

# ARHEOMETALURŠKA RAZISKAVA JEKLENIH RAL AN ARCHEO-METALLURGICAL INVESTIGATION OF STEEL PLOUGHS

Boštjan Godec<sup>1</sup>, Viktor Grdun<sup>1</sup>, Matej Župančič<sup>3</sup>, Vasilij Gontarev<sup>2</sup>,  
Jakob Lamut<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Inštitut za metalne konstrukcije, Mencingerjeva 7, 1001 Ljubljana, Slovenija

<sup>3</sup> Pokrajinski muzej Koper, Kidričeva 19, 6101 Koper, Slovenija

<sup>2</sup> NTF, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 12, 1001 Ljubljana, Slovenija

*Prejem rokopisa - received: 2000-02-21; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-05-25*

Predstavljena je raziskava dveh jeklenih ral iz najdišča Sveti Ahac nad Ilirsko Bistrico, ki izvirata iz četrtega do šestega stoletja našega štetja. Izdelana sta bila s kovaškim privarjanjem več plasti jekla, ki je bilo pridobljeno z neposrednim taljenjem v peči in je vsebovalo veliko vključkov žlindre. Ralo je bilo narejeno tako, da je bilo jeklo večje trdnosti in trdote uporabljeno na bolj obremenjenem delu. Z metalografskimi preiskavami, kemično in mikrokemično analizo ter meritvami trdot smo pridobili veliko število informacij, na osnovi katerih podajamo sliko o izdelavi zgodovinskega rala. Prikazane so tudi možne reakcije v peči pri taljenju in nastajanju jekla.

Ključne besede: arheometalurgija, pozna antika, železo, ralo

An investigation conducted on two steel ploughs found at Saint Sveti Ahac above Ilirska Bistrica dating from the fourth and the sixth centuries AD are presented. The ploughs were made by forge-welding many layers of steel extracted directly from the furnace melt containing mainly slag inclusions. The ploughs were made by placing steels of higher strength and hardness where the load was greatest. Metallographic examination, chemical and microchemical analysis and hardness measurements contributed significantly to the information regarding the manufacturing process of the archeological ploughs. Possible reactions during melting and steel production are also presented.

Key words: archeo-metallurgy, late antiquity, iron, plough

## 1 UVOD

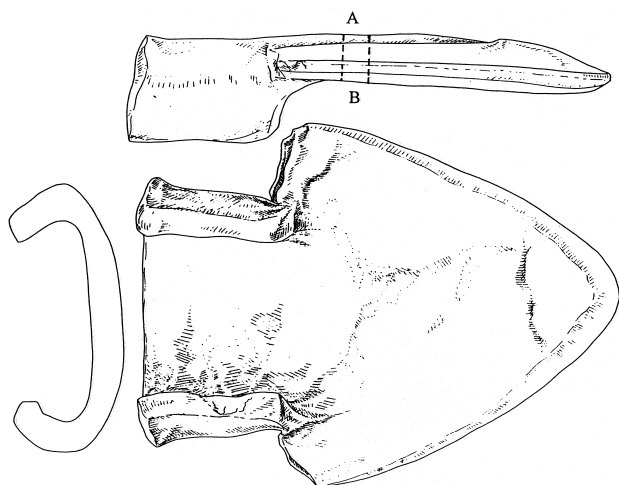
V obdobju 1996 do 1999 je bila narejena arheometalurška raziskava dveh jeklenih ral (ralo I in ralo II) iz najdišča Sveti Ahac v bližini Ilirske Bistrice (slika 1). Po arheoloških podatkih izvor ral sega v obdobje pozne antike.

Začetki železarstva izhajajo iz Male Azije iz Anatolije in segajo v leto 2500 pred našim štetjem. Od tu

