



Rijksdienst voor het Cultureel Erfgoed
*Ministerie van Onderwijs, Cultuur en
Wetenschap*

**Slakinsluitels in een smeedijzeren baar
uit het 17^e eeuwse scheepswrak
Aanloop Molengat**

Datum

7 januari 2012

Colofon

Directie	
Projectnaam	Wrak Aanloop Molengat. Analyse en presentatie van de eerste onderwateropgraving in de Noordzee.
Versienummer	
Projectleiders	Alice Overmeer
Contactpersoon	Dr. Ineke Joosten
Bijlagen	
Auteurs	Dr. Ineke Joosten Ir. Janneke Nienhuis
Distributielijst	

Inhoud

Colofon - 3
Inleiding - 7

Inleiding

Het scheepswrak Aanloop Molengat dat begin van de 17^e eeuw is gezonken bevat onder andere een groot pakket, 20x7x0,6m, smeedijzeren baren waarvan er 11 zijn geborgen. De staven zijn 2,5 bij 3,5m lang, 6 cm breed en 2 cm dik. Een aantal daarvan zijn bij de Hoogovens uitgegloeid en een aantal hebben geen conserveringsbehandeling ondergaan. Smeedijzer bestaat niet alleen uit metallisch ijzer en koolstof, tijdens het ijzerproductieproces blijft er altijd wat slak in het ijzer achter, de slakinsluitsels. De chemische samenstelling van productieslakken die op een ijzerproductiesite worden gevonden laat de chemische fingerprint van het gebruikte erts zien (Hedges & Salter 1979, Joosten 1995, Dillmann & l'Heritier 2007). Dillman en L'Heritier (2007) tonen aan dat het mogelijk is om aan de hand van de chemische samenstelling van de slakinsluitsels uitspraken te doen over het productieproces van het ijzer, ie via het directe of via het indirecte proces. Bij het directe proces werd het smeedijzer direct uit het ijzererts geproduceerd, tijdens het indirecte proces moest het gietijzer in een tweede stap worden ontkoold. Het is verleidelijk om aan de hand van de chemische samenstelling van de slakinsluitsels uitspraken te doen over de herkomst van het ijzer. Dit is echter lastig vanwege de complexiteit van de processen tijdens de vorming van de slakinsluitsels waardoor het gedrag van de chemische elementen niet goed te voorspellen is en doordat sommige inclusies tijdens het smeden in het ijzer geïntroduceerd kunnen worden en de chemie van deze insluitels dus niets zegt over de herkomst (Desaulty et al 2009, Dillmann & L'Heritier 2007). Desaulty et al (2009) heeft aan de hand van de hoofd en spoorelement samenstelling van slakinsluitsels in ijzeren muurankers in franse middeleeuwse kerken getracht de herkomst te bepalen en heeft in ieder geval een bepaalde bron weten uit te sluiten.

1. Monsternamen en analyse methoden

Een monster van een smeedijzeren baar AM-1999-73 is geslepen en gepolijst met SiC papier. De metallografie van het ijzer is bestudeerd met een metallografische microscoop (Leica) op de TU Delft door het monster te etsen met 2% nital (met dank aan Erik Peekstok van de TU Delft). Vervolgens is het monster met een flatbadscanner (Epson perfection 4870 Photo) op 3200dpi gescanned (met dank aan Luc Megens, RCE). De chemische samenstelling van het ijzer en de slakinsluitsels is vervolgens onderzocht met de Scanning Elektronen Microscoop met energie dispersieve X-ray spectroscopie (SEM-EDX). De chemische samenstelling van het ijzer en de slakinsluitsels is gemeten, de versnelspanning was 15 kV en de meettijd 60 seconden. Het percentage slakinsluitsels is geschat met behulp van de Noran System Seven software (Thermo Fischer Scientific NSS 2.1).

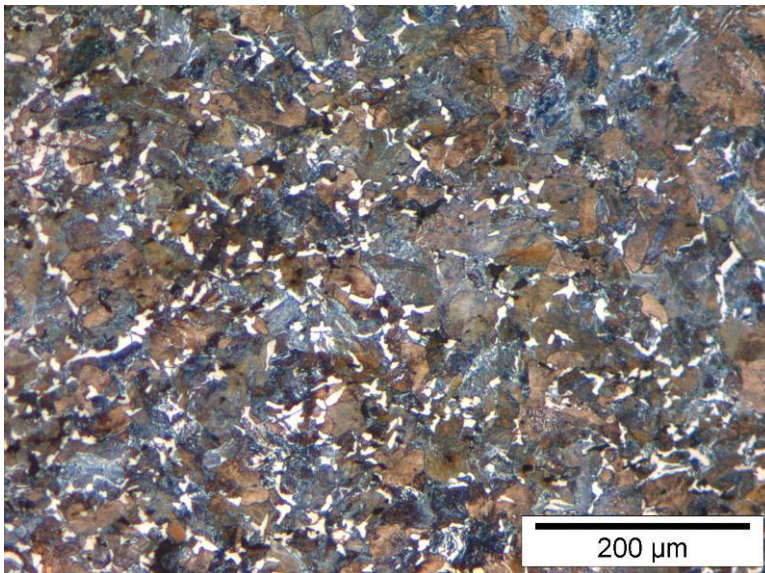
2. Resultaten

De microstructuur van het ijzer laat zien dat de baar uit verschillende zones bestaat (Afbeelding 1).

