.

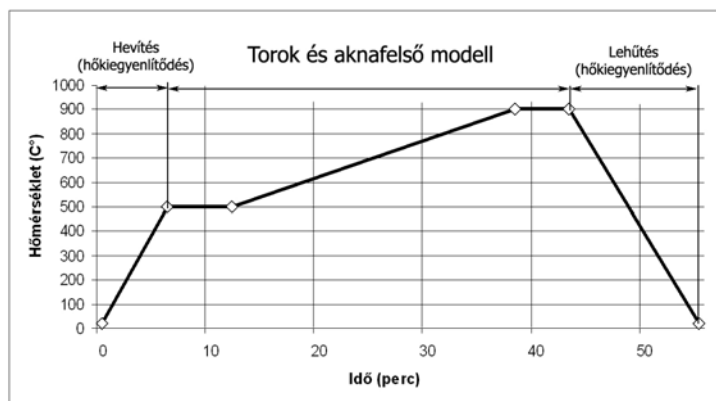
⁴³ Érdekes kérdés lenne, hogy mennyire jelenthetett gondot az őskohászok számára a gyepvasércből a vasba kerülő foszfor, ekkor ugyanis a vasérc nagy foszfortartalmának okait részletesebben meg kellene vizsgálni. Lehetséges, hogy a mai vasérc magas foszfortartalma csak az emberi tevékenységből származik (pl. műtrágyázás), és a kora középkori vasipar sokkal könnyebben jutott jól alakítható, kis foszfortartalmú vasbucát adó ércekhez.

⁴⁴ Heckenast-Nováki-Vastagh-Zoltay: A magyarországi vaskohászat története a korai középkorban (A honfoglalástól a XIII. század közepéig), Akadémia Kiadó, Bp. 1968.

5. A bucakohászat metallurgiája

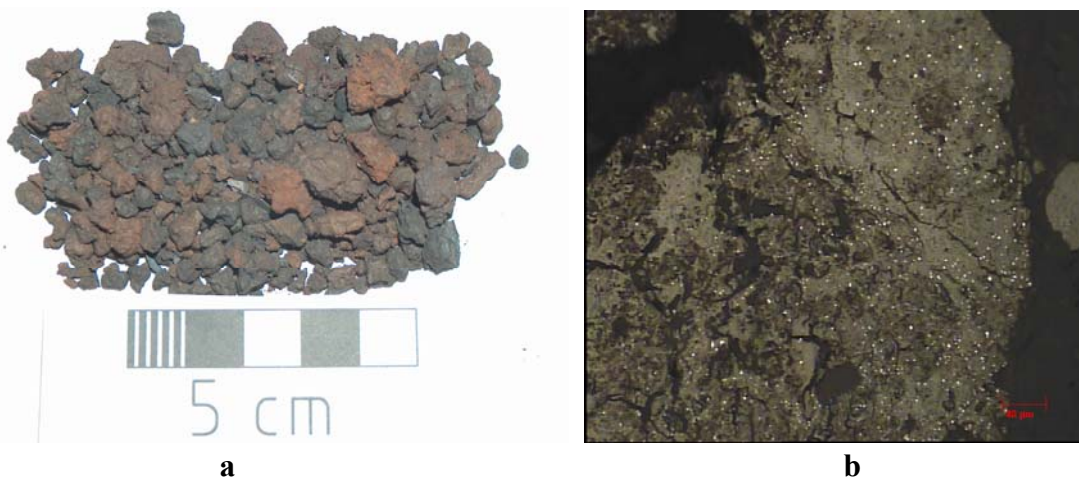
5.1. Kohómodell-kísérletek

A bucakohó torkában és aknájában lezajló folyamatok modellezésére kétlépcsős kísérletet végeztem. A bucakohó torkában és aknájának felső részén lévő viszonyokat a következőképpen közelítettem: a petesalmi gyevasércet faszénnel összekeverve (kb. 1:3 térfogatarányban) lezárt vasdobozban kb. 40 perc alatt 500°C-ról 900°C-re hevítettem ellenállásfűtéses Denkal 6 típusú kemencében.⁴⁵ A 40 perces időintervallum az elegyoszlop akna közepéig tartó süllyedési idejének felel meg (a próbakohászatok során történt időmérések alapján). A kísérlet első fele végén néhány előredukált, részben dezoxidált gyevasércdarabot optikai mikroszkópos vizsgálatra elkülönítettem. A többi, részben dezoxidált gyevasércdarabbal végeztem a kísérlet második felét. A kísérlet első felének hőmérséklet-idő diagrammja a 26. ábrán látható.



26. ábra: A torok és aknafelső modellkísérlet hőmérséklet-idő diagrammja.

Az torok és aknafelső modellkísérlet végén a gyevasércdarabok kisebb része megpörkölődött, vörös színre váltott, nagyobb része viszont szürke lett, előredukálódott. A megjelenő fázisok beazonosítása céljából, és annak eldöntésére, hogy a kísérlet végén található-e már színült vas a mintákban, optikai mikroszkópos vizsgálatot végeztem néhány minta csiszolatán (27. ábra).



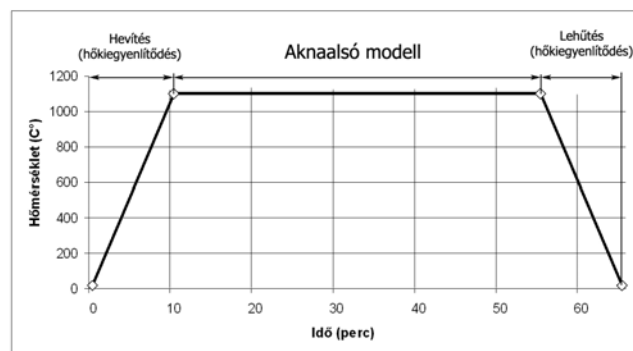
27. ábra: A torok és aknafelső modellkísérlet eredménye. – a) Gyevasércminták; b) Gyevasércminták csiszolata, 200-szoros nagyítás.

⁴⁵ A kísérlet a cementáláshoz hasonló, de itt acél munkadarab helyett gyevasércet dezoxidálunk.

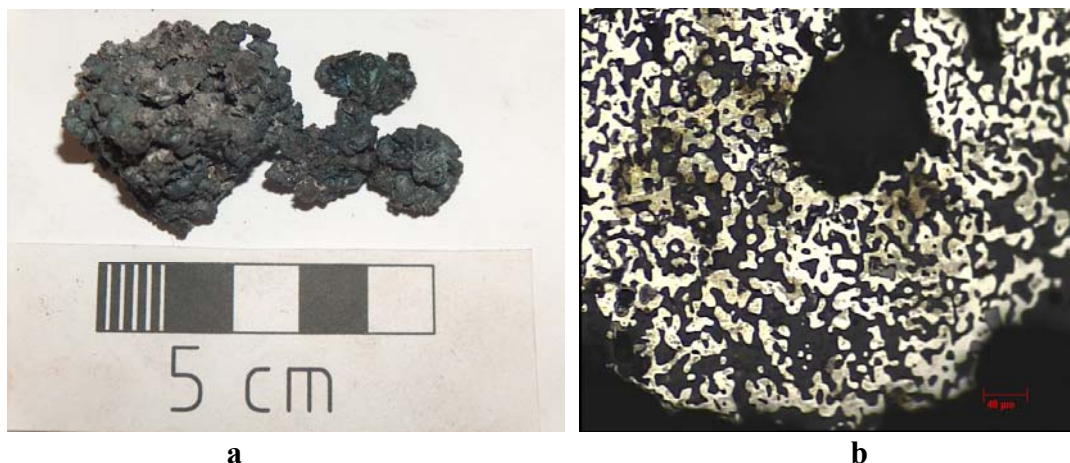
A csiszolatokat összevetve a pörkölt gypvasércdarabok csiszolatával (10. ábra), látható, hogy a kísérlet végén kis mennyiségben már színült vasszemcsék is megjelennek (fényes fehér pontok). A vas-oxidok redukcióját ilyen kis hőmérsékleten a CO végezte.⁴⁶ A kialakuló vasszemcsék mérete néhány mikrométeres, eloszlásuk egyenletes: nem láthatók olyan területek, ahol nem jelentek volna meg, és olyanok sem, ahol sűrűbben helyezkednének el a gypvasércdarabok csiszolatán. A színült vasszemcsék kis mennyiségéből arra lehet következtetni, hogy a torok aknafelső modell hőmérséklet-idő viszonyai nem voltak elegendőek nagy mennyiségű vas színítéséhez. Feltételezem azonban, hogy ha a kísérletet pörkölt gypvasérccel végeztem volna el, akkor jóval nagyobb mennyiségben színült volna ki a vas a mintákban. A bucakencébe is pörkölt gypvasérccel adagolunk, a kísérlettel így alulról becsüljük a bucakohó aknájának középső részéig kiszínülő vas mennyiségét.

A 27 b. ábrán megfigyelhető továbbá, hogy a gypvasérc szerkezete nagyon porózus, így a nagy fajlagos felület lehetővé teszi, hogy a CO nagy reakciófelületen érintkezessen a szilárd gypvasérccel.

A bucakohó aknájának alsó részében lévő viszonyokat modellezendő a részben dezoxidált gypvasércdarabokat salakképzővel (ld. sk-01 minta) összekeverve kis mennyiségű faszén mellett szintén lezárt dobozba helyeztem, majd 1100°C-os egy órás hőntartás következett. Az aknaalsó modellkísérlet hőmérséklet-idő diagrammja a 28. ábrán látható. Az aknaalsó modellkísérlet eredményeképpen egy összesült, szivacsos rög keletkezett (29. a ábra).



28. ábra: Az aknaalsó modellkísérlet hőmérséklet-idő diagrammja.



29. ábra. Az aknaalsó modellkísérlet eredménye. – a) Szivacsos, összesült rög; b) A szivacsos rög egy darabjának metallográfiai csiszolata, 200-szoros nagyítás.

⁴⁶ A CO kezdetben a lezárt vasdobozban maradt O₂ és faszén reakciójából ($C+O_2=CO_2$) keletkező CO₂ Boudouard-reakció szerinti bomlásából ($CO_2+C=2CO$) származik. Később az indirekt redukció során keletkező CO₂bomlásából. A lezárt vasdobozban mindig az adott hőmérsékletre tartozó CO-CO₂ arány áll fenn, ez az arány a Boudouard-görbe alapján határozható meg. Részletesen ld. 5.2. szakasz, később.

Mivel az aknaalsó modellkísérlet szobahőmérsékletéről indult, a salak megolvadása előtt még volt lehetőség indirekt redukcióval további vasszemcsék kiszínülésére. Az 1100°C-os hőmérsékleten már csak direkt redukció történik, kérdéses, hogy hogyan⁴⁷ és mennyiben járul hozzá ez a színvas kialakulásához, figyelembe véve azt, hogy ekkor a már megolvadt salak bevonja a reakciófelületeket.

Az így nagyobb mennyiségben jelenlévő színült vasszemcsék összehegedtek, amikor a salak megolvadása miatt érintkezésbe kerültek. A kialakult vasszemcsék mérete néhány 10 mikronos. A kis hőmérséklet miatt a salak nem tudott elfolyni az összehegedt vasszemcsék környezetéből, így nem alakult ki „kis vasbuca”.