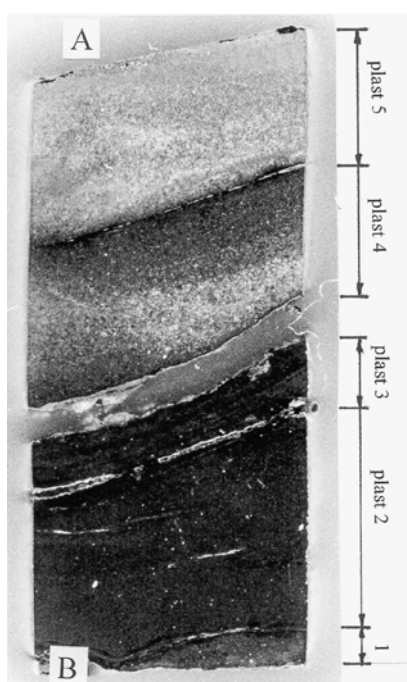
se je pridobivanje železa leta 1200 razširilo preko Kavkaza in preko Egipta v Evropo. Z Rimljani se je metalurška tehnika razširila po vsem rimskem imperiju, še zlasti znano je bilo področje Noricum, kjer so bila velika nahajališča rude in je bilo železarstvo močno razvito<sup>1,2,3</sup>. Zgodovina pridobivanja železa na Slovenskem sega okoli leta 600 pred našim štetjem. Pridobivanje železa zahteva visoke temperature, ki ga tedanji metalurgi z uporabo oglja in enostavnih peči niso dosegli, zato je pridobivanje potekalo po direktnem postopku, kjer je nastajalo jeklo v testastem stanju, v katerega so bili ujeti ostanki žlindre. Temperaturo v peči so dvigovali z ročnim vetrenjem, za boljše podpihovanje so skopali jaške do peči, pomagali pa so si tudi z mehovi na ročni in nožni pogon. Kasneje so se izvedbe teh peči spreminjale, tehnika pridobivanja jekla in železa pa se ni bistveno spremenila vse do 18. stoletja<sup>1,2</sup>.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Iz obeh ral sta bila z žično erozijo izrezana valjčka  $\phi$  13,5 mm skozi celoten presek ral. Pri teh dveh vzorcih, ki sta prečna prereza rala, so bile opravljene vse nadaljnje preiskave. Ralo I je sestavljeno iz dveh plasti debeline: 10,5 mm in 10,3 mm, ralo II pa iz petih plasti debeline: 1,5 mm, 8,4 mm, 2,3 mm, 4,8 mm in 5,0 mm, ki so med seboj ločene z vidno plastjo oksida (slika 2).

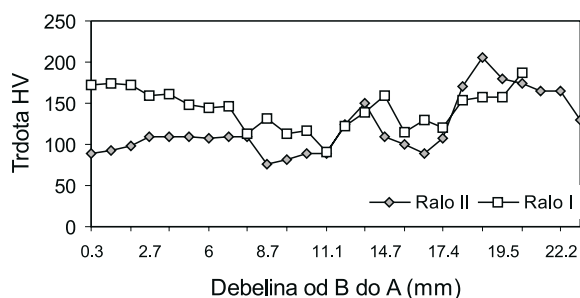


Slika 1: Jekleno ralo II z označenim mestom odvzetega vzorca  
Figure 1: Steel plough II with the marked place of taken sample



**Slika 2:** Makroposnetek vzorca, odvzetega iz rala II  
**Figure 2:** Macropicture of sample taken from plough II

Kemijska analiza je bila narejena z optičnim emisijskim spektrometrom, kjer je bilo analizirano področje približno  $\phi$  8 mm in je podana v **tabeli 1**. Kemijska analiza zato zajema nekoliko širše področje kot je debelina posamezne plasti. Meritve trdot so bile narejene po Vickersu po celotnem preseku vzorca, od spodnje površine rala A proti zgornji B (**slika 3**). Preiskava na ralu I je z uporabo minitlačnega preskusa pokazala, da