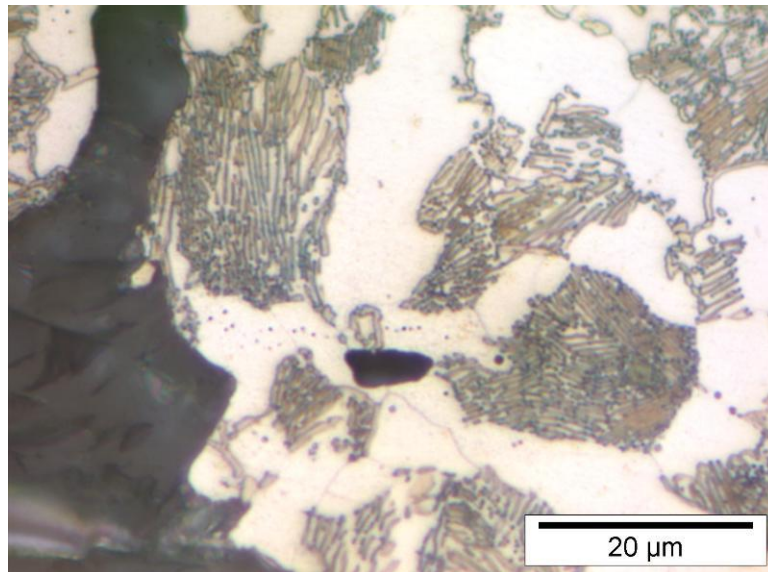


Afbeelding 1: Gepolijste dwarsdoorsnede van de baar. De verschillende zones zijn goed te zien. De lichte delen bestaan uit perliet en de donkere uit ferriet. De pijl wijst naar grote ferrietkorrels. 1: rand met perliet (afbeelding 2 en 3), 2: fijne ferrietkorrels (afbeelding 5 en 6), 3: middelgrote ferrietkorrels (afbeelding 7), 4: grote ferrietkorrels (afbeelding 8)

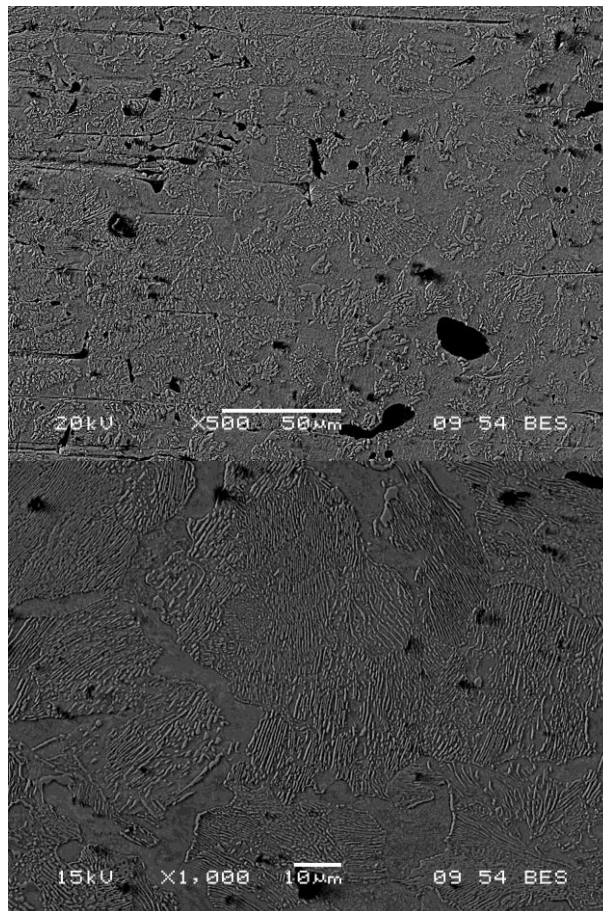
Een zone aan de rand van een korte en aan een lange zijde en in het midden van de baar met lamellair perliet (afwisseling van plaatjes ferriet (Fe) en cementiet (Fe_3C)) en wat ferriet aan de korrelgrenzen. De kern van de baar (rond een gebied met lamellair perliet) en de twee overige zijden bestaan uit ferriet in verschillende korrelgrootten variërend van fijn, 20 μm , tot zeer grof, 300 μm (Afbeelding 1-8). De langwerpige slakinsluitels liggen in banen, in gebieden afwisselend met en zonder insluitels.



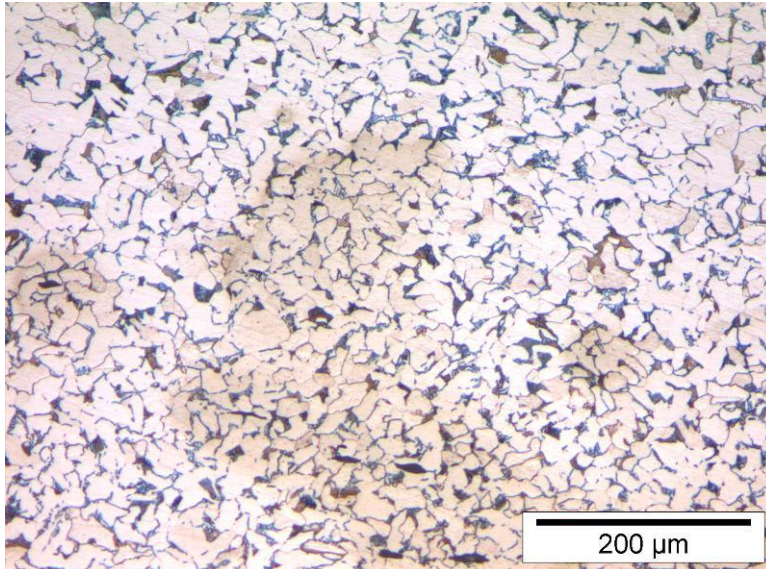
Afbeelding 2: Microscoopbeeld van de rand van de baar geëetst met 2% nital, grote perlietkristallen (gekleurd, een lamellaire afwisseling van ferriet en cementiet) zijn zichtbaar met aan de korrelgrenzen ferriet (wit). De vergroting is 10x.