A bucakemence medencéjében uralkodó 1200-1300°C-os hőmérsékleten a salak viszkozitása feltételezhetően sokkal jobban lecsökken, ezért a vasbuca kevésbé szivacsos. Ezt a feltevést megerősítendő, egy olyan vasbucadarabon végeztem metallográfiai vizsgálatot, amely a kohó medencéjéből kivett állapotában hűlt le, és nem történt rajta tömörítés. Ez a vasbuca és a róla származó minta metallográfiai csiszolata látható a 30. ábrán.

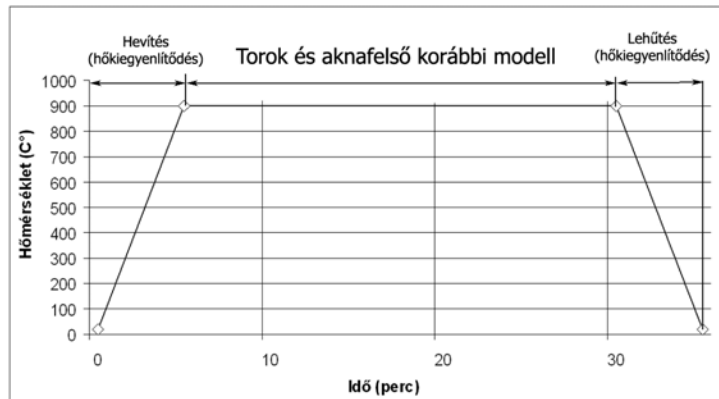


a **b**
30. ábra. A vasbuca állapota a bucakemence medencéjének viszonyai között. – a) A 19. próbakohászat tömörítetlen vasbucája; b) A vasbucáról származó minta metallográfiai csiszolata, 200-szoros nagyítás.

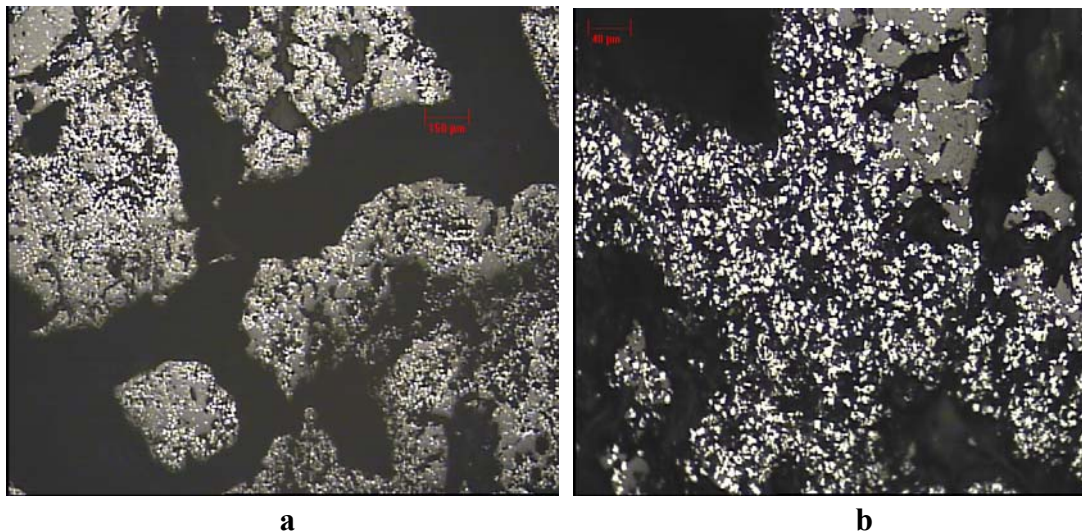
A metallográfiai csiszolat segítségével megállapítható, hogy a vasszemcsék összehegedése a medence nagy hőmérsékletén tovább folytatódik, a kialakuló vasszemcsék mérete már néhány 100 mikronos.

Még egy kísérletről kell említést tenni. A torok és aknafelső modell hőmérséklet-idő diagrammja, próbakohászatok során elvégzett idő és hőmérsékletmérések hiányában, kezdetben jóval egyszerűbb volt: a gyevasérc-faszén keveréken 900°C-os hőntartást végeztem 30, 60 és 90 percen keresztül. Ennek a kísérletnek a hőmérséklet diagrammja a 31. ábrán látható. A gyevasércdarabok itt is pörköletlenek voltak. Ezekből a kísérletekből megállapítható volt, hogy már 30 perc alatt is jelentős mennyiségű vas színült ki, a 60 és 90 perces minták esetén látott mennyiség ezt már nem sokkal haladta meg. Egy 30 perces minta csiszolatának optikai mikroszkópos képe látható a 32. ábrán.

⁴⁷ A nagy vas-oxid tartalmú olvadt salak és faszén határfelületén zajló direkt redukcióval válhat-e ki nagy mennyiségben vas? Egyáltalán, elég nagy-e ez a határfelület? Összevethető-e a C-os redukció reakciófelületének a mérete a CO-os redukció óriási reakciófelületével (a porózus pörkölt gyevasérc nagyon nagy fajlagos felülettel rendelkezik)?



31. ábra: A korábbi torok és akna felső modell kísérlet hőmérséklet-Idő diagrammja.



32. ábra. A korábbi torok akna felső modell kísérlet eredménye (900°-os, 30 perces hőntartással). – a) 50-szeres nagyítás; b) 200-szeres nagyítás.

A csiszolatok alapján megállapítható, hogy ugyanannyi idő alatt nagyobb mennyiségben színült ki vas, mint amikor a hőmérséklet 500°C-ról 900°C-ra nőtt. Feltételezem, hogy hasonló képet látnánk, ha az elsőként bemutatott akna-modell kísérletet pörkölt gypvasércel végeznénk el, ezért úgy gondolom, hogy indirekt redukcióval a gypvasércből nagy mennyiségű vas színül ki, mire az a bucakohó aknajának aljára ér.

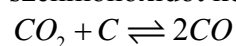
5.2. A bucakohó metallurgiája

Az elvégzett modell-kísérletek, próbakohászatok és vizsgálatok alapján valamint a korszerű anyagtudomány segítségével nagy vonalakban felvázolhatók a bucakemencében lezajló metallurgiai folyamatok.

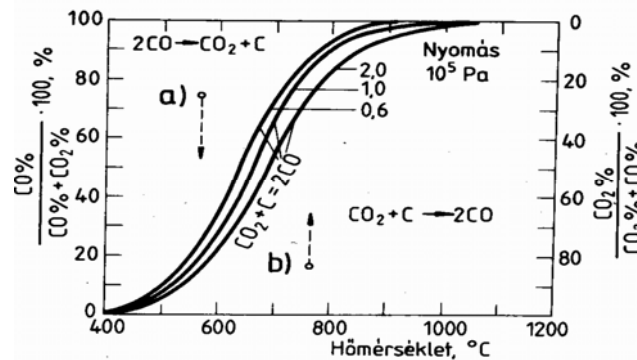
Mindenek előtt vizsgáljuk meg a bucakohó atmoszféráját és hőmérséklet eloszlását. A kohóba befűjt nagy térfogatáramú levegő a fűvóka előtt nagy oxigénfelesleget okoz. Ezért a levegő oxigéntartalma a beadagolt faszén karbontartalmával egyesül első lépésben CO₂-dá egyesül, annak ellenére, hogy az uralkodó kb. 1400°C-os hőmérsékleten a keletkezett CO₂ nem stabil:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta G = -400 \text{ kJ/mol}$ (exoterm); ΔG a hőmérséklettől csak kis mértékben függ.

A fűvókától távolodva csökken az oxigén koncentrációja, a Boudouard-reakció érvényre jut, amelynek során a faszén elégéséből keletkező széndioxid az izzó faszén karbontartalmával szénmonoxidot képez:



A faszén karbontartalma tehát két lépésben oxidálódik. A Boudouard-reakció iránya, illetve az eredményeképpen kialakuló CO/CO₂ arány a hőmérséklettől függ, hogyan ez a Boudouard-görbén látható (33. ábra).

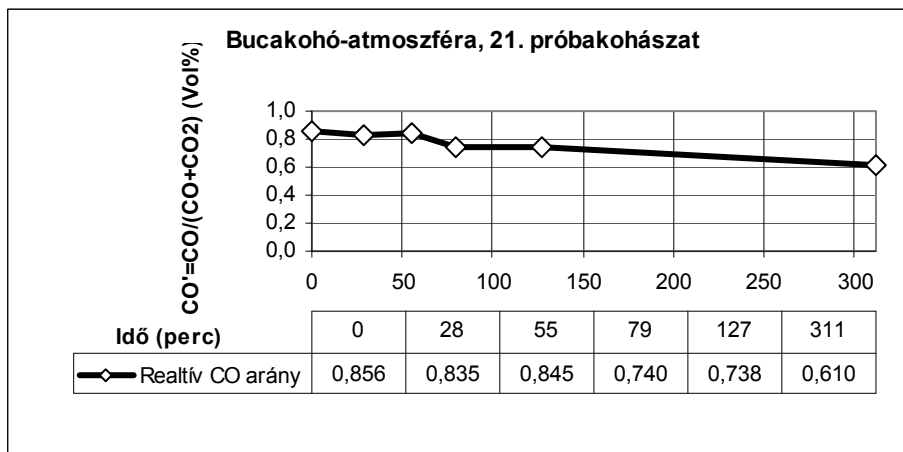


33. ábra: Boudouard-görbe.

A Boudouard-görbék kis mértékben eltolódnak a nyomás függvényében. Látható továbbá, hogy nagy hőmérsékleten a Boudouard-reakció a CO keletkezésének irányába tolódik el. A bucakohó atmoszférájának relatív szén-monoxid arányára (CO') az alábbi képlettel számítható:

$$CO' = \frac{CO\%}{CO\% + CO_2\%} * 100\%$$

A 21. próbakohászat során az akna felső pontjában végzett gázösszetétel-mérések eredményeiből (ld. 10-11. táblázat) és a CO' számolt értékeiből az idő függvényében megrajzolható a 34. ábrán látható diagram.



34. ábra. A 21. próbakohászat során kialakult relatív CO arányok a bucakohó aknájában.

