

Analýza trosiek zo železnej huty v Javorine

Josef Petřík, Lubomír Mihok, Stanislav Pavlarčík

Úvod

Obec Javorina (*obr. 1*) bola majetkom lendackého panstva, neskôr Horváth–Palocsayovcov, ktorí tam v roku 1759 založili železiareň s vysokou pecou a hámrami. Zhutňovala miestne rudy z okolia, ako aj rudy z oblasti Spišskogemerského rudohoria. Pozostatky po miestnej ťažbe sa zachovali pod Javorinskou Širokou na začiatku Svišťovej dolinky. V baniach sa tu ťažila hematitová ruda uložená vo vrchnojurských vápencoch vysokotatranskej obalovej jednotky. Osada zamestnancov huty – Uhrgarten mala v roku 1828 27 domov. V roku 1837 postavili valcovňu a drôtovňu. Vysoká pec bola rekonštruovaná v roku 1840. Od roku 1842 sa skujňovacie vyhne kombinovali s pudlovaním (pudlovacie pece boli vykurované plynom). Po roku 1850 si železiareň prenajímala K. Heyssel. Pudlovacie pece a vysoká pec boli odstavené medzi rokmi 1856–61. V prevádzke ostali skujňovacie vyhne, kováčňa a valcovňa, ktoré spracovávali surové železo zo Stratenej a Smižian. V roku 1870 sa podnik skladal zo štyroch skujňovacích vyhní (jednoduchá, trojitá a dve dvojité), valcovne a kováčne, zámočníckej a sústružníckej dielne. V roku 1875 železiareň zanikla. Na jej mieste vznikla lepenkáreň. Polohu železiarne blízko vtedajšej uhorsko-poľskej a neskôr rakúskej hranice využívali rôzne asociálne živly, ktoré tu nachádzali zamestnanie a v prípade nebezpečenstva mohli ujsť do susedného štátu. Na konci 18. storočia tu odliali pre strelecký spolok v Kežmarku terčový automat, ktorý oznamoval presnosť zásahu výstrelom z diel–mažiarov [1, s. 79; 2, II s. 142, III, s. 375; 3, s. 16; 4].

Metodika analýzy

Analyzované trosky boli získané povrchovým zberom na zarastenej skládke v južnej časti Tatranskej Javoriny. Finálne výrobky sú zriedkavé, v podstate obmedzené na zbierkový fond múzea TANAPu v Tatranskej Lomnici, ktoré poskytlo na analýzu jeden predmet – železnú naberačku.

Po vonkajšej dokumentácii boli vzorky trosky, ako aj naberačka (tá v oblasti konca rúčky, aby sa zbytočne neznižovala muzeálna hodnota predmetu) rozrezané diamantovou pilou. Výbrusy sa pripravovali brúsením na sade brúsnych papierov zrnitosti 220–800 s doleštením diamantovou pastou zvlhčovanou petrolejom. Prítomnosť sulfidických inklúzií sa stanovovala Baumannovým odtlačkom. Nasledovala mikroštruktúrna analýza na optickom mikroskope NEOPHOT 32. Trosky sa analyzovali v neleptanom stave, rúčka naberačky v neleptanom stave (na prítomnosť inklúzií a necelistvostí) a po naleptaní nitalom (na štruktúrne zložky) s následným meraním mikrotvrdoosti. Chemickú analýzu trosiek klasickou metodikou mokrou cestou predchádzalo mletie vzorky na vibračnom mlyne. Teplota tavenia trosiek sa merala na vysokoteplotnom mikroskope Leitz–Wetzlar. Prítomnosť vedľajších a stopových prvkov bola určovaná semikvantitatívnou spektrálnou analýzou na spektrografe s rovinnou mriežkou PGS – 2. Bazicitu trosky sa vypočítala podľa vzorca $B = (\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$.

Analýza trosiek

P154: Pórovitá, miestami sklovitá troska so zbytkami dreveného uhlia (spolu 125 g – 8 ks, maximálne rozmery 50x30x20 mm), tmavosivá s hrdzavým nádychom, na leštenom výbruse sa striedajú hrdzavohnedé a pastelovo zelené oblasti. Po rozomletí sa získal svetlosivohnedý prach. Baumannov odtlačok vykazuje prítomnosť sulfidických inklúzií.

Mikroštruktúra:

A: pastelovo zelená oblasť: Dlhé ihlicovité kryštály rozdeľujú štruktúru na malé oblasti s jemnejšími ihlicami, početné globulitické častice železa (*obr. 2*).

B: hrdzavohnedá oblasť: Ako predchádzajúca, ihlicovité útvary sú jemnejšie.