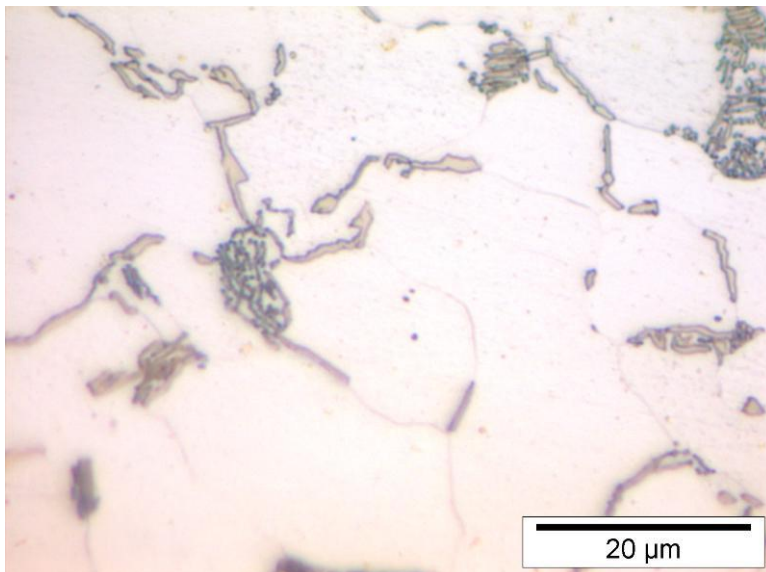
Afbeelding 3: Microscoopbeeld van de rand van de baar geëtst met 2% nital. De gelamelleerde perlietstructuur is duidelijk zichtbaar evenals de witte ferrietkristallen en een grijs slakinsluitel. De vergroting is 100x.



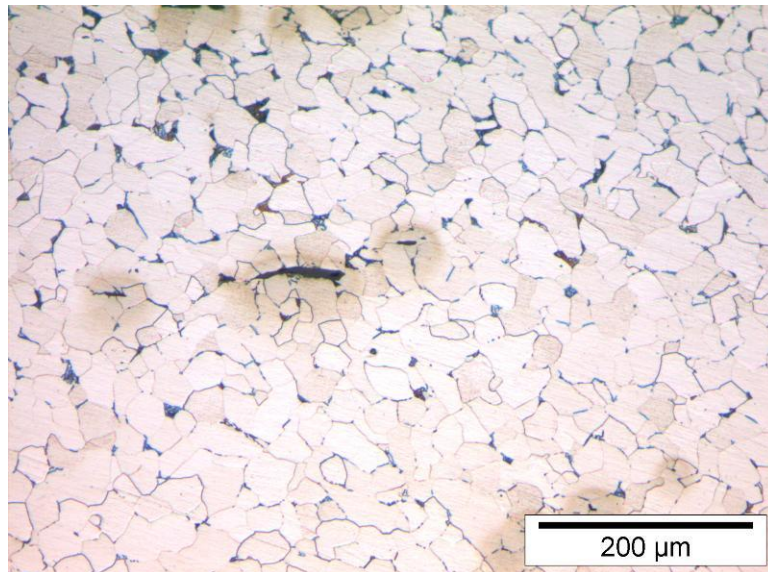
Afbeelding 4: BE beeld van de rand van de baar geëtst met 2% nital, de lichtere delen bestaan uit het hardere cementiet en de grijzere uit ferriet. De zwarte slakinsluitels zijn duidelijk te zien. De vergroting is 500 en 1000 keer.



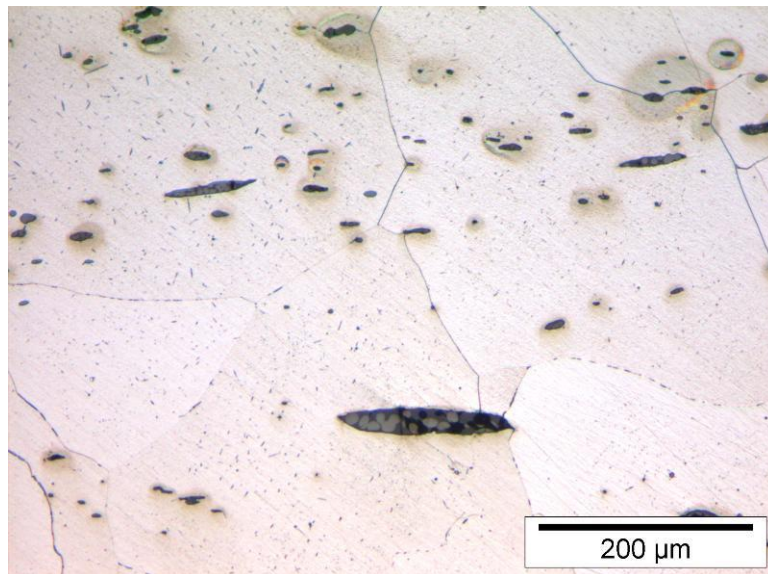
Afbeelding 5: Microscopopname van de kern van de baar geëtst met 2% nital. De microstructuur bestaat voornamelijk uit fijne ferrietkorrels. De vergroting is 10x.



Afbeelding 6: Microscopopname van de kern van de bar geëtst met 2% nital. Aan de korrelgrenzen is primair ferriet zichtbaar. De vergroting is 100x.