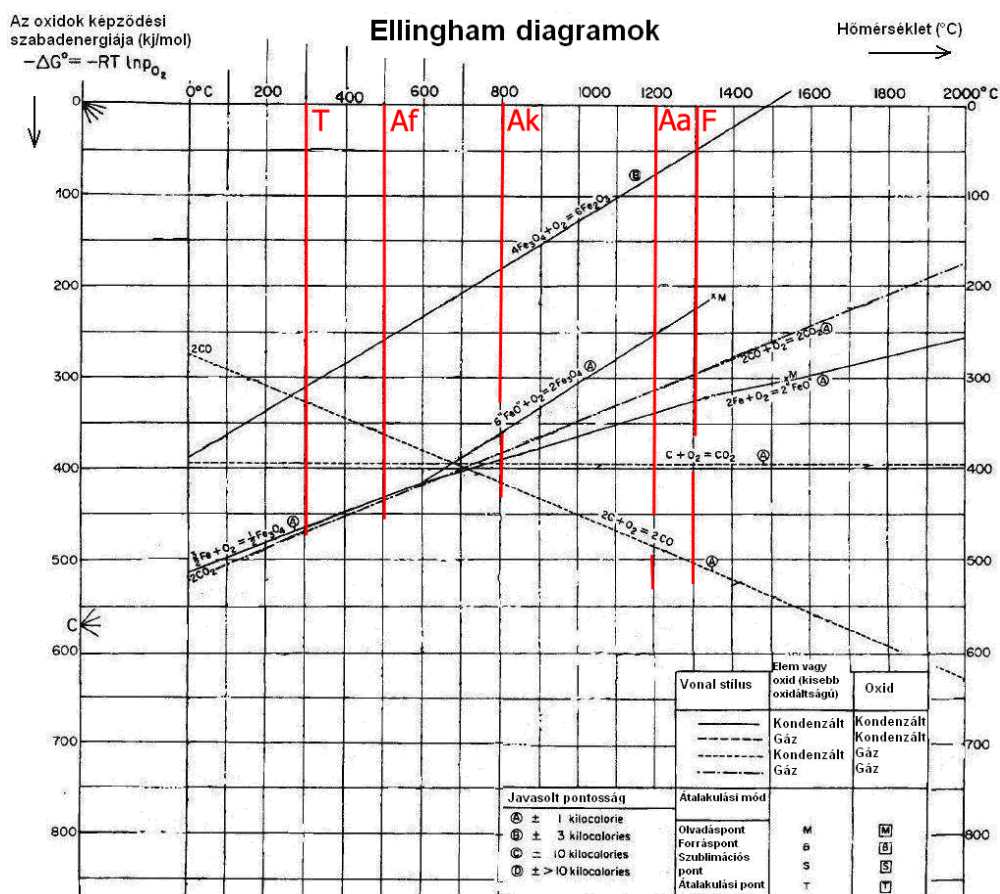
A próbakohászat ideje alatt a CO' értéke lassú csökkenést mutat. Az akna felső pontjában mérhető relatív CO arány kb. 0,8-nak tekinthető, a hőmérsékletet pedig hozzávetőlegesen 500°C-nak (ld. 6. táblázat). A stabil relatív CO arány 500°C-on azonban mindössze 0,1 lenne a Boudouard-görbe szerint. Ebből arra lehet következtetni, hogy a bucakohó jó átszellőzöttsége miatt a fűvósík nagy hőmérsékletén kialakuló nagy relatív CO arányú atmoszféra CO-tartalma a gyors feláramlás miatt nem képes lecsökkenni az adott hőmérsékleten stabil relatív CO arányokra, illetve szerepet játszik a Boudouard-reakció relative kicsi sebessége is. A bucakohó egyszerűsített hőmérséklet és CO' eloszlását a 14.

táblázat foglalja össze⁴⁸, felhasználva 21. próbakohászat hőmérsékletméréseit és a 33. ábra adatait.

| | Hőmérséklet (°C) | Relatív CO arány (-) |
|----------------|------------------|----------------------|
| Torok (T) | 300 | 0,7 |
| Aknafelső (Af) | 500 | 0,8 |
| Aknaközép (Ak) | 800 | 0,9 |
| Aknaalsó (Aa) | 1200 | 1 |
| Fúvósík (F) | 1300 | 1 ⁴⁹ |

14. táblázat: A bucakohó egyszerűsített hőmérséklet és CO' eloszlása.

Ezek után vizsgáljuk meg, mi történik a bucakohóba a fent jellemzett relatív CO-arányú és hőmérsékletű viszonyok között süllyedő gypvasércréteggel. A folyamatok értelmezéséhez felhasználom a vas-oxidok, C és CO oxidációjára vonatkozó Ellingham-diagramokat (32. ábra), amelyek megmutatják, hogy az adott hőmérsékleten lezajló oxidációs folyamatok mekkora szabadenergia csökkenéssel járnak.



32. ábra: Vas-oxidok, C és CO oxidációjára vonatkozó Ellingham-diagram.

Továbbá felhasználom a vas redukciójának egyensúlyi vonalait ábrázoló Boudouard-Bauer-Gläser-diagramot, amelyek egy-egy pontja megmutatja, hogy adott gázösszetétel és hőmérséklet viszonyok mellett milyen szilárd fázisok tartanak egyensúlyt. Ahhoz, hogy

⁴⁸ Ha az akna felső részén mért CO'=0,8 értékből indulunk ki, akkor feltételezem, hogy a torokban már csak kb. CO'=0,7, az akna közepén pedig kb. CO'=0,9, az akna alsó része és a medence nagy hőmérsékletén pedig közelítően CO'=1 értéket várhatok. Ezt a feltételezést a bucakohó több pontján elvégzett gázösszetétel-méréssel lehetne bizonyítani. A torok 300°C-os hőmérséklete szintén becslés érték.

⁴⁹ A CO'=1 használatával nem a fúvóka közvetlen környezetében érvényes viszonyokat jellemzem, hanem a fúvósík és a medence viszonyait.

tudjuk, milyen CO és CO₂ parciális nyomásösszeghez tartozó diagrammot vehetünk figyelembe, meg kell határozni, hogy mennyi a CO és CO₂ gázok parciális nyomásának összege a bucakohó atmoszférájában. A parciális nyomásösszeg függvényében a Boudouard-Bauer-Gläser-diagram a Boudouard-diagramhoz hasonlóan eltolódik. Dalton törvénye értelmében a gázkeverék nyomása a komponensek parciális nyomásainak összege:

A gázelegy valamennyi komponensére érvényes a

$$P_{p_i} V_{kev} = P_{kev} V_i$$

összefüggés, ahol: $\frac{V_i}{V_{kev}}$ a térfogattört

A 8. táblázatban a gázelegy egyes komponenseinek térfogattörtjei adottak és ismert, hogy

$$P_{kev} = 1 \text{ bar} .$$

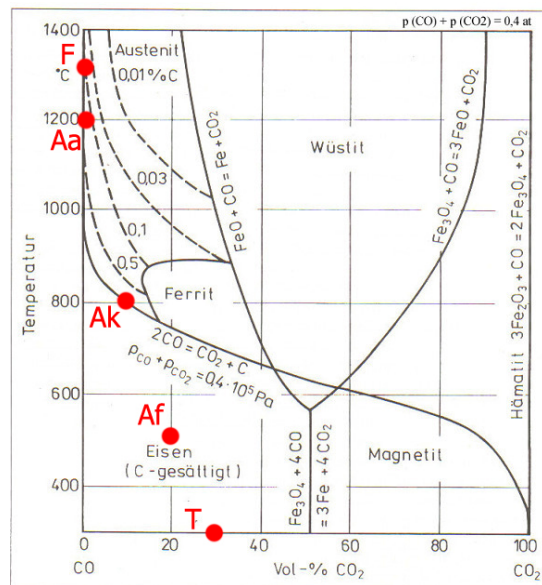
Ebből:

$$P_{p_{CO}} = P_{kev} \frac{V_{CO}}{V_{kev}} \quad \text{és} \quad P_{p_{CO_2}} = P_{kev} \frac{V_{CO_2}}{V_{kev}}$$

Tehát elmondható, hogy a Boudouard-Bauer-Gläser diagramhoz szükséges CO és CO₂ parciális nyomások összegei:

$$P_{p_{CO}} + P_{p_{CO_2}} \cong 0,3..0,35 \text{ bar} \cong 0,296..0,345 \text{ at}$$

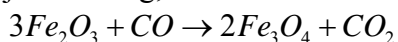
Tehát a 0,4at parciális nyomásösszeghez tartozó Boudouard-Bauer-Gläser-diagram⁵⁰ használható. A diagramban piros pontokkal jelölve láthatók a 12. táblázat összetartozó hőmérséklet-CO' értékei alapján felvehető munkapontok.



33. ábra: A Fe-O-C rendszer egyensúlyi viszonyai (Boudouard-Bauer Gläser-diagram).

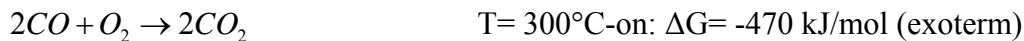
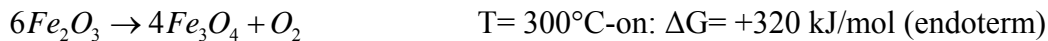
A torokban zajló metallurgiai folyamatok

A bucakohó torkába az ércpörkölő gödörből kikerülő, nagyrészt hematitos gyevasércet adagoljuk. Itt a hőmérséklet kb. 300°C, és CO'=0,7. A Boudouard-Bauer-Gläser-diagram alapján a nagy fajlagos felületű gyevasércben egyre nagyobb arányban a magnetites fázis jelenik meg, előredukció történik:

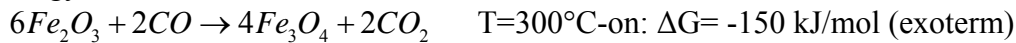


⁵⁰ Jan Bauermeister: Archäometallurgische Untersuchung von Eisenschlacken aus Holtland / Kreis Leer, Arbeit zur Erlangung des Bachelor of Science im Studiengang Geowissenschaften, Göttingen, 2005.

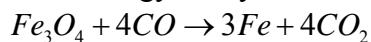
Ha ezt a reakciót két részre bontjuk, akkor az Ellingham-diagramok alapján meghatározható a szabadenergia-változás:



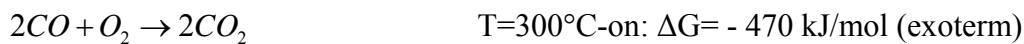
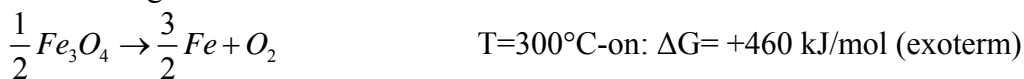
Ha a hematit magnetitté történő redukciója során keletkező oxigént a szén-monoxid veszi fel, és így szén-dioxiddá oxidálódik, akkor:



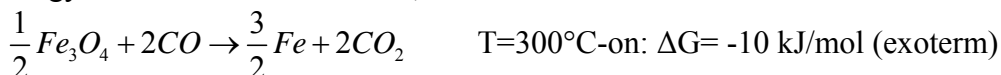
A Boudouard-Bauer-Gläser-diagram szerint, ha az elegyoszlop nagyon hosszú időt töltene a torokban, akkor az ott uralkodó hőmérséklet-CO' értékkel ($T=300^\circ\text{C}$, $CO'=0,7$) színvas tarthatna egyensúlyt:



Ha ezt a reakciót két részre bontjuk, akkor az Ellingham-diagramok alapján meghatározható a szabadenergia-változás:



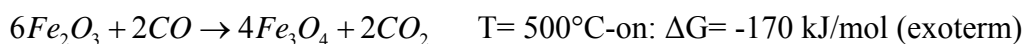
Ha a magnetit színvassá történő redukciója során keletkező oxigént a szén-monoxid veszi fel, és így szén-dioxiddá oxidálódik, akkor:



A gyakorlatban azonban nem áll rendelkezésre elegendő idő ahhoz, hogy a kohó torkában jelentős mennyiségű vas színüljön ki a magnetitből. A magnetit közvetlenül vassá történő redukcióját kinetikai tényezők is gátolják, mert csekély a valószínűsége annak, hogy egyszerre négy CO-molekula lépjen reakcióba egy magnetit-molekulával.⁵¹

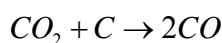
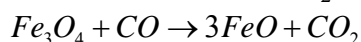
Az aknában zajló metallurgiai folyamatok

Az akna felső részében a hőmérséklet 500°C , $CO'=0,8$. Itt a torokban uralkodó viszonyokhoz képest nincs nagy változás, tovább folytatódik a hematit magnetitté redukálódása. Az előző számításokhoz hasonlóan:



Mire az ércréteg az akna közepéig süllyed, feltételelem, hogy hematit tartalma már elhanyagolhatóan kicsi, a magnetitté történő redukciója lényegében végbement. A magnetit színvassá történő redukciója azonban a gyakorlatban még mindig nagyon lassú, színült vasszemcsék mindeddig nem jelennek meg nagy mennyiségben.