**Slika 3:** Primerjava trdot po preseku rala  
**Figure 3:** Hardness comparison through cross-section the ploughs

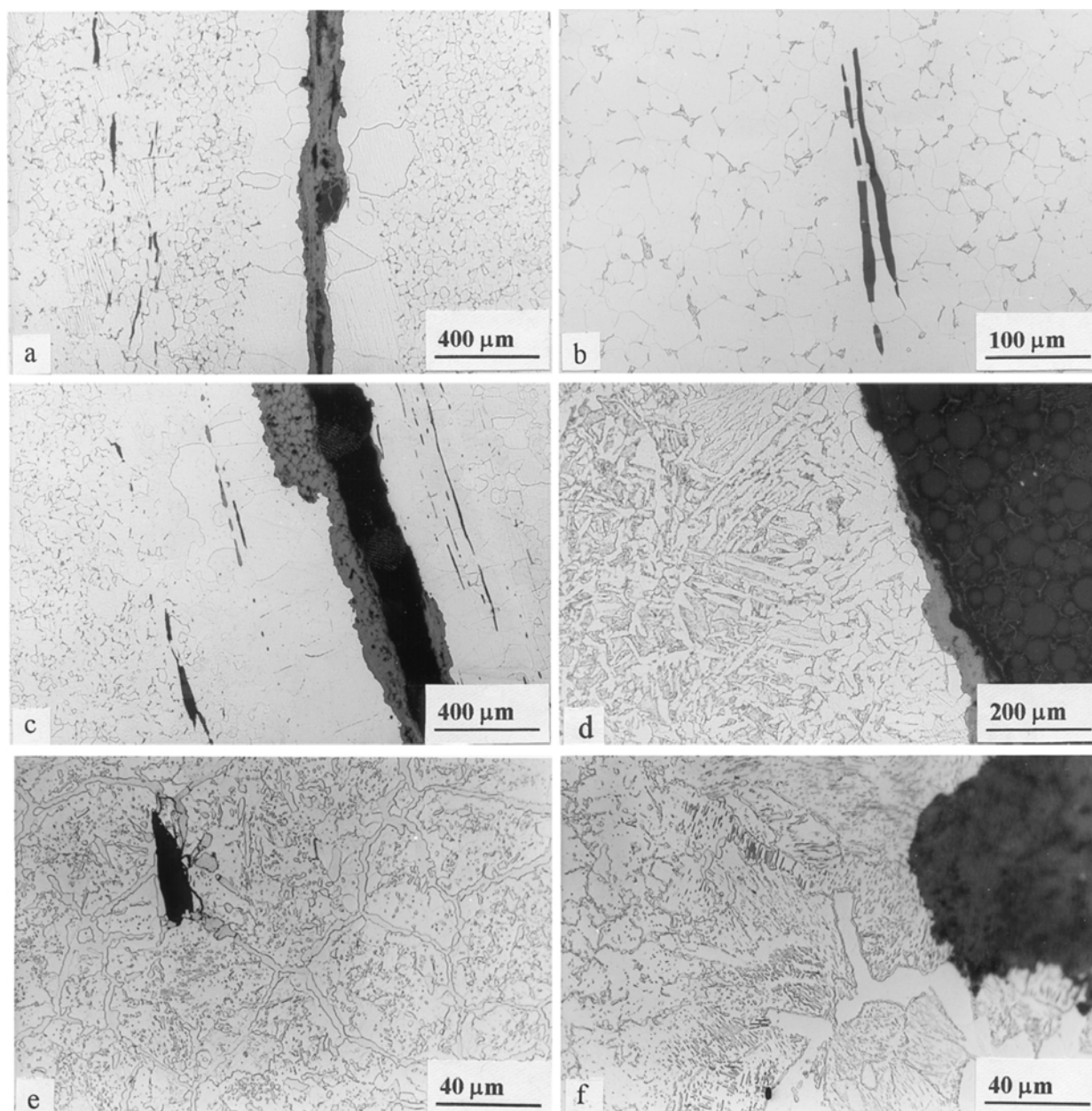
**Tabela 1:** Kemična sestava za ralo I in ralo II  
**Table 1:** Chemical composition for plough I and plough II

Ralo	Mesto analize	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni
I	Površina	0,56	0,021	0,07	0,075	0,004	0,013	0,006	0,012
II	Plast 1 - 2	0,16	0,01	0,03	0,025	< 0,001	< 0,01	< 0,02	0,04
II	Plast 4 - 5	0,33	0,03	0,03	0,007	< 0,001	< 0,01	< 0,02	0,01
Ralo	Mesto analize	%Al	%Co	%Cu	%Nb	%Ti	%V	%W	%N
I	Površina	0,001	0,006	0,011	0,003	0,010	0,001	0,024	-
II	Plast 1 - 2	< 0,001	0,02	0,01	0,01	0,0011	< 0,01	0,02	0,0022
II	Plast 4 - 5	0,010	< 0,01	0,01	< 0,01	0,0014	< 0,01	0,015	< 0,0003

ima material napetost tečenja 256 N/mm<sup>2</sup>. Pri obeh ralih sta bili narejeni metalografski preiskavi. V prispevku predstavljamo izsledke metalografske analize za ralo II (**slika 4**).