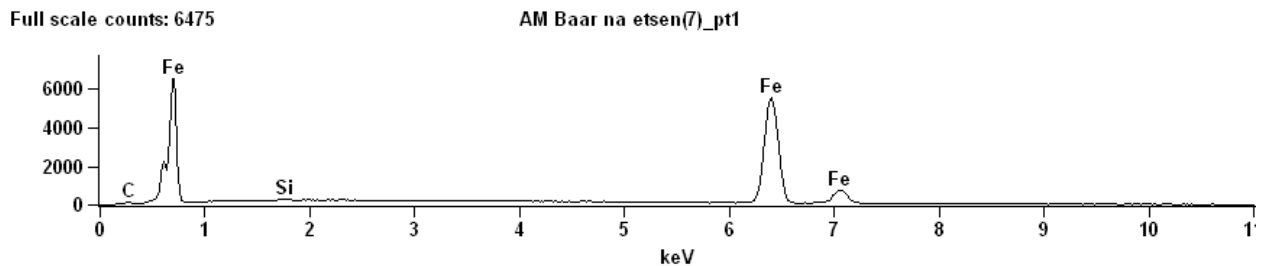


Afbeelding 7: Microscopopname van de kern van de baar geëetst met 2% nital. Grote ferrietkorrels zijn zichtbaar en een enkel langgerekt slakinsluitel. De vergroting is 10x.



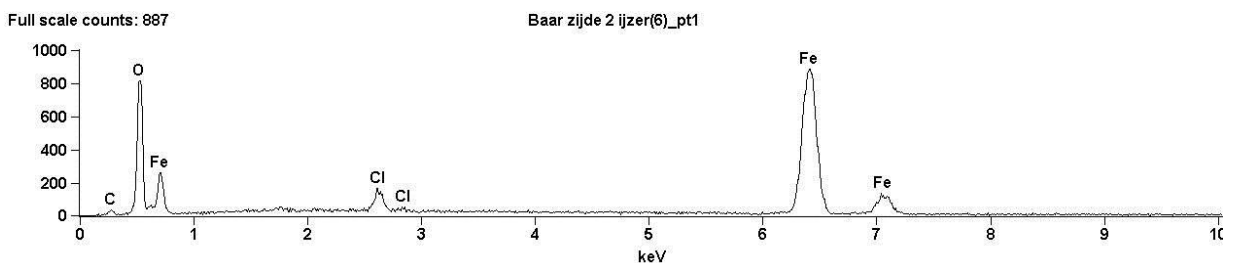
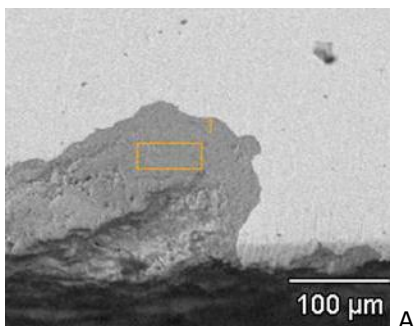
Afbeelding 8: Microscopopname van de kern van de baar geëetst met 2% nital. Zeer grote ferrietkorrels zijn zichtbaar evenals langgerekte slakinsluitels. Sommige insluitels bestaan uit meerdere fasen. De vergroting is 10x

Het koolstofgehalte van het ijzer varieert van 0,4 (ferrietgebied) tot 0,7 gew% (rand) (afbeelding 9).



Afbeelding 9: Energie dispersief X-ray (EDX) spectrum van het gebied met ferriet.

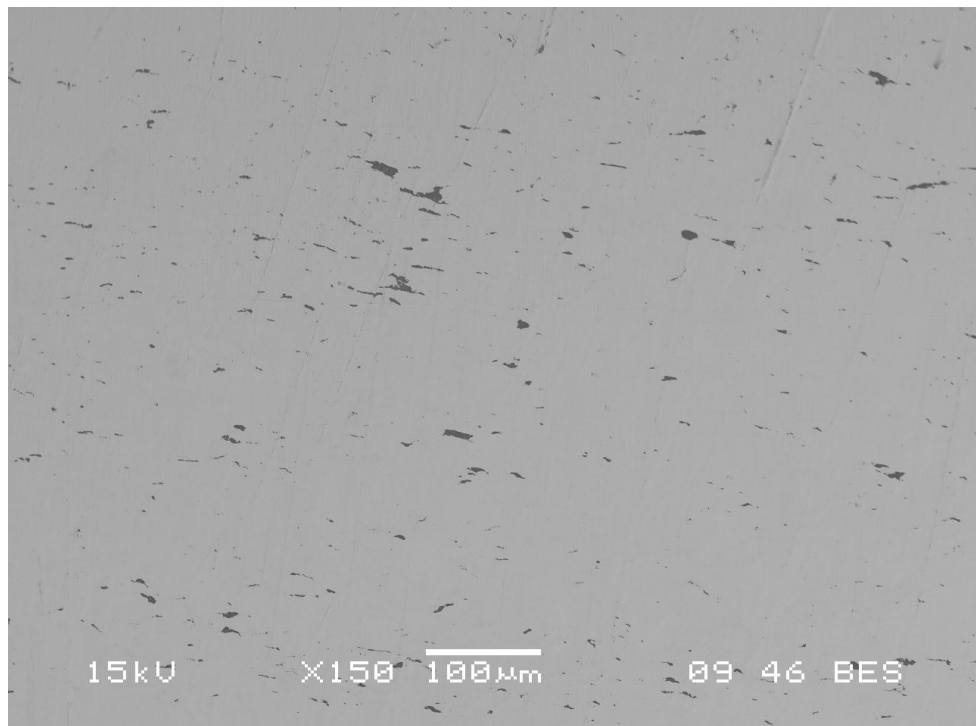
De corrosie aan de buitenzijde van het ijzer bevat rond de 2 gew% chloor
(Afbeelding 10a en b).