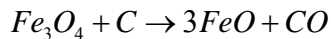
Az ércréteg tovább süllyed az akna 800°C -os hőmérsékletű, középső részére, ahol a magnetit wüstitté redukálódik. Az Ellingham-diagramok alapján látható, hogy kb. 700°C felett a direkt redukciónak már termodinamikai előnye van az indirekt redukcióval szemben (ld. C és CO oxidációjára vonatkozó egyenesek metszéspontja). A magnetit direkt redukciójának zöme a két szilárd fázis (faszén-gyepvasérc) érintkező felületeinek korlátai miatt nem közvetlenül, hanem a CO közreműködésével megy végbe.⁵² A magnetit indirekt redukciója során keletkező nem stabil CO_2 a Boudouard reakcióval C-nal reagálva CO-dá bomlik:



⁵¹ Farkas Ottó: Nyersvasmetallurgia, Tankönyvkiadó, Bp. 1989.

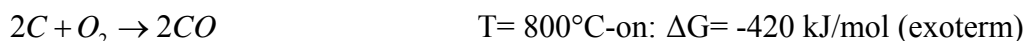
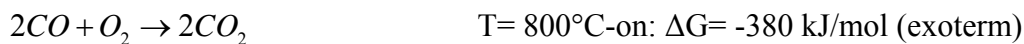
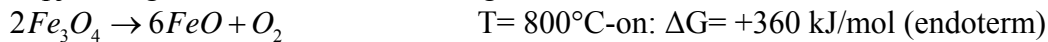
⁵² Farkas Ottó: Nyersvasmetallurgia, Tankönyvkiadó, Bp. 1989.

Így a fenti két reakció bruttó folyamata a magnetit direkt redukciója:

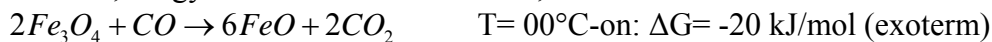


Az, hogy adott hőmérsékleten milyen mértékben jut érvényre a direkt redukció, attól függ, hogy az adott hőmérsékleten mennyire stabil a CO₂ a Boudouard reakció értelmében. Ez azt jelenti, hogy 1000°C felett, ahol a CO₂ már nem stabil, kizárólag direkt redukció mehet végbe. De azt is jelenti, hogy a torok középső részén uralkodó 800°C-os hőmérsékleten a kétféle redukciós folyamat egymás mellett van jelen, mivel ezen a hőmérsékleten a CO₂ továbbra is stabil (bár a stabil CO' arány már nagy).

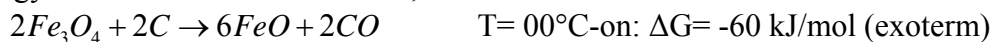
Ha a magnetit indirekt és direkt redukcióját két részre bontjuk, akkor az Ellingham-diagramok alapján meghatározható a szabadenergia-változás:



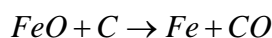
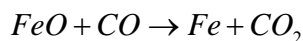
Ha a magnetit wüstitté történő indirekt redukciója során keletkező oxigént a szén-monoxid veszi fel, és így szén-dioxidá oxidálódik, akkor:



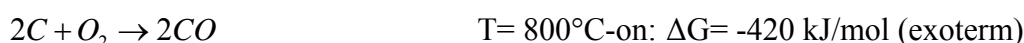
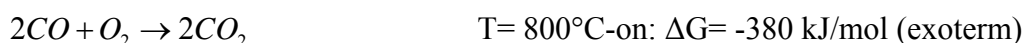
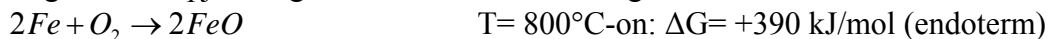
Ha a magnetit wüstitté történő direkt redukciója során keletkező oxigént a karbon veszi fel, és így szén-monoxidá oxidálódik, akkor:



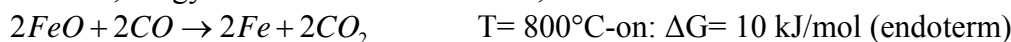
Az akna 800°C-os középső részén kezdődik meg a wüstitből a vas színülése az előzőek értelmében indirekt és direkt redukcióval:



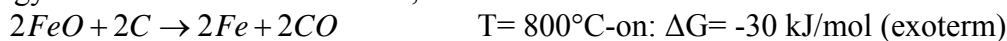
Ha ezt a wüstit indirekt és direkt redukcióját reakciót két részre bontjuk, akkor az Ellingham-diagramok alapján meghatározható a szabadenergia változás:



Ha a wüstit színvassá történő indirekt redukciója során keletkező oxigént a szén-monoxid veszi fel, és így szén-dioxidá oxidálódik, akkor:



Ha a wüstit színvassá történő direkt redukciója során keletkező oxigént a karbon veszi fel, és így szén-monoxidá oxidálódik, akkor:



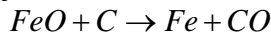
A Boudouard-Bauer-Gläser-diagram szerint az akna középső részén uralkodó hőmérséklet-CO' viszonyok (T= 800°C, CO'=0,9) mellett éppen az eutektoidos összetételű ausztenitfázis tart egyensúlyt a gázközeggel.

Az akna középső pontjától az alsó pontja felé süllyedő gypvasércréteg vas-oxid tartalma jelentős részben színvassá alakul. Ezen a szakaszon elkezd azonban az érc maradék vas-oxid tartalma, meddője és a beadagolt salakképző salakká összeolvadni. A megjelenő olvadt salak bevonja a gypvasérc darabok felszínét, csökken mind a direkt, mind az indirekt redukció reakciófelülete. Az olvadt salak végül meggátolja a CO bejutását a darabok belsejébe, ezzel a redukció megáll. A salak megolvadásával az eddig kialakult vasszemcsék egymáshoz érnek, diffúziós hegedéssel összehegednek.

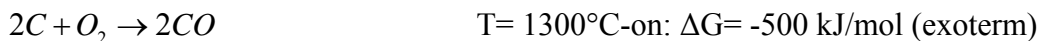
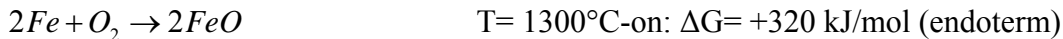
Tehát a vasbuca fő tömegét adó vas az aknában alakul ki részben indirekt, részben direkt redukcióval.

A medencében zajló metallurgiai folyamatok

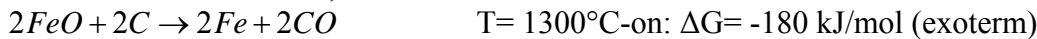
Ahogy az olvadt salakkal borított vasrögök az akna alsó pontjától a fúvósík közelébe süllyednek a salak viszkozitása jelentősen lecsökken. A hígfolyós olvadt salak nagy mennyiségben tartalmaz még vasat, oxidos formában, mint wüstit, illetve kémiaiag lekötve a fayalitban. Itt elméletileg van lehetőség a direkt redukcióra a folyékony salak és a faszén fázishatárán. Ez a reakciófelület azonban jóval kisebb, mint a porózus gyepvasérc reakciófelülete, tehát a direkt redukcióval színülő vas mennyisége feltételezhetően nem jelentős:



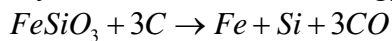
Ha ezt a reakciót két részre bontjuk, akkor az Ellingham-diagramok alapján meghatározható a szabadenergia változás:



Ha a wüstit színvassá történő redukciója során keletkező oxigént a karbon veszi fel, és így szén-dioxidá oxidálódik, akkor:



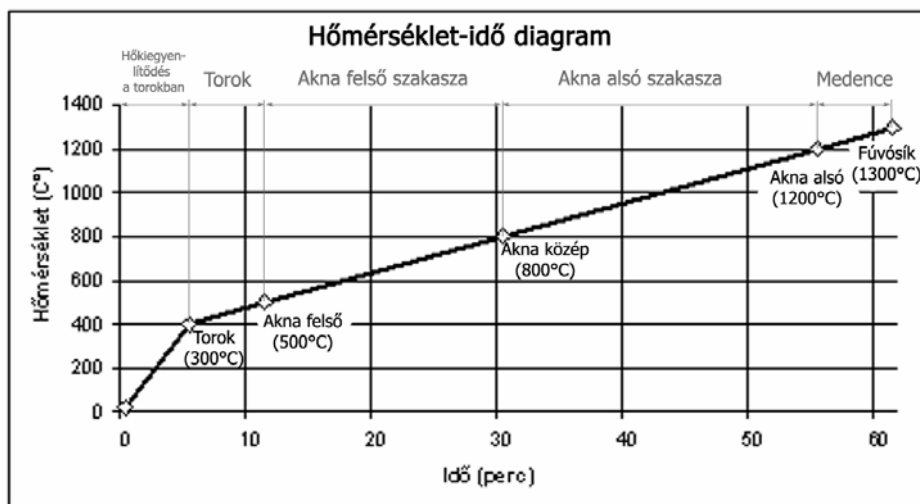
Fayalitból az alábbi reakcióegyenlet szerint színülhet vas:



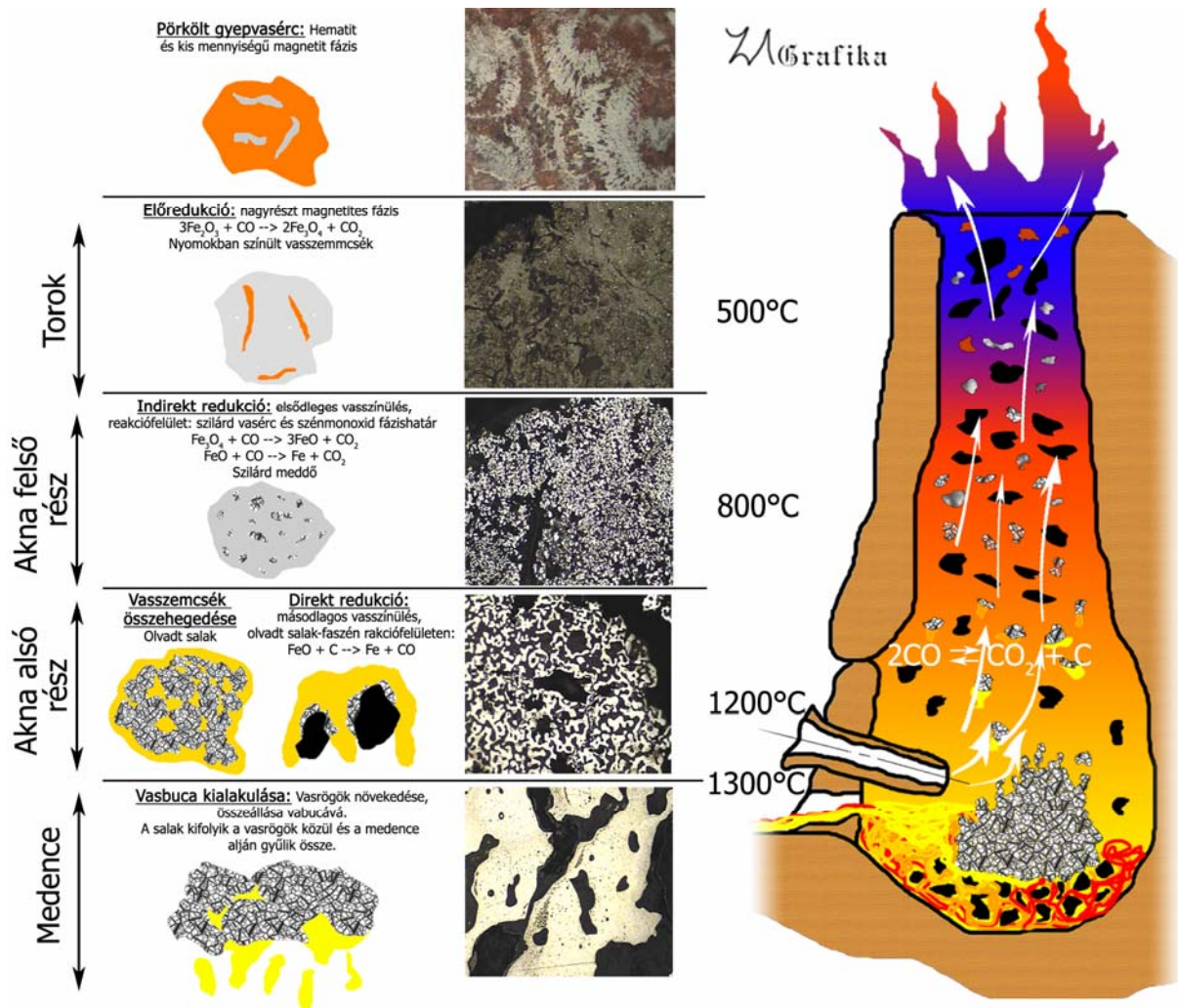
A gyakorlatban az olvadt salakból nagyon kevés vas színül ki. A vasbuca a medence alján lévő faszéndarabokon ül, belőle a salak kiolvad, és átfolyik a faszéndarabok között feltöltve a medencét. Ilyenkor képzelhető el kis mennyiségű vasszínülés direkt redukcióval. Az így színülő vas héj vagy lemez alakú, a faszén formáját követi. Ezt a folyamatot bizonyítják azok a vékony vaslemezek, amelyek rendszerint a vasbuca alján keletkeznek, de nem ezek teszik ki a buca fő tömegét.

A redukációs folyamatok minél teljesebb végbemeneteléséhez (és egyensúlyi helyzetek kialakulásához) az ércrétegek lassú süllyedése lenne kívánatos, azonban ez a gyakorlatban nem lehetséges, mert a nagy hőmérséklet fenntartása érdekében elengedhetetlen a folyamatos, intenzív fűjtetés. Így, a gyorsan elégtő faszén miatt, az elegyszlop viszonylag gyorsan süllyed: a kohóba adagolt érc mintegy 60 perc alatt a medencébe ér (34. ábra).

Az elmondott metallurgiai folyamatokat illusztrálja a 35. ábra.



34. ábra. A buca kohóban süllyedő ércréteg hőmérséklet-idő diagramja.



35. ábra: A vasbucakohászat metallurgiája.

5.3. A technológiai paraméterek hatása a metallurgiai folyamatokra

A legnagyobb vaskihozatal úgy lenne elérhető, ha a gyepvasérc a bucakohó aknajának középső részén, 700-900°C körüli hőmérsékleten, $\text{CO}^v=0,8-0,9$ mellett, hosszú időn keresztül tartózkodhatna. Így jelentős mennyiségű vas színülne ki indirekt redukcióval, még azelőtt, hogy a megolvadó salak bevonná a reakciófelületet. A vasbucakohászat technológia paramétereinek jelentős hatása van a bucakohó metallurgiai folyamataira, így a vaskihozatalra, a vasbuca minőségére is. Technológiai paraméterek:

- gyepvasérc minősége, összetétele;
- beadagolt faszén/gyepvasérc aránya;
- fűjtetés intenzitása;
- bucakohó magassága.

A beadagolt gyepvasérc minőségének a metallurgiai folyamatokra való hatása a következőkkel jellemezhető:

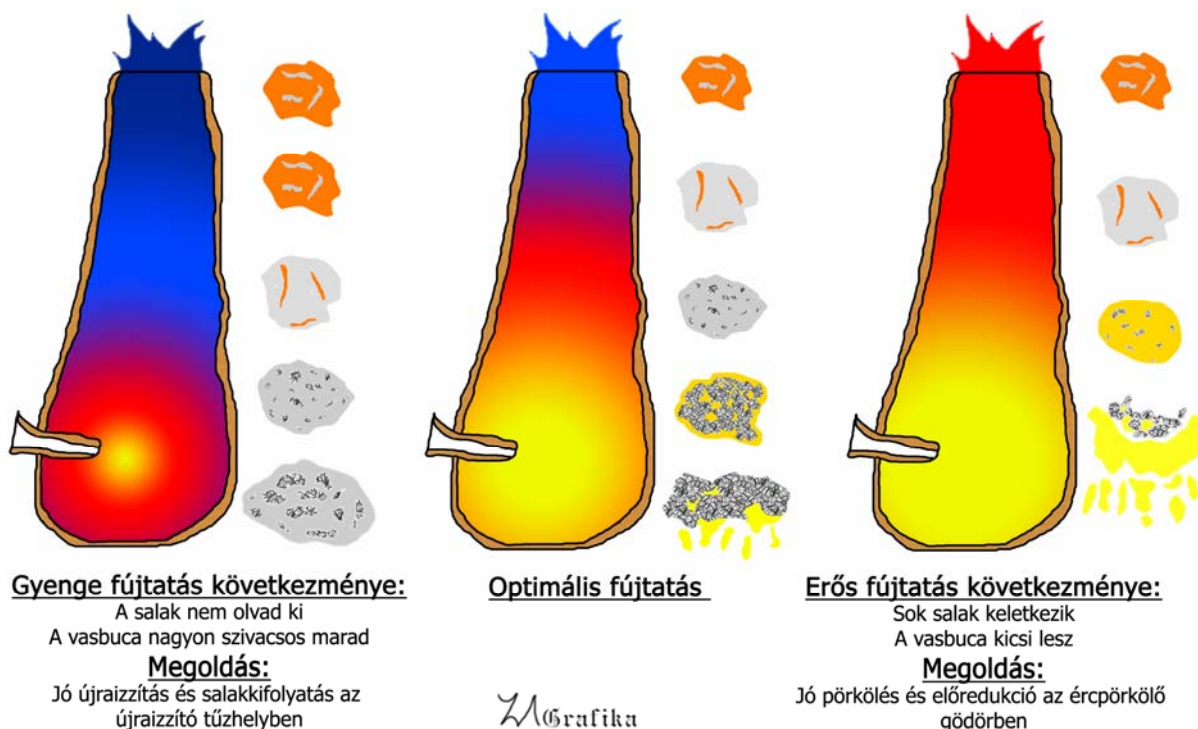
- ha a gyepvasérc nem elég porózus, akkor az indirekt redukció reakciófelülete kicsi lesz, így csak kis mennyiségben színül ki vas a torokban és az akna felső részén;
- ha a gyepvasérc nem tartalmaz elegendő vasat, akkor szintén kis vaskihozatalra számíthatunk;
- a gyepvasérc megfelelő előpörkölésével a vaskihozatal növelhető;
- a gyepvaserc meddőtartalma a salakképzést befolyásolja.

A beadagolt faszén/gyepvasérc arányának annyiban van jelentősége, hogy a lehető legkisebb faszénfogyasztásra kell törekedni. A faszén égése biztosítja a nagy hőmérsékletet és a redukív atmoszférát. Gyakorlati tapasztalatok alapján a még megfelelő faszén/érc tömegarány kb. 1:1.

A fújtatás intenzitása a kohó hőmérséklet eloszlására, ezzel összefüggésben a gyepvasérc redukciós idejére van hatással.

- Túl erős fújtatás mellett nagy kiterjedésű nagy hőmérsékletű zóna alakul ki, de a faszén gyorsan elég, így az elegyoszlop túl gyorsan süllyed le. Ennek következtében lerövidül a redukciós idő, csökken a vaskihozatal, így kicsi lesz a vasbuca, és sok lesz a salak.
- Túl gyenge fújtatás mellett is kialakul nagy hőmérsékletű zóna a fúvósíkban, de annak kiterjedése kicsi, ezért a torok és az akna felső része hideg marad, a redukció lassú lesz. A vaskihozatal így is megfelelő lehet, mert az elegyoszlop süllyedési sebessége nagyon kicsi, azaz van idő a redukcióra. A salak viszont nem olvad meg, nem hegednek össze a vasszemcsék, a vasbuca nagyon szivacsos lesz.

Az erős fújtatás negatív hatását nagyon jó pörköléssel lehet ellensúlyozni. Ha a pörkölés során a gyepvasérc javarészt magnetites lesz, esetleg már kiszínült vas is található benne, akkor ideális betétanyaga lehet egy ilyen technológiai paraméterekkel üzemelő bucakohónak. A gyenge fújtatás negatív hatását az újraizzító tűzhelyben végzett jó újraizzítással és salakkifolyatással lehet ellensúlyozni. A fújtatás intenzitása és a vasbuca minősége közötti összefüggést magyarázza a 36. ábra.



36. ábra: A fújtatás intenzitása és a vasbuca minősége közötti összefüggés.