Mikrostruktura plasti 1 je feritno-perlitna z zelo majhnim deležem perlita. Cementit v perlitu je koaguliran. Poleg tega so izločeni cementitni delci po mejah grobih feritnih zrn v razogljčenem področju. Velikost kristalnega zrna je 6 in na posameznih delih 3 - 4 po ASTM. Plasti 1 in 2 sta ločeni z oksidno splastjo debeline približno 0,25 mm. Ob oksidni plasti je jeklo razogljčeno in ima zelo groba kristalna zrna. Veliko je tudi nekovinskih vključkov, ki se pojavljajo predvsem v dveh oblikah: podolgovati, raztegnjeni in bolj okrogle oblike. Plast 2 ima mikrostrukturo, podobno plasti 1, vendar so kristalna zrna manjša. Njihova velikost je 7 po ASTM. Plast 3 ima v sredini feritno-perlitno mikrostrukturo, ob površinah pa feritno mikrostrukturo z izločki cementita, predvsem po mejah kristalnih zrn. Tudi pri tej plasti sta obe površini razogljčeni in imata zelo groba kristalna zrna. Nekovinskih vključkov je več ob površinah kot v notranjosti plasti. Mikrostruktura plasti 4 je feritno-perlitna. Tukaj je več perlita kot v plasteh 1, 2 in 3. Na posameznih mestih se pojavlja widmannstättška struktura, ki nastaja pri hitrejšem ohlajanju pregretega jekla, npr. pri ohlajanju na zraku. V takšnih razmerah se začne iz avstenita najprej izločati ferit v obliki ploščic. Kasneje se preostali avstenit transformira v lamelarni perlit. Cementit je po celi plasti bolj ali manj koaguliran. V jeklu je veliko razpotegnjenih vključkov in manj kroglastih vključkov. Mikrostruktura plasti 5 je feritna z drobnim kristalnim zrnom in z veliko zrnatega cementita, ki je izločen znotraj kristalnih zrn in bolj po mejah. V sredini so področja s perlitno mikrostrukturo in mrežasto izločenim sekundarnim cementitom po mejah prvotnih avstenitnih zrn. Ob meji s plastjo 4 se pojavlja widmannstättška struktura. Tudi v tej plasti je veliko nekovinskih vključkov podobne oblike, kot je v drugih plasteh.

Mikrokemična analiza nekovinskih vključkov in oksidnega medplastnega sloja je bila opravljena z vrstičnim elektronskim mikroskopom in z energijsko disperzijskim mikroanalizatorjem rentgenskih žarkov pri energiji vzbujanja primarnih elektronov 25 keV, toku  $0,4 \times 10^{-9}$  A in premeru elektronskega snopa do 3 m (**tabela 2**). V razpotegnjenih vključkih so se pojavljali naslednji



**Slika 4:** a) Meja med plastjo 1 in 2, b) sredina plasti 2, c) meja med plastjo 2 in 3, d) sredina plasti 4, e) sredina plasti 5, f) zunanja površina plasti 5

**Figure 4:** a) Border between layer 1 and 2, b) middle of layer 2, c) border between layer 2 and 3, d) middle of layer 4, e) middle of layer 5, f) outer surface of layer 5

**Tabela 2:** Kemična sestava nekovinskih vključkov (molski %)

**Table 2:** Chemical composition of nonmetallic inclusions (molar %)

Ralo	Vrsta vključka	%Fe	%Mn	%Si	%Al	%Ca	%K	%Mg	%Ti	%P
I	podolgovat	2,98	5,43	52,45	16,75	12,40	6,84	2,27	0,88	-
		2,44	4,86	52,02	16,76	13,18	7,41	2,38	0,95	-
	okrogel	87,89	3,92	5,05	1,06	1,24	-	-	0,39	0,45
		65,32	7,43	16,11	2,49	4,51	0,57	1,25	-	2,33
II	podolgovat	3,2	11,3	55,1	10,9	11,5	5,0	2,2	0,6	-
		7,9	3,4	43,7	13,5	20,4	6,0	4,1	1,0	-
	okrogel	93,0	7,0	-	-	-	-	-	-	-
		93,4	6,6	-	-	-	-	-	-	-
	Oksidni sloj	98,1	0,7	0,4	-	-	-	-	-	-

elementi: Si, Al, Ca, Mn, Fe, K, Mg, Ti. Ta sestava se je pri dveh vključkih istega tipa razlikovala. V kroglastih vključkih sta bila ugotovljena Fe in Mn. V medplastnem oksidnem sloju so Fe, Mn in nekaj Si.

### 3 DISKUSIJA

Jeklo, iz katerega je bilo izdelano ralo, je bilo pridobljeno po direktnem postopku. Temu je sledilo kovaško privarjanje tanjših plasti kovanega jekla, saj so med seboj povsem ločene z oksidno plastjo. Tako je izdelek dobil želeno obliko in velikost. Trdota materiala je pri obeh ralih najnižja na sredini, in proti obema stranema narašča. Najvišjo trdoto doseže na zgornji strani rala, ki je pri uporabi tudi najbolj obremenjen. Tu se trdote gibljejo med 180 in 200 HV.