B

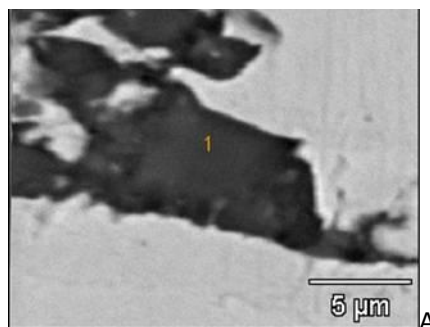
Afbeelding 10: A: Teruggekaatst elektronen (BE) beeld van de corrosie rond het ijzer, het analysegebied is aangegeven met een vierkant en het cijfer 1, de vergroting is 300x; B: EDX spectrum van de corrosie.

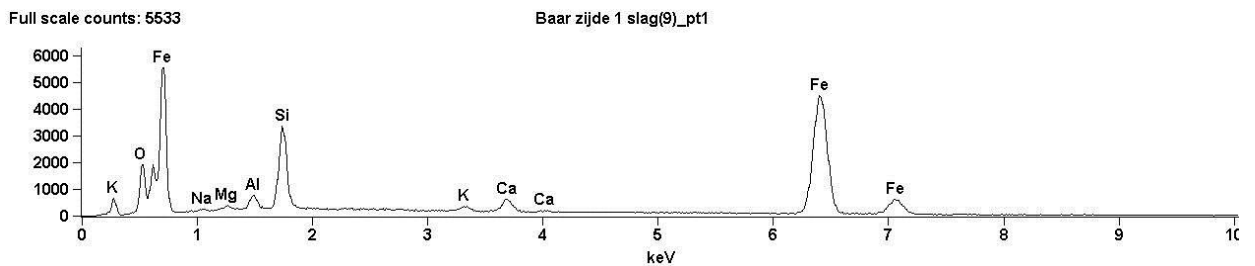
Het ijzer bevat een groot aantal kleine slakinsluitels, de lengte is gemiddeld 10 µm, de breedte 5 µm en de gemiddelde oppervlakte is 90 µm (Afbeelding 11). Sommige insluitels daarentegen zijn vrij lang tot 300 µm (Afbeelding 8).



Afbeelding 11: BE beeld van het ijzer met de slakinsluitels. Relatief zware elementen zoals ijzer kaatsen meer elektronen terug dan lichte elementen zoals silicium. De slakinsluitels die voor meer dan 10% uit silicium bestaan tonen donkerder dan de matrix van ijzer. De vergroting is 150x.

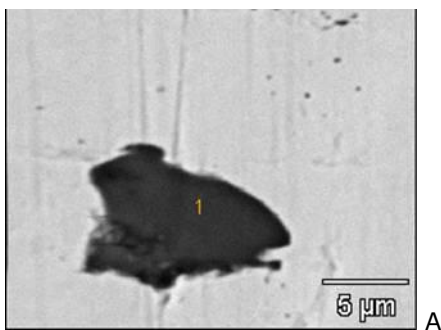
Het ijzer bestaat voor ongeveer 1% uit slakinsluitels. De insluitels liggen opgelijnd in banen evenwijdig aan de lange zijde van de baar. De meeste insluitels bestaan uit een mineraalfase, dit is ofwel fayaliet (een ijzersilikaat), een calciumrijke glasfase, of kwarts (zand). In het ferrietrijke deel van de baar komen ook slakinsluitels met twee fasen voor, wüstiet (FeO) en fayaliet (Afbeelding 8 en 14). Een enkele keer bestaat een insluitels uit wüstiet. De chemische samenstelling van 65 slakinsluitels waarvan 23 in de perlietzone en 42 in de zone met ferriet is geanalyseerd. De EDX spectra van de verschillende fasen zijn gegeven in afbeelding 11, 12 en 13 en de op 100 genormaliseerde samenstelling van de verschillende fasen in Tabel 1.



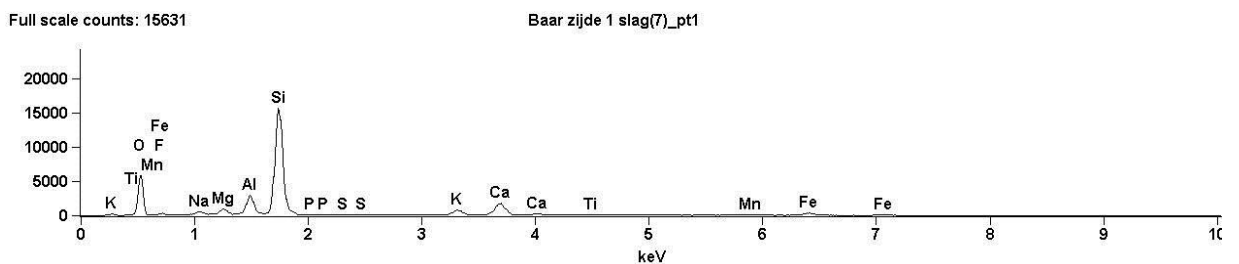


B

Afbeelding 11: A: BE beeld van een fayalitisch slakinsluitel, 1 geeft de plek van analyse aan, de vergroting is 6000 keer. B: EDX spectrum van het insluitel.