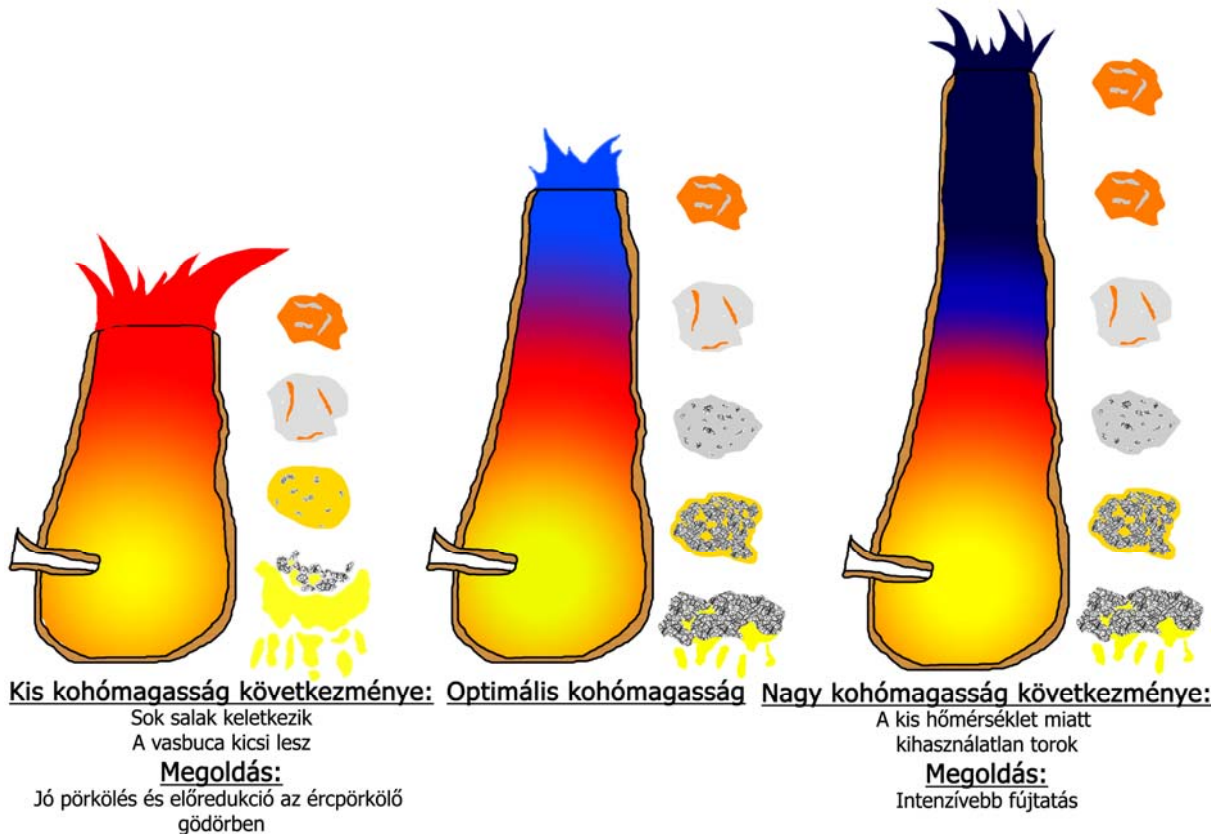
A bucakohó magassága szintén a redukciós időre van hatással:

- Ha túl magas a kohó, akkor a torok és az akna felső része hideg lesz, benne a redukció lassan folyik, így kihasználatlan marad a magasságtöbblet. Magas kohót nehezebb

építeni, illetve megfelelő hőmérséklet eloszlás kialakításához intenzívebb fűjtetés lenne szükséges (izomerővel végzett fűjtetés korlátai).⁵³

- Ha a kohó túl alacsony, akkor a redukciós szakasz hossza lerövidül. Az erős fűjtáshoz hasonlóan sok salak keletkezik, csökken a vaskihozatal.

Ideális lenne tehát magas kohót építeni, de a magasságnak határt szab a kohó kezelhetősége.⁵⁴ A kohó magassága és a vasbuca minősége közötti összefüggést magyarázza a 37. ábra.



37. ábra: A kohó magassága és a vasbuca minősége közötti összefüggés.

Az elmondottak alapján érthető, hogy a buca kohászathoz nagyon szorosan kapcsolódik az ércpörkölés és az újraizzítás, ezért a vasgyártás mégsem nevezhető egy lépésű vasgyártásnak. A három technológiai lépés megfelelő összehangolása szükséges a nagy vaskihozatal elérése érdekében.

Látni kell továbbá, hogy a három technológiai lépés között nagy átfedés van: lehetséges lenne akár a buca kohó kihagyása is a kohászati technológiából, ha egy nagyon jó ércpörkölés eredményeképpen sok színült vas keletkezne a gypvasércben, az újraizzító tűzhelyben pedig ezek összehegedése történhetne meg.

⁵³De megfelelő magasság esetén akár el is lehet hagyni az ércpörkölést, mert az megtörténhet a torok felső szakaszán, ha az ott kialakuló hőmérséklet elég nagy. Az afrikai természeti népek rendszerint nem pörkölik a vasércet, hanem olyan magas kohót építenek, amelynek torkában a vasércnek van ideje megpörkölni.

⁵⁴Ha a kohó elég magas, akkor erős huzat alakulhat ki benne. Egy kb. 2 méter magaságú buca kohóban már olyan nagy a légnyomáskülönbség a fűvósík és a torok között, hogy az ennek hatására a fűvókán beszívott levegő kellően nagy térfogatáramú lehet ahhoz, hogy a mesterséges fűjtetés elhagyható lehessen. Egy ilyen kohóban azonban nem lehet a mesterséges fűjtetés mellett kialakuló medencehőmérsékletet elérni, ezért nem csökken le a salak viszkozitása kellően, így nem alakul ki egybefüggő, tömör vasbuca. Ehelyett egy összesült vasas-salakos konc keletkezik, amelyből ki kell válogatni a vasas részeket, amelyeket újraizzító tűzhelyben kell összehegeszteni. (7. Iron Smelting Symposium tapasztalatai)

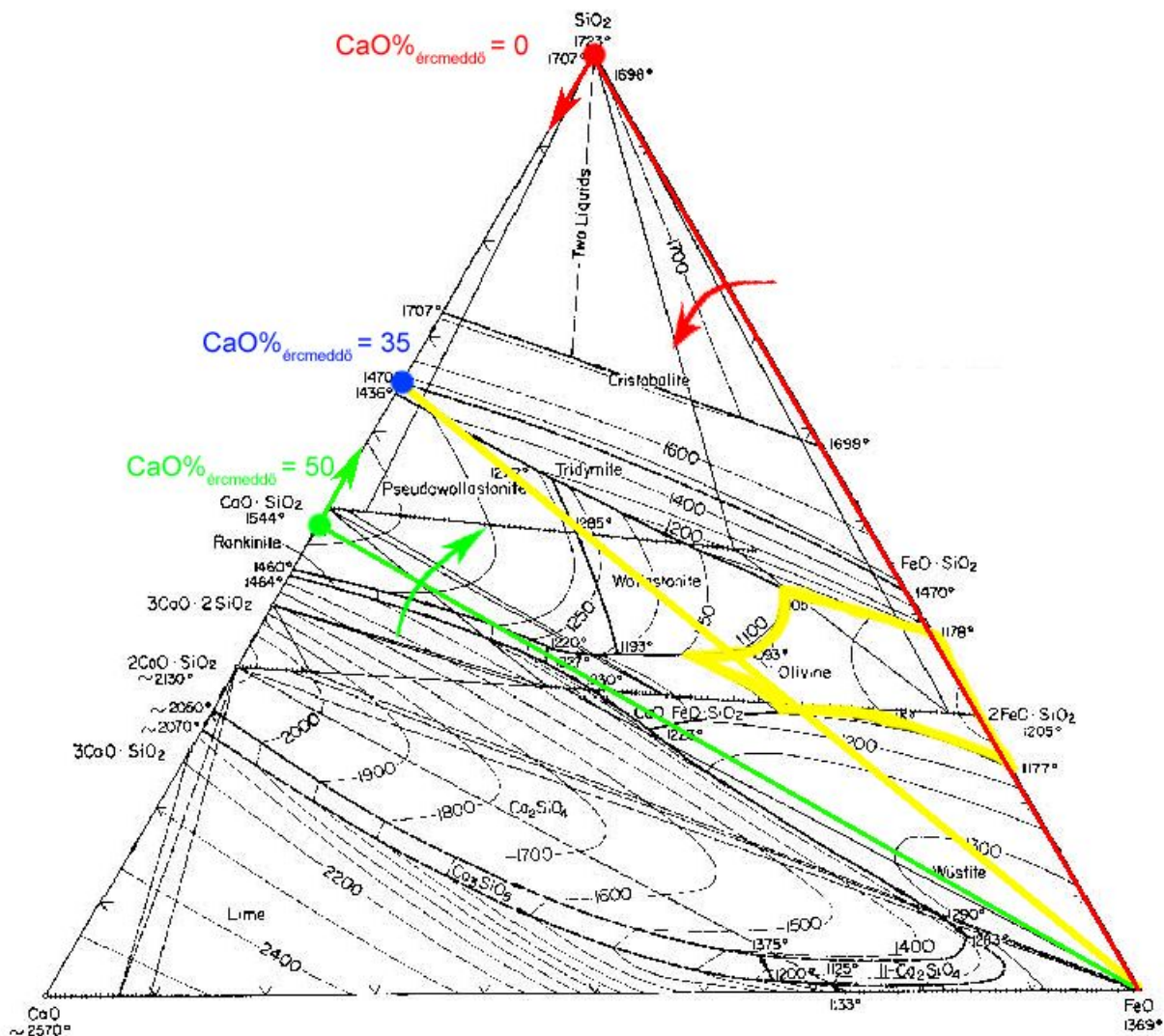
5.4. Salakképzés

A bucakohó atmoszférájában lejátszódó gyevasérc-redukciót nagyban befolyásolja a gyevasérc meddőjéből és a beadagolt salakképzőkből keletkező olvadt salak. A korán megolvadó salak ugyanis bevonja az ércszemcsék felületét és meggátolja a redukciót. A nehezen olvadó salakot pedig nehéz elválasztani a vasbucától. Ezért a túl kis hőmérsékleten olvadó salak nem kedvező, mert még vas-oxidokat tartalmazó ércet oldhat fel, de a túl nagy olvadáspontú salak sem jó, mert kezelése nehéz. A salak szerepe továbbá, hogy a kohó medencéjében növekvő vasbucát megvédje a fúvóka előtt kialakuló, feltételezhetően kisebb CO' arányú atmoszférában a visszaoxidálódástól, illetve a vasbuca átkovácsolásakor lehetővé teszi a szabad felületek összehegedését.