Kemična sestava se razlikuje po preseku predvsem pri količini ogljika. Tako je pri ralu II povprečna koncentracija ogljika v mehkejšem zgornjem delu 0,16 %, v tršem spodnjem pa 0,30 do 0,36 %. Te vrednosti na manjših področjih v eni plasti se precej razlikujejo, saj je jeklo glede ogljika nehomogeno. Drugi kemični elementi nastopajo v zelo majhnih količinah, kar je posledica taljenja železove rude pri veliko nižjih temperaturah, kot je to pri sodobni proizvodnji železa, kjer se zaradi visokih temperatur reducirajo tudi drugi oksidi do elementov, ki se topijo v železu. V jeklu je nekoliko večja koncentracija fosforja, ki verjetno izhaja iz lesnega oglja. Kemična analiza, razen ogljika ni pokazala povečane prisotnosti drugih kemičnih elementov, na osnovi česar bi lahko sklepali na izvor rude.

Mikrostruktura materiala je pri ralu II v spodnjem delu feritna z manjšimi deli zrnatega perlita, ki je nastal s koagulacijo lamelnega perlita. Obstaja verjetnost, da je bilo ralo po končani izdelavi še žarjeno, saj je zrnati cementit tudi na mestih z widmannstättsko strukturo. Ob spojnih mestih plasti je praviloma več ferita zaradi razogljčenja površine pri kovanju, ki sega do globine približno 0,25 mm. Feritna kristalna zrna so v razogljčenem področju zelo groba, povečana tudi do 10-krat. Razogljčeno mehko železo je zelo občutljivo za rast kristalnih zrn. V zgornjem delu je mikrostruktura feritna s koaguliranim cementitom, izločenim predvsem po mejah kristalnih zrn, in nekoliko manj znotraj njih. Na posameznih mestih so tudi področja z nadevtektoidno sestavo, kjer je perlitna mikrostruktura z mrežasto izločenim sekundarnim cementitom. Predvsem ob stiku dveh plasti proti sredini preseka izdelka se pojavlja widmannstättska struktura, ki je nastala pri nekoliko hitrejšem ohlajanju pregretega jekla na zraku. Med kovanjem ni prihajalo do naogljčevanja. V vseh delih preiskovanih vzorcev je v materialu opaziti veliko nekovinski vključkov. Podolgovati silikatni vsebujejo silicij, aluminij, kalcij, mangan, železo, kalij, magnezij in titan in so verjetno vključki žlindre. Okrogli oksidni vključki vsebujejo železo in nekaj mangana. Vključki enakega tipa se po sestavi in različnih mestih nekoliko

razlikujejo. Elementi pridejo iz rude, dodatno pa še iz obloge peči. Kalij lahko pride iz pepela.

Peč, v kateri je tedanji metalurg pridobil takšno jeklo, je morala doseči ustrezno temperaturo in imeti dovolj redukcijskega sredstva, kar pomeni visoko razmerje CO/CO<sub>2</sub>. Afiniteta železa do kisika je srednje velika, saj dobimo prvo reducirano železo že do 720 °C. Oksidi železa se reducirajo v naslednjih stopnjah: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO → Fe → Fe<sub>3</sub>C. Reducirano železo se je v kontaktu z ogljikom naogljčevalo. Ker so bile temperature prenizke, da bi se žindra ločila od železa, je ta bila ujeta v testasto gmoto. S časom taljenja železa in količino oglja se je reguliralo naogljčenje. Žindra, ki je med procesom nastajala je bila posledica zmeščanja glinenih primesi v rudi in kemičnih reakcij s primesmi apnenca. Po podatkih iz literature je takšen proces pridobivanja jekla potekal 10 do 20 ur<sup>2</sup>. Žindra je bila v peči mehka-testasta ali celo tekoča. Žindre v sistemu FeO/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> so tekoče pri temperaturah 1100 do 1300 °C. Fayalit 2FeOSiO<sub>2</sub>, ki se pojavlja v žindrah, ima tališče pri 1217 °C in se težko reducira, FeO se tali pri 1377 °C, železov kordierit 2FeO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> pa pri temperaturi 1150 °C<sup>5</sup>.