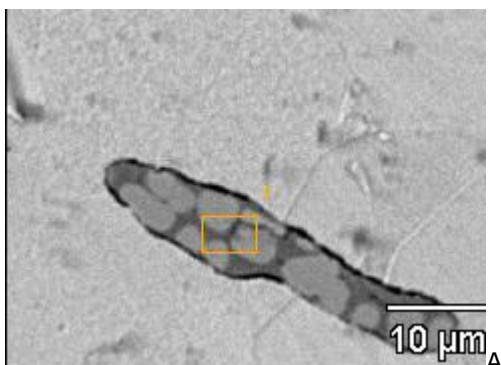


A



B

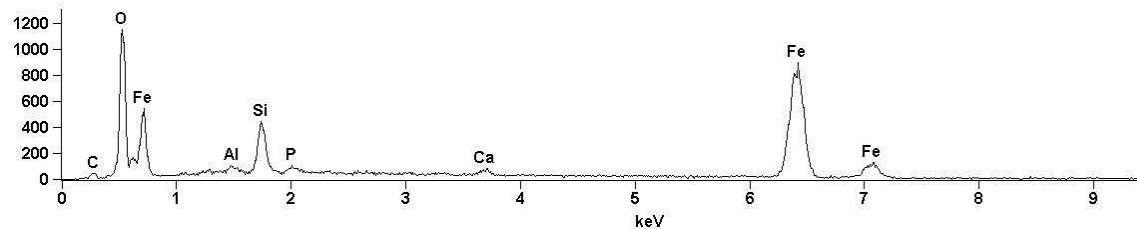
Afbeelding 12: A: BE beeld van een calciumrijkslakinsluitel, 1 geeft de analyseplaats aan, de vergroting is 5000 keer, B: EDX spectrum van de slak.



A

Full scale counts: 1154

AM Baar na etsen ferriet slak (9)_pt1



B

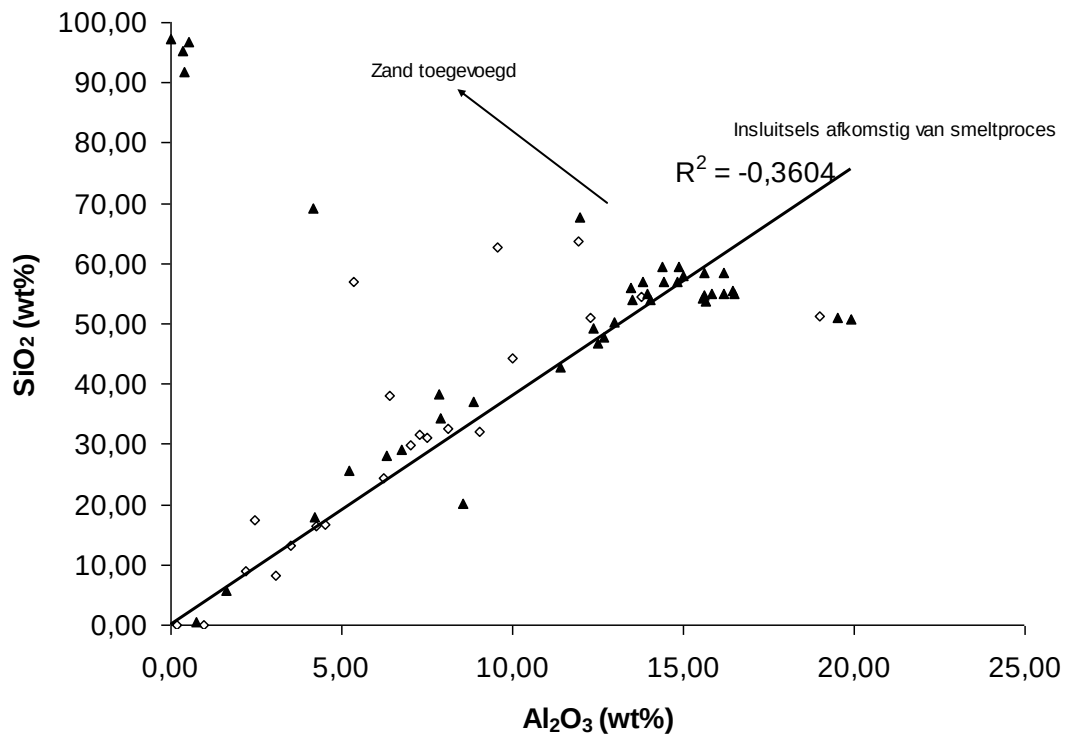
Afbeelding 13: : A: BE beeld van een slakinsluitel met twee fasen in de ferrietzone, 1 geeft het analysegebied aan, de vergroting is 2500 keer, B: EDX spectrum van de slak.

Materiaal/gew. %	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Mn	Fe	C
IJzer	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	99,3	0,7
Slak fayaliet	15	0.7	0.4	1	11	1.5	0.8	3	<dl	65	NA
Slak glas	32	1	2	6	38	0.1	3	10	1	7	NA

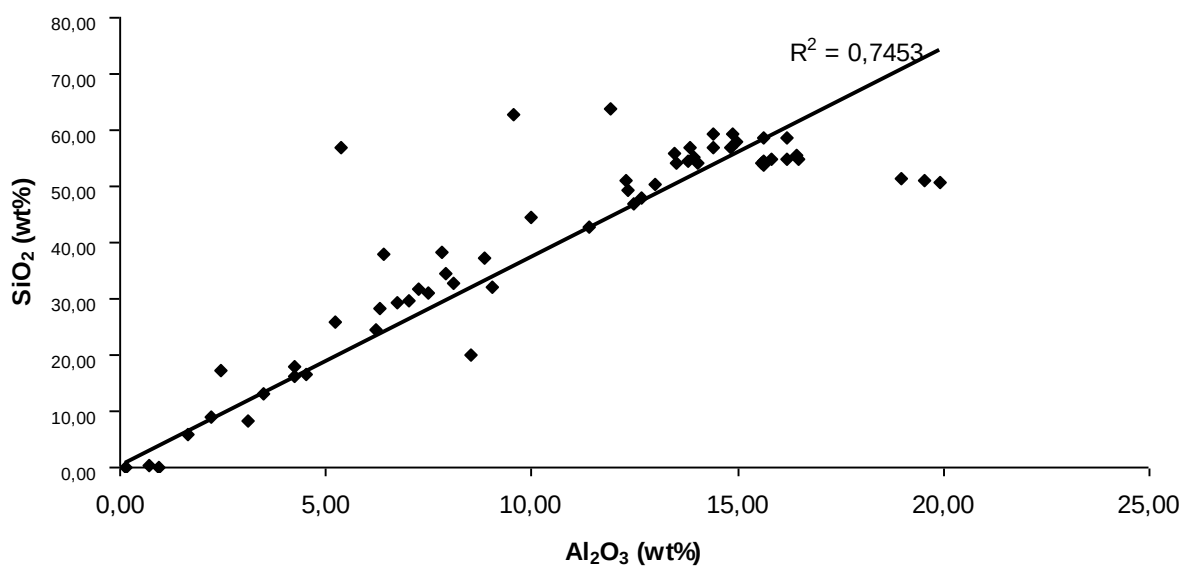
Tabel 1: De gemiddelde samenstelling van het ijzer en de verschillende soorten slakinsluitels, dl: detectielimiet, NA: niet geanalyseerd