A megfelelő olvadáspontú salak létrehozása tehát fontos. A salak olvadáspontját annak összetételével lehet befolyásolni. A salak összetételére a beadagolt gyevasérc meddőjének összetétele, a beadagolt salakképző fahamu és homokkeverék összetétele, továbbá az érc vas-oxidjából keletkező wüstittartalom van hatással. A salakképzés elméleti hátterének kidolgozásához a következő egyszerűsítéseket teszem:

1. a gyevasérc meddőjének összetétele állandó (ez az elvégzett vizsgálatok szerint nagyrészt igaz);
2. a gyevasérc meddőjének összetétele csupán kvarcból és kalcitból áll (ez a petesalmi gyevasérc esetében nem igaz, annak relatíve nagy foszfor-pentoxid, vagy apatittartalma miatt), amiből a salakba a SiO_2 és a CaO kerül;
3. a salakképző keverék előállításához használt homok összetétele állandó;
4. a salakképző keverék előállításához használt homok összetétele 100% kvarc, amiből a salakba SiO_2 kerül (ez a felhasznált homok esetében csak fenntartásokkal igaz);
5. a salakképző keverék előállításához használt fahamu összetétele állandó;
6. a salakképző keverék előállításához használt fahamuból a salakba kerülő része 70% CaO -t és 30% SiO_2 -t tartalmaz (ez a vizsgált ham-01 minta esetén az izzítási veszteség levonása után igaz is);
7. a salak a terner-diagramokból meghatározható éles olvadásponttal rendelkezik (ez a salakban meglévő nagy mennyiségű amorf fázis miatt nem igaz, de a kapott olvadáspontokkal felülről megbecsülhető az a hőmérséklet, ahol a valóságban a salak már kezelhető);
8. a fahamu adagolása nagy alkáli fém-oxid tartalma miatt csökkenti a salak olvadáspontját, ezért a fahamu adagolása a lehető legnagyobb mennyiségben célszerű (Na_2O és K_2O általában jelentős mennyiségben fordul elő a fahamuban, mint üveggépző segít a SiO_2 lágyuláspontját lecsökkenteni; a fah-01 minta azonban nem tartalmaz sok alkáli fém-oxidot, legalábbis nem kristályos fázisban).

Az elmondottak alapján a bucakohó salakképzési elméletéhez felhasználható a már megismert SiO_2 - CaO - FeO terner diagram (38. ábra).



38. ábra: Salakképzés a SiO₂-CaO-FeO terner diagramban.

A diagrammban sárgával határolt területen elfogadhatóan alacsony, 1200°C alatti, a háromalkotós salak olvadáspontja. A salakképző keverék segítségével kialakítandó salakösszetétel tehát ebbe a mezőbe kell, hogy essen. A salak FeO tartalma bizonytalan, nem számszerűsíthető, ehhez nem történt elegendő salakmintán vegyelemzéses vizsgálat. Ezért a diagrammban nem jelölhető ki egy adott pont az ideális salakösszetételnek megfelelően. A felsorolt egyszerűsítések alapján a betétanyagok kémiai összetétele azonban biztos, ezért az ideális salakösszetételnek megfelelő egyenes kijelölhető.

Ha a sárgával határolt területhez olyan belső érintőt akarunk húzni, amelyen mozogva a legnagyobb a CaO alkotó aránya, akkor az a sárga egyenes lesz. Az ideális, kis olvadáspontú salak összetételében a lehető legnagyobb mennyiségben van CaO, mert a lehető legtöbb fahamut kell a 8. feltétel szerint beadni a salakképzés céljából. Tehát a homokból, fahamuból, az érc meddőjéből (ezt nevezzük mostantól összes meddő anyagnak) és FeO-ból kialakuló salak összetétele a sárga egyenesre esik, pontosabban változó FeO tartalommal ezen az egyenesen mozog. A sárga egyenes mentén a CaO:SiO₂ aránya 35:65. A kohóba kerülő összes meddő anyagból adódó CaO:SiO₂ aránya kedvező esetben így 35:65, amely a terner diagram SiO-CaO oldalán a kék körrel jelölt pontnak felel meg.

Kérdés, hogy milyen arányban kell a salakképző keveréknek fahamut és homokot tartalmaznia ahhoz, hogy az összes meddő anyag CaO:SiO₂ aránya 35:65 legyen? A kérdést

gyakorlatiasabbá téve: mennyi fahamut kell adni 1kg homokhoz, és mennyi salakképzőt kell adni 1kg érchez?

Az összes meddő anyag kétalkotós, csak CaO-ból és SiO₂-ből áll. Benne a CaO aránya a következő képlettel számítható:

$$\frac{CaO\%}{100\% \text{ ércmeddő+homok+hamu}} = \frac{m_{\text{hamu}} * \frac{CaO\%}{100\% \text{ hamu}} + m_{\text{ércmeddő}} * \frac{CaO\%}{100\% \text{ ércmeddő}}}{m_{\text{ércmeddő}} + m_{\text{homok}} + m_{\text{hamu}}}$$

ahol:

$$\frac{CaO\%}{100\% \text{ ércmeddő+homok+hamu}} = 0,35$$

$$\frac{CaO\%}{100\% \text{ hamu}} = 0,7$$

$$m_{\text{ércmeddő}} = m_{\text{érc}} * \left(\frac{CaO\%}{100\% \text{ érc}} + \frac{SiO_2\%}{100 \text{ érc}} \right)$$

$$\frac{CaO\%}{100\% \text{ ércmeddő}} = \frac{CaO\%}{100\% \text{ érc} * m_{\text{ércmeddő}}}$$

A 1kg homokhoz adandó fahamu mennyisége a fenti képletből kifejezhető.

1. Példa:

Tegyük fel, hogy 1kg gyepvasércet kohósítunk, amelynek összetétele:

$$Fe_2O_3\% = 100$$

Ekkor:

$$m_{\text{ércmeddő}} = m_{\text{érc}} * \left(\frac{CaO\%}{100\% \text{ érc}} + \frac{SiO_2\%}{100\% \text{ érc}} \right) = 0kg$$

Így az $m_{\text{homok}} = 1kg$ homokhoz keverendő fahamu:

$$\frac{CaO\%}{100\% \text{ ércmeddő+homok+hamu}} = \frac{m_{\text{hamu}} * \frac{CaO\%}{100\% \text{ hamu}} + m_{\text{ércmeddő}} * \frac{CaO\%}{100\% \text{ ércmeddő}}}{m_{\text{ércmeddő}} + m_{\text{homok}} + m_{\text{hamu}}}$$

$$0,35 = \frac{0,7m_{\text{hamu}}}{1kg + m_{\text{hamu}}} \rightarrow m_{\text{hamu}} = 1kg$$

Tehát, ha tiszta hematitot kohósítanánk, az ideális, kis olvadáspontú salak létrehozásához 1kg homokhoz 1kg fahamut kellene adni, a homok:fahamu aránya 1:1.

A másik kérdés, hogy mennyi salakképzőt kellene adni az érchez. Ezt már a gyakorlati tapasztalatok döntenek el. Ha az összes meddő anyag aránya nagy a betétanyagokban, akkor a meddő fayalitos salak formájában leköti a vasat, a vas a salakba megy, ezért a vaskihozatal kicsi lesz, ezért a lehető legkevesebb salakképzőt kell beadagolni.

2. Példa:

Tegyük fel, hogy 1kg gyepvasércet kohósítunk, amelynek összetétele:

$$Fe_2O_3\% = 70$$

$$SiO_2\% = 19,5$$

$$CaO\% = 10,5$$

Ekkor:

$$m_{\text{ércmeddő}} = m_{\text{érc}} * \left(\frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{érc}}} + \frac{\text{SiO}_2\%}{100\%_{\text{érc}}} \right) = 1\text{kg} * (0,105 + 0,195) = 0,3\text{kg}$$

$$\frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{ércmeddő}}} = \frac{\frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{érc}}}}{m_{\text{ércmeddő}}} = \frac{0,105}{0,3} = 0,35 \rightarrow \text{kék pont jelöli a diagramban}$$

Ezek szerint már az érc meddőtartalmának is megfelelő az összetétele. Ha salakképzőt akarnánk adagolni, akkor annak összetétele megegyezne az 1. példában kiszámítottal. Azonban ilyen nagy meddőtartalom mellett nincs szükség hozzáadott salakképzőre, mert csökkenti a vaskihozatalt.

3. Példa:

Tegyük fel, hogy 1kg gypvasércet kohósítunk, amelynek összetétele:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = 80$$

$$\text{SiO}_2\% = 20$$

Ekkor:

$$m_{\text{ércmeddő}} = m_{\text{érc}} * \left(\frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{érc}}} + \frac{\text{SiO}_2\%}{100\%_{\text{érc}}} \right) = 1\text{kg} * (0 + 0,2) = 0,2\text{kg}$$

$$\frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{ércmeddő}}} = 0 \rightarrow \text{piros pont jelöli a diagramban}$$

Mivel az ércnek nagy a SiO₂-tartalma, nem szabad több homokot salakképzőként beadagolni:

$$m_{\text{homok}} = 0\text{kg}$$

Így 1kg gypvasérchez keverendő fahamu:

$$\frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{ércmeddő+homok+hamu}}} = \frac{m_{\text{hamu}} * \frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{hamu}}} + m_{\text{ércmeddő}} * \frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{ércmeddő}}}}{m_{\text{ércmeddő}} + m_{\text{homok}} + m_{\text{hamu}}}$$

$$0,35 = \frac{0,7m_{\text{hamu}}}{0,2\text{kg} + m_{\text{hamu}}} \rightarrow m_{\text{hamu}} = 0,2\text{kg}$$

Felvetődik a kérdés, hogy mekkora SiO₂-tartalom tekinthető elég nagy ahhoz, hogy salakképzőként homokot ne lehessen beadagolni. Sajnos erre a kérdésre sem adható számszerű válasz, attól függ, legfeljebb mekkora összes meddő anyag beadagolás engedhető meg, azaz legalább mekkora vaskihozatalt szeretnénk elérni. A jó vaskihozatal és a kedvező salakösszetétel között kompromisszumot kell kötni abban az esetben, ha nagy az érc meddőtartalma.

A 2. és 3. példa két szélsőséges esetet vázolt fel.

4. Példa:

Kohósítsuk a petesalmi gypvasércet. Az elvégzett összetétel-vizsgálatok alapján ennek átlagos pörölés utáni egyszerűsített (P₂O₅ elhanyagolásával kapott) összetétele:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\% = 90$$

$$\text{SiO}_2\% = 5$$

$$\text{CaO}\% = 5$$

Ekkor:

$$m_{\text{ércmeddő}} = m_{\text{érc}} * \left(\frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{érc}}} + \frac{\text{SiO}_2\%}{100\%_{\text{érc}}} \right) = 1\text{kg} * (0,05 + 0,05) = 0,1\text{kg}$$

$$\frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{ércmeddő}}} = \frac{\frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{érc}}}}{m_{\text{ércmeddő}}} = \frac{0,05}{0,1} = 0,5 \rightarrow \text{zöld pont jelöli a diagramban}$$

Így 1kg homokhoz keverendő fahamu:

$$\frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{ércmeddő+homok+hamu}}} = \frac{m_{\text{hamu}} * \frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{hamu}}} + m_{\text{ércmeddő}} * \frac{\text{CaO}\%}{100\%_{\text{ércmeddő}}}}{m_{\text{ércmeddő}} + m_{\text{homok}} + m_{\text{hamu}}}$$

$$0,35 = \frac{0,7m_{\text{hamu}} + 0,1*0,5}{0,1 + 1\text{kg} + m_{\text{hamu}}} \rightarrow m_{\text{hamu}} = 0,96\text{kg}$$

Tehát, ha pörkölt petesalmi ércet kohósítunk, akkor az ideális, kis olvadáspontú salak létrehozásához 1kg homokhoz 0,96kg fahamut kellene adni, a homok:fahamu aránya kb. 1:1. Ehelyett a gyakorlatban, hibásan, ennél homokban jóval szegényebb, homok:fahamu=3:5 arányú salakképző keveréket adagoltam.