Zloženie trosky:

Fe _c	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	S	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂ /FeO	SiO ₂ /Fe _c	Fe _c /FeO
10.9	0.87	44.2	9.3	5.0	0.27	0.089	1.0	18.1	49.8	4.1	12.5

bazicita: 0.32

Semikvantitatívna spektrálna analýza:

Nad 1 %: Mn, 0.01–1 %: Cu, Cr, Al Mg, Si Ti, 0.0001–0.01 %: Zn, V, In

Záver: Analyzovaná troska nemá jednoznačné vlastnosti. Štruktúra predstavuje zmes prvkov typických pre slovenskú pec (vyššia šachtová pec s vodným dúchaním na priamu redukciu) [9], vysokú pec, resp. trosku z ohniska hámra (Medzev). Nízky obsah fosforu vylučuje trosku zo skujňovania [7, 8]. Môže to byť troska z tvárenia (valcovania), prípadne troska z pokazenej (vysoký obsah železa!) tavby vo vysokej peci.

P155: 2 kusy kompaktnej, lokálne pórovitej trosky (70x50x30 mm, 102 g a 70x40x40 mm, 138 g). Na na leštenom výbruse je viditeľné sivozelené jadro so sklovitou, sivožlto–hrdzavou povrchovou vrstvou. Po rozomletí sa získal svetlosivý prach (spolu jadro aj povrchová vrstva). Baumannov odtlačok vykazuje prítomnosť sulfidických inklúzií.

A: sivozelené jadro

B: sklovitá povrchová vrstva

Mikroštruktúra: V oboch zložkách sklovitá štruktúra miestami s nevýraznými ihlicovitými útvarmi, časté sú globuly železa (*obr. 3*).

Zloženie trosky:

Fe _c	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	S	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂ /FeO	SiO ₂ /Fe _c	Fe _c /FeO
2.2	0.18	46.1	22.2	0.8	0.23	0.076	1.2	18.8	49.5	20.9	2.4

Bazicita: 0.49, teplota mäknutia trosky je 1176 °C, teplota tavenia 1183 °C.

Semikvantitatívna spektrálna analýza:

Nad 1 %: Mn, 0.01–1 %: Cu, V, Cr, Al, Mg, Si Ti, 0.0001–0.01 %: Zn

Záver: Vysokopecná troska z drevenouhoľnej vysokej pece, nízky obsah fosforu vylučuje trosku zo skujňovania [7, 8]. Zvýšený obsah síry (avšak nižší ako u pecí, vykurovaných minerálnym palivom, kde dosahuje až 2.8 % [10, s. 144]) môže svedčiť o prítomnosti pyritickej zložky vo vsádzke, prípadne o experimentovaní s pridávaním minerálneho paliva, ktoré však nie je pre danú lokalitu potvrdené. Miestni hutníci vedeli o zvýšenom obsahu síry, preto sa jej nežiaduce účinky (krehkosť za červena, tj. v rozmedzí 800–1000 °C) snažili eliminovať prídavkom MnO (o čom svedčí jeho vysoký obsah v porovnaní s inými vysokopecnými troskami) a CaO. V dôsledku toho má troska v porovnaní s vysokopecnými troskami napr. zo Zemplína pomerne vysokú bazicitu. Efektivita (nepriamo úmerná obsahu železa v troske) predstavovala priemer z dosiaľ analyzovaných slovenských vysokopecných trosiek [6, s. 96, 165; 9].

P156: Tmavá, pórovitá troska (60x40x35 mm, 129 g), na leštenom výbruse je viditeľná A: sklovitá, tmavá vrstva s sivozelenými oblasťami so zvyškom dreveného uhlia a B: sivohnedá pórovitá vrstva. Po rozomletí sa z oboch vrstiev získal svetlosivý prach. Baumannov odtlačok vykazuje prítomnosť sulfidických inklúzií v oboch vrstvách.

Mikroštruktúra:

A: sklovitá tmavá vrstva: Sklovitá s malým počtom nevýrazných ihlic, globuly železa (*obr. 4*).

B: sivohnedá pórovitá vrstva: husté ihlicovité útvary (ako rezance), globulitické útvary železa, lokálne bunková (plástová) štruktúra, typická pre kováčsku trosku [5, s. 475].