Reakcije od začetka procesa naprej Območje temperatur za potek reakcij od 0 do 1400 °C

1.  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  0 - 708 °C
2.  $3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$  0 - 1400 °C
3.  $6Fe_2O_3 + C \rightarrow 4Fe_3O_4 + CO_2$  25 - 1400 °C
4.  $Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$  509 - 1400 °C
5.  $2Fe_3O_4 + C \rightarrow 6FeO + CO_2$  0 - 1400 °C
6.  $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$  0 - 658 °C
7.  $FeO + C \rightarrow Fe + CO$  716 - 1400 °C
8.  $Fe + C \rightarrow Fe_3C$  748 - 1137 °C
9.  $Fe \rightarrow Fe$  910 °C
10.  $Fe_3C(s) \rightarrow Fe_3C(l)$  1227 °C
11.  $O_2 + 2C \rightarrow 2CO$  708 - 1400 °C
12.  $CO_2 + C \rightarrow 2CO$  708 - 1400 °C

Med kovanjem ni prihajalo do naogljčevanja, kar potrjujejo naslednja dejstva. Proces naogljčevanja pri temperaturi kovanja je zelo počasen in lahko poteka v natančno kontrolirani atmosferi, globine naogljčenja pa so manjše, kot je debelina kovaško zvarjenih delov pluga. Prav tako koncentracija ogljika ne narašča proti površini posamezne plasti, ampak nasprotno pada. Površine posameznih plasti pa so na spojih oksidirane, kar nastane v oksidacijskih razmerah.

Raziskave kažejo, da ima material, iz katerega je narejeno ralo, v smeri debeline pluga napetost tečenja 256 N/mm<sup>2</sup> in trdnost približno do 450 N/mm<sup>2</sup>. Kar bi danes popolnoma ustrezalo navadnim konstrukcijskim jeklom. Izdelek je imel veliko pomanjkljivosti, kot so nespojne plasti in vključki, vendar te potekajo v vzdolžni smeri in ne vplivajo preveč na funkcionalne lastnosti rala.

#### 4 SKLEP

Rala sta bila izdelana s kovaškim privarjanjem več plasti jekla, verjetno načrtno tako, da je bilo jeklo večje trdnosti in trdote uporabljeno na tistem delu orodja, ki je najbolj obremenjeno in kjer je pomembna večja trdota površine. Jeklo je bilo pridobljeno po direktnem postopku, v procesu pridobivanja ni bilo tekoče, temveč v obliki testaste kepe z ostanki ujete žindre in nereduciranih spojin. To so nato razžarili in kovali, da so tako iztisnili žindro ter izdelek oblikovali. Na osnovi preiskav ugotavljamo, da je bila temperatura v peči do 1227 °C, jeklo pa je nastajalo v delu peči, kjer je bila temperatura med 910 in 1137 °C. Glede mehanskih lastnosti je takšen material primerljiv z današnjim navadnim konstrukcijskim jeklom, ob upoštevanju, da je v takšnem arheološkem ralu veliko nehomogenosti, nespojenih mest in vključkov žindre. Procesi pri pridobivanju jekla v tistem času niso bili natančno

kontrolirani, zato so se izdelki po mikrostrukturi in kakovosti razlikovali med seboj.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> I. Mohorič, Dva tisoč let železarstva na Gorenjskem, Mladinska knjiga, Ljubljana, 1969, 17-27, 38-42, 157-162
- <sup>2</sup> C. Pelhan: Livarski vestnik, 37(1990)3, 92-95
- <sup>3</sup> D. Killick, Iron smelting in natural-draft furnaces, The Journal of the minerals, Metals and Materials Society, (1991) april 62-64
- <sup>4</sup> A. Paulin, H. Herdits: An idea how ancient copper smelters could have discovered smelting of metallic iron, Rudarsko-metalurški zbornik, 43(1996)1-2, 125-135
- <sup>5</sup> J. D. Verhoven, A. H. Pendray, W. E. Dauksch: The key role of impurities in ancient damascus steel blades, JOM, (1998), september, 58-59
- <sup>6</sup> A. Kveder, J. Bidovec: Metalurški priročnik, Tehniška založba Slovenije, Ljubljana 1972, 484-489, 508-518, 813-814
- <sup>7</sup> Ü. Yalcin, Vom Schmiedeeisen zum Roheisen - Frühes Eisen auf der Schwäbischen Alp, Giesserei 79(1992)24
- <sup>8</sup> M. Doberšek, A. Paulin, Kovine zlitine tehnologije 32(1998)1-2