Discussie

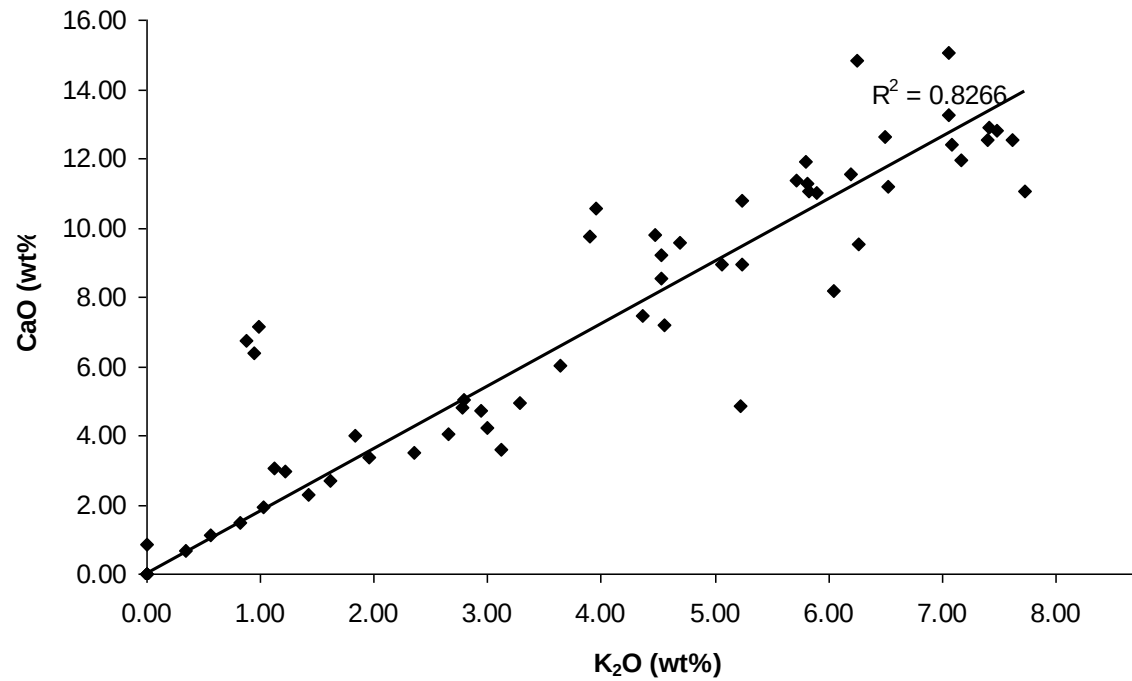
Het koolstofgehalte van het ijzer komt overeen met dat van laag koolstof staal. Het feit dat de buitenzijde van baar uit staal bestaat en de kern uit ferriet kan betekenen dat het oorspronkelijke smeedijzer is opgekoold om staal te verkrijgen. Tijdens dat proces zijn de ferriet korrels in de kern door de verhitting gegroeid en heeft het ijzer aan de buitenkant koolstof opgenomen waarbij een perlitische structuur is ontstaan. De gebieden met perlit in de kern geeft aan dat het waarschijnlijk een aantal maal is omgesmeed. Alle slakinsluitels liggen in banen, dit geeft aan dat de baren zijn gesmeed waarbij de insluitels door het hameren zijn opgelijnd. Als de insluitels tijdens het smeltproces zijn ontstaan zal de ratio van een aantal oxides, ie MgO/Al_2O_3 , K_2O/CaO en SiO_2/Al_2O_3 constant zijn. Dillmann et al (2007) heeft aangetoond dat de ratio van deze oxides in de slakinsluitels de signatuur van het systeem is, dat wil zeggen dat als de ratio constant is de insluitels uit hetzelfde erts, houtskool en ovenwand zijn geproduceerd. Als tijdens het smeden van de baar zand is toegevoegd zal de ratio van de insluitels niet constant zijn (Figuur 14). Deze insluitels kunnen dan niet meedoen met het bepalen van de gemiddelde samenstelling van de slakinsluitels. Als de rest van de insluitels in een diagram wordt geplotted wordt duidelijk dat de determinatie coefficient (R^2) groter is 0,7 en de ratio dus als constant beschouwd mag worden. De chemische samenstelling van de insluitels is redelijk homogeen en komt in het geval van fayaliet overeen met die van productieslak. De glasachtige insluitels bevatten weinig ijzer en meer elementen die uit houtskoolas kunnen komen zoals aluminium, kalium en calcium.