Zloženie trosky:

A:

Fe _c	SiO ₂	CaO	MgO	S	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂ /Fe _c
10.3	46.0	12.3	4.0	0.23	0.078	1.9	20.4	4.5

B:

Fe _c	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	S	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂ /FeO	SiO ₂ /Fe _c	Fe _c /FeO
12.2	0.35	46.7	12.0	0.8	0.29	1.6	20.6	49.8	3.8	35.0

Bazicita A: 0.35, B: 0.27

Semikvantitatívna spektrálna analýza:

Nad 1 %: Mn , 0.01–1 %: Cu, V, Cr, Al, Mg, Si, Ti, 0.0001–0.01 %: Zn

Záver: Bunkovitá štruktúra sa často vyskytuje v troske z tvárnenia, v tomto prípade najskôr valcováním. svedčí na kováčsku trosku. Podobne ako u trosky P 154 prichádza do úvahy aj možnosť, že ide o vysokopecnú trosku z kazovej tavby.

Analýza finálneho výrobku

P61 H531/80/1967: Železná naberačka zo zbierkového fondu Múzea TANAPu, Tatranská Lomnica typologicky zodpovedá okruhu výrobkov železiarne v Javorine na konci 18. storočia. Bola nájdená N. Pitoňákom zo Ždiaru v jaskyni v Novom.

Naberačka (resp. panvica) má priemer 190 mm, je hlboká 50 mm s niekoľkými dierami a „flakom“ (preplátovaním diery), hrúbka steny je do 2 mm, rúčka je dlhá 340 mm, široká 20–37 mm, hrubá 7 mm, ukončená hákom.

Vzorka bola odobratá na konci rúčky (v háku). Baumannov odtlačok nevykazuje prítomnosť sulfidických inklúzií, časté sú inklúzie sivej trosky.

V strede rezu je feritická štruktúra s jemným zrnom s mikrotvrdosťou 227 (208–242) HV0.05, lokálne je zrno hrubšie (*obr. 5*). Pod povrchom je zmes feritu a nízkouhlíkoveho martenzitu. Na povrchu je martenzitická vrstva s hrúbkou do 120 µm s mikrotvrdosťou 1150 (1102–1265) HV0.05 s necelistvosťami na hraniciach zŕn (*obr. 6*).

Semikvantitatívna spektrálna analýza: nad 1 %: Fe, 0.01–1 %: Mg Cu – Mn Si – Sb Pb Ni, 0.0001–0.01 %: Ti – Sn Ag

Záver: Železo bolo pravdepodobne redukované v drevenouhoľnej vysokej peci s následným skujnením, o čom svedčí absencia sulfidických inklúzií (charakteristické pre železo redukované minerálnym palivom, na Slovensku od konca 19. storočia), prítomnosť drobných inklúzií sivej fayalitckej trosky a nehomogenita v distribúcii uhlíka. V analyzovanej vzorke absentuje pecná troska, ktorej prítomnosť by svedčila na priamu redukciu (v nízkej šachtovej alebo slovenskej peci). Vysoká tvrdosť v strede rezu je pravdepodobne dôsledkom prítomnosti nízkouhlíkoveho martenzitu, ktorý je optický ťažko rozoznatelný od feritu. Vzorka bola cementovaná a zakalená. Na použitie ako rúčky panvice je materiál príliš zložito spracovaný s neúmerne vysokými pevnostnými vlastnosťami. Výrobná technológia je veľmi dobrá, ale pre predmet typu naberačky až nadštandardná. Pravdepodobne sa ako rúčka použil sekundárne materiál, pôvodne určený na iný účel.

Celkový záver

1. Analyzovaná troska P155 svedčí o priemernej efektívite vysokopecného procesu. Dominantné palivo bolo drevené uhlie, síra (z pyritckej zložky vsádzky, resp. pridávaného minerálneho paliva) bola eliminovaná prídavkom CaO a MnO.
2. Trosky P154 a P156 sú pravdepodobne z tvárnenia (valcovania)
3. Rúčka naberačky bola vykovaná z drevouhoľného skujneného vysokopecného železa s následnou cementáciou a tepelným spracovaním, materiál nebol pravdepodobne primárne určený na tento účel.
4. Prítomnosť vedľajších a stopových prvkov v troskách je typická pre rudy zo Slovenského rudohoria (indium sprevádza železné rudy v okolí Spišskonovoveskej hutu) [11], naberačka bola zhotovená skôr zo železa redukovaného z miestnych rúd (vedľajšie a stopové prvky v tomto prípade korešponujú s väčšinou archeologických nálezov z údolia Popradu).

Literatúra

- [1] ŠARUDYOVÁ, M.: Topografia železiarní na Slovensku v 19. storočí, Košice 1989.
- [2] KROPILÁK, M. et al. Vlastivedný slovník obcí na Slovensku. Bratislava 1977
- [3] PAVLARČÍK, S.: Ložisko navždy opustené. Tatry, r. 39, č. 5/2000, s. 16–17.
- [4] LUNGS, J.: Střelci a čarostřelci, Praha 1973.