Természetesen a fentiek csak nagyon leegyszerűsítve érvényesek. A gyakorlatban a salakképző egy része például nem is olvad össze az érc meddőjével, hanem egyszerűen leperog a kohó aljára.

6. Következtetések, célkitűzések

Az elvégzett munka eredményeképpen következtetések vonhatók le, illetve ezek alapján célkitűzések tehetők a jövőbeli kutatásokra vonatkozóan:

1. A fajszi típusú beépített bucakohóban eredményes próbakohászatok folytathatók a nagy vastartalmú, porózus petesmalmi gyevasérccel. A felülről a bucakohó torkába adagolt faszén és gyevasérc rétegek folyamatos süllyedése és utánpótlása egyenletes kohójárat mellett biztosítja a vasbuca kialakulását a medence alján.
2. Egyes technológiai paraméterek kis változásait (pl. magasabb kohó) más technológiai paraméterek változtatásával kompenzálni lehet (pl. erősebb fűjtetés). A technológia paraméterek változtatásával optimális vaskihozatal érhető el. A próbakohászatok legnagyobb kérdése a kapott vasanyag túlzottan nagy foszfortartalma és túl kicsi karbontartalma. A kezdeti próbakohászatok vasbucáinak foszfortartalma lehetetlenné tette azok megalakítását. Az újabb próbakohászatok vasbucái már jól kovácsolhatók, viszont foszfortartalmuk még mindig nagy, így hidegalakításuk nem lehetséges. Ezért:
 - tovább kell keresni az olyan magyarországi gyevasérclelőhelyet, amelynek érce megfelelőbb minőségű a bucakohászati technológiához, és kisebb foszfortartalmú vasbucát lehet belőle előállítani;
 - a vasbuca karbontartalmának növelése szükséges a kohászat technológiai paramétereinek változtatásával;
 - a kora középkori bucakohászati technológia részletesebb megismerése céljából szabadonálló kemencetípusokban is próbakohászatokot kellene végezni.
3. A próbakohászatok teljesen korhű módszerekkel is eredményre vezettek. A kísérleteket kizárólag eredeti régészeti leletek alapján elkészített fűjtatóreplikával és szerszámokkal, illetve az őskohász számára is fellelhető vasércekkel végeztem. A korhű kísérletek eredményiből ezért megalapozott következtetések vonhatók le a kora középkori vasbucakohászati technológiájáról.
4. A próbakohászatok során kapott salak és vasminták, valamint a kohósított gyevasércek összehasonlíthatók eredeti leletanyagokkal. Az elvégzett összehasonlítások alapján kijelenthető, hogy kisebb eltérések még mutatkoznak a saját és az eredeti minták között, de a technológia kis változtatásával ezek is kiküszöbölhetők lesznek. További összehasonlító vizsgálatokat lehetne még végezni:
 - metallográfiai csiszolatok összehasonlítása saját vastárgyak és eredeti darabok esetén;
 - vegyelemzési eredmények összehasonlítása saját vastárgyak, salakminták és eredeti darabok esetén.
5. Az elvégzett vizsgálatok és mérések többsége eredményesnek tekinthető és összhangban állnak a gyakorlati tapasztalatokkal. Néhányukat azonban tovább kell fejleszteni, ezért:
 - a salakminták pontosabb vegyelemzéses vizsgálata szükséges;
 - több salakminta pontosabb optikai mikroszkópos vizsgálatával a salakok mikroszerkezetének jobb megismerése válna lehetővé a direkt redukció lehetőségére vonatkozó következtetések levonása céljából;
 - hőmérsékletmérések a bucakohó hátsó falánál is;
 - gázösszetétel-mérések a kohó mélyebb részein, így az aknában és a medencében is, illetve méréseket kellene végezni különböző intenzitású fűjtetések mellett;
 - a befűjt levegő térfogatáramának mérése.
6. Az elvégzett próbakohászatoknak, vizsgálatoknak, méréseknek és modell-kísérleteknek köszönhetően a vasbucakohászati során végbemenő folyamatokat nagy

vonalakban fel lehet vázolni. Ezek szerint a vasbuca kialakulásában a bucakohó aknájában lejátszódó indirekt redukciós folyamatoknak jelentős szerep jut, a bucakohó medencéjében már csak a kiszínült vasszemcsék rögökké, majd vasbucává történő hegedése megy végbe. Az így szerzett ismereteket a gyakorlati megvalósításba visszacsatolva még eredményesebb próbakohászatok végezhetők. Azonban szükséges a bucakohóban zajló folyamatok pontosabb értelmezése, főképpen a lehetséges direkt redukciós folyamatok szerepe bizonytalan, ezért:

- a bucakohóban lezajló folyamatok modellezésére elvégzett kísérletet ki kell egészíteni a medencében lezajló folyamatok modellezésével;
 - a kísérlet betétanyagaként pörkölt gyepvasércet kell használni;
 - modellt kell felállítani a direkt redukciós folyamatok vizsgálatára is.
7. A bucakohóban lezajló metallurgiai folyamatokat a dolgozatban csupán termodinamikai oldalról mutattam be. A későbbiekben a folyamatok jobb megértése érdekében a kinetikai viszonyokat is vizsgálni kellene, például:
- Hogyan történik pontosan a porózus gyepvasérc redukciója?
 - Milyen szerepe van a porozitásnak a redukáló gáz diffúziójában?
 - Milyenek az adott redukciós folyamatok sebességei?

A kora középkori vasipar felelevenítésével és részletes megértésével olyan következtetések tehetők, amelyek átlépnék a műszaki tudományok határát, és a történettudományok segítségére vannak. A kora középkori vasipar teljesebb felelevenítése érdekében a régészekkel és történészekkel való még szorosabb együttműködés mellett feltárt kora középkori kohótelepek közvetlen közelében lehetne azok rekonstruált másait megépíteni és üzemeltetni, így korhűbb és megalapozottabb kísérleti régészeti munka lenne végezhető. A nyugati országokhoz hasonlóan „élő múzeumban” nyílhatna lehetőség diákok, érdeklődők számára a technológia megismerésére, így közismertté téve ipartörténetünknek ezen fontos részét.

7. Köszönetnyilvánítás

Munkámat nagyon sokan segítették, nekik ezúton mondok köszönetet:

Dr. Bán Krisztián, egyetemi adjunktus, BME: konzulensi munkájáért és számos próbakohászaton való tevékeny részvételéért.

Dr. Gömöri János, régész, MTA Iparrégészeti Munkabizottságnak elnöke: Tanácsaiért és az újmassai kísérleti régészeti táborban végzett táborvezetői munkájáért.

Dr. Török Béla, Egyetemi docens, ZMNE, ME: Vegyelemzésekért és gázösszetétel-mérésekért.

Gulya István és Ágoston Katalin, Országos Műszaki Múzeum Kohászati Múzeumának munkatársai: A 21-23. próbakohászatok újmassai kísérleti régészeti táboron belüli lebonyolításában való segítségért.

Dr. Porkoláb László, Országos Műszaki Múzeum Kohászati Múzeumának igazgatója: A 24. próbakoházat IV. Fazola-napokon való lebonyolításában nyújtott segítségért.

Farkas Gábor, a próbaolvasztásoknak helyet adó földterület tulajdonosa: 2003 óta tartó munkáimhoz a tanya területének rendelkezésemre bocsátásáért.

Győri Imre, MAGYARMET Finomöntöde Bt. ügyvezető igazgatója: Összsugárzásmérő pirométer rendelkezésemre bocsátásáért.

Szűcs Sándor, MAGYARMET Finomöntöde Bt. munkatársa: Vegyelemzésekért.

Dr. Fehér András, nyugdíjas főiskolai tanár, DUF: Vegyelemzésekért és gyakorlati tanácsaiért.

Dr. Grega Oszkár, egyetemi docens, ME: Vegyelemzésekért.

Sajó István, MTA Kémiai Kutatóintézetének munkatársa: Röntgendiffrakciós vizsgálatokért és gyakorlati tanácsaiért.

Portkó Mihály, BME ATT munkatársa: EDAX vizsgálatokért.

Gallina Zsolt, régész, Ásatárs Kft. ügyvezető igazgatója: Tanácsaiért.

Baranyai Viktor Zsolt: Gázösszetétel-mérésekért.

A dolgozat elkészítését támogatta az Oktatás Közalapítvány.



A dolgozat DVD mellékletén látható film és az újmassai kísérleti régészeti tábor az Európai Unió támogatásával, az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg az „Iskola a múzeumban” projekt (TÁMOP-3.2.8/08/B) keretei között.



Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
ÚMFT infovonal: 06 40 638 638
nfu@nfu.gov.hu • www.nfu.hu



8. Irodalomjegyzék

- [1] Gömöri János: Az Avar kori és Árpád-kori vaskohászat régészeti emlékei Pannóniában, Sopron, 2000, Kiadja a Soproni Múzeum Régészeti Gyűjteménye és az MTA VEAB Iparrégészeti és Archeometriai Munkabizottsága.
- [2] Heckenast-Nováki-Vastagh-Zoltay: A magyarországi vaskohászat története a korai középkorban (A honfoglalástól a XIII. század közepéig), Akadémia Kiadó, Bp. 1968.
- [3] Heckenast Gusztáv: A Magyarországi vaskohászat története a feudalizmus korában, Akadémia Kiadó, Bp. 1991.
- [4] Terry S. Reynolds: Az ipari forradalom középkori gyökerei, Tudomány 1985/2.
- [5] Kerpely Antal: Adatok a vas történetéhez Magyarországon, Bp. 1898.
- [9] Török Béla: A vaséctől a vastárgyig tartó korabeli kohászati folyamatokról általában, Egyetemi segédanyag, ME, 2002.
- [10] Török Béla: Chemical and metallographic analysis of iron ores and slags, Študijné Zvesti Archeologického Ústavu Sav, 31, 1995.
- [11] Török Béla: A vaséctől a vastárgyig tartó korabeli kohászati folyamatokról általában, Egyetemi oktatási segédanyag, ME, 2002.
- [12] Jan Bauermeister: Archäometallurgische Untersuchung von Eisenschlacken aus Holtland / Kreis Leer, Arbeit zur Erlangung des Bachelor of Science im Studiengang Geowissenschaften, Göttingen, 2005.
- [13] Verő József: Vasötvözetek fémtana, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1987.
- [14] Verő József - Káldor Mihály: Fémtan, Nemzeti Tankönyvkiadó, Bp. 1977.
- [15] Farkas Ottó: Nyersvasmetallurgia, Tankönyvkiadó, Bp. 1989.
- [16] Thiele Ádám: A bucavas kora középkori előállításának korhű gyártástechnológiája a korszerű anyagtudomány tükrében, TDK dolgozat, 2009.
- [17] Thiele Ádám: A bucavaskohászat kora középkori technológiája a megvalósíthatóság tükrében, Kohászat folyóirat, 2010/2.
- [18] Thiele Ádám: Az ősi vasiparhoz kapcsolódó hiedelmek, Vallás és ember tantárgy féléves dolgozata, 2009.