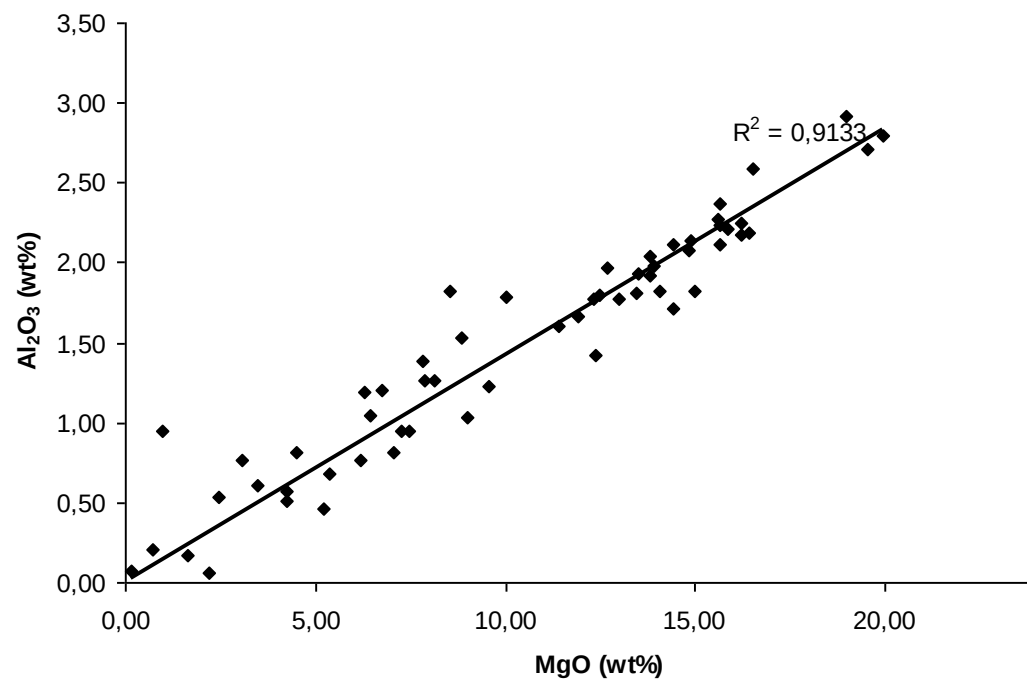
Afbeelding 14: Effect van het toevoegen van zand tijdens het smeden. Diamant: slakinsluitels in ferriet, driehoek: slakinsluitels in rand (ferriet en perlit). De lijn geeft de trend aan die de insluitels volgen die van het smeltproces afkomstig zijn.



A



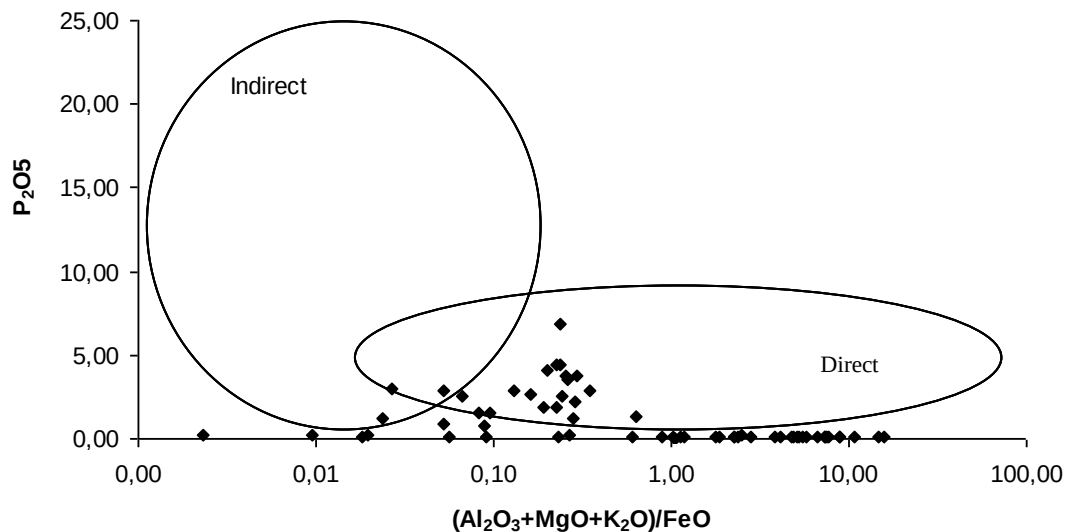
B



C

Afbeelding 15: Constante ratios tussen oxiden in slakinsluitels (zonder de insluitels die afkomstig zijn van het smeden) in de baar. A: SiO₂ (wt%) vs Al₂O₃ (wt%), B: CaO (wt%) vs K₂O (wt%), C: Al₂O₃ (wt%) vs MgO (wt%).

Als de gemiddelde chemische samenstelling van de fayalitische insluitels in het diagram van Dillmann & L'Heritier (2007, afbeelding 10) worden geplot is zichtbaar dat de slak waarschijnlijk afkomstig is uit een direct productieproces (Afbeelding 16).



Afbeelding 16 (naar Dillmann et al 2007): Diagram waarin het directe van het indirecte proces wordt onderscheiden. De chemische samenstelling van de slakinsluitels van de baar is in het diagram geplot.

Het feit dat de insluitels afkomstig zijn van het directe proces biedt mogelijkheden om de herkomst van de baar te achterhalen door de sporenelementensamenstelling van de insluitels met Laser Ablation Inductive Coupled Plasma Massa Spectrometrie (LA-ICP-MS) te analyseren (Desaulty et al (2009). De insluitels zijn zeer waarschijnlijk uit mangaan en fosforarm ijzererts geproduceerd. Uit de literatuur is bekend dat Zweden in de 17^e eeuw bekend stond om zijn hoge kwaliteit fosforarm smeedijzer dat via de directe methode werd geproduceerd (Pleiner 2000).