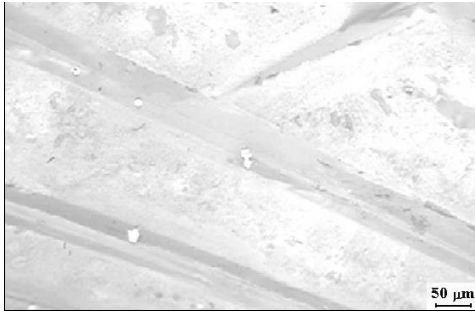
- [5] MIHOK, L. – LA SALVIA, V. – ROTH, P.: Research of medieval smithy slags. In: Archaeometallurgy. Proceedings of the 10th International Symposium Metallography '98. Stará Lesná–Košice 1998.
- [6] TYLECOTE, R. F.: A History of Metallurgy. London 1992.
- [7] STRÁNSKÝ, K. – MAZAČ, L. – USTOHAL, V.: Hut' na Prudké – příspěvek k její historii a významu. Hutnicke listy, 1992, č. 12, s. 40.
- [8] USTOHAL, V. – MAZAČ, L. – STRÁNSKÝ, K.: Doubravník – nejstarší železná hut' Českomoravské vysočiny. Hutnicke listy, 1989, č. 7, s. 520.
- [9] PETRÍK, J. – MIHOK, L.: The archaeometallurgical analyse of the slags from extincted blast furnace plants. Karpatika XV. Užhorod 2002 (v tlači)
- [10] LAPIN, V. V.: Petrografija metallurgičeskich i toplivych šlakov. Izdatelstvo AN SSSR, Moskva 1956.
- [11] GREČULA, P. ET AL.: Ložiská nerastných surovín Slovenského rudohoria, I. Geokomplex, a.s., Bratislava 1995.

Summary

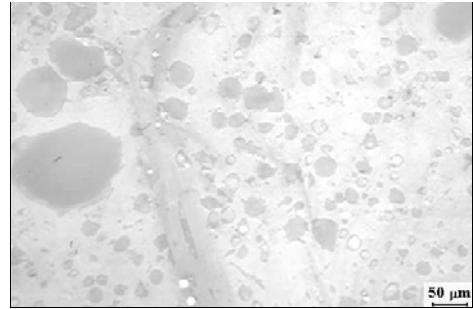
Three samples of slag and iron ladle were analysed. The slags were found in the place of extincted iron smelting plant in Javorina (1759-1875) with blast furnace, rolling mill, finery hearths and puddling furnaces. The ladle was also made therein. One piece of the slag was product of charcoal blast furnace, other two were probably waste products from hammers or rolling mills. The source of the sulphur could be pyrite in the ore part of the burden or experiments with mineral fuel addition into charge. The high content of MnO was probably the result of its deliberate addition as a flux. The handle of the ladle was made from carburised finered charcoal blast furnace iron.



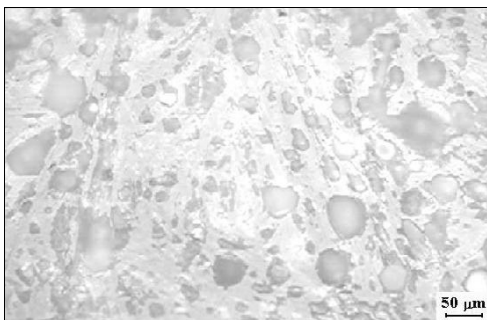
Obr. 1



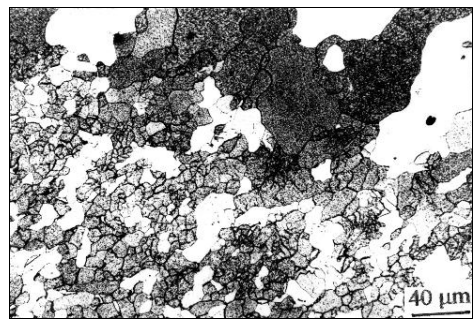
Obr. 2



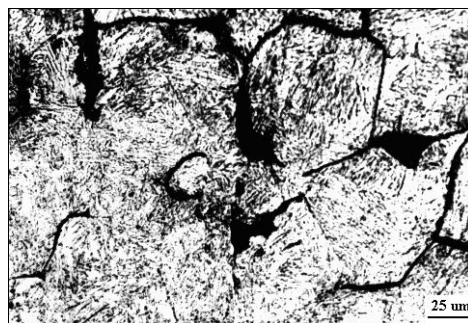
Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6