

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Ivančica Živčić

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof.dr.sc. Vera Rede

Student:

Ivančica Živčić

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof.dr.sc. Veri Rede na pomoći, vremenu, trudu i korisnim savjetima.

Zahvaljujem svojoj obitelji na strpljenju i podršci tijekom studiranja.

Ivančica Živčić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

DIPLOMSKI ZADATAK

Studentica: **Ivančica Živčić** Mat. br.: 0035168781

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Analiza mikrostrukture keltskog mača**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Study of Microstructure of Celtic Sword**

Opis zadatka:

U teorijskom dijelu rada potrebno je opisati važnost i značaj analize mikrostrukture u okviru karakterizacije materijala.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je provesti analizu mikrostrukture poprečnog presjeka keltskog mača u poliranom i nagriženom stanju. Posebnu pozornost treba posvetiti nemetalnim uključcima koji se analiziraju u poliranom stanju, te ostacima osnovne mikrostrukture u oksidnom sloju na površini mača.

Nakon provedene analize potrebno je usporediti mikrostrukturu ispitivanog čelika s mikrostrukturom današnjih vrsta čelika.

Zadatak zadan:
10. ožujka 2016.

Rok predaje rada:
12. svibnja 2016.

Predviđeni datum obrane:
18., 19. i 20. svibnja 2016.

Zadatak zadala:

dr. sc. Vera Rede, izv. prof.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Povijesni pregled dobivanja i primjene željeza i čelika	2
2.1. Duga povijest željeza	2
2.1.1. Tri izvora željeza.....	4
2.1.2. Rane tehnologije proizvodnje.....	7
2.1.2.2. Proizvodnja željeza	7
2.1.3. Širenje proizvodnje željeza	9
2.1.4. Čelik u novije doba	14
2.2. Izrada mačeva kroz povijest.....	25
2.2.1. Mitski predmet	25
2.2.2. Keltska tradicija proizvodnje mačeva	26
2.2.3. Mačevi iz doba Merovinga i Karolinga.....	27
2.2.4. Damašćanski mačevi izrađeni iz <i>wootz</i> čelika	30
2.2.5. Azijski mačevi.....	34
3. Karakterizacija materijala arheoloških artefakata [16]	41
3.1. Općenito o metalografiji	41
3.1.1. Makroskopska metalografija.....	41
3.1.2. Svjetlosno-mikroskopska metalografija.....	41
3.1.3. Elektronska metalografija	42
3.1.4. Priprema uzoraka metala za metalografsku analizu	42
3.1.5. Makroskopska i mikroskopska ispitivanja	45
3.1.6. Pretražni elektronski mikroskop.....	49
3.2. Metalurško ispitivanje željeznih i čeličnih arheoloških artefakata – značaj i poteškoće	54
3.2.1. Analiza duh mikrostrukture [17].....	54
3.2.2. Analiza uključaka [18]	55
4. Eksperimentalni dio	57
4.1. Materijal za ispitivanje.....	57
4.1.1. Priprema uzoraka za analizu mikrostrukture.....	58
4.1.2. Izrezivanje	58
4.1.3. Zalijevanje.....	58
4.1.4. Brušenje	59

4.1.5.	Poliranje	59
4.1.6.	Nagrizanje	60
4.2.	Analiza mikrostrukture svjetlosnim mikroskopom	60
4.2.1.	Analiza u poliranom stanju	61
4.2.2.	Analiza u nagriženom stanju	66
4.3.	Analiza mikrostrukture na elektronskom mikroskopu	80
4.4.	Mjerenje mikrotvrdoće	83
5.	Analiza rezultata	84
6.	Zaključak	86
LITERATURA		87
PRILOZI		88

POPIS SLIKA

Slika 1. Razvoj proizvodnje čelika kroz povijest [2].....	3
Slika 2. Widmanstättenova struktura iz meteorita u Australiji.....	5
Slika 3. Postupak dobivanja sirovog željeza, a zatim kovanog željeza, s prikazom visoke peći (u Kini, 1637.) [4]	10
Slika 4. Mapa halštatske (žuto) i latenske kulture (zeleno) s imenima keltskih plemena [5].....	13
Slika 5. Mačevi iz vremena latenske kulture [6]	14
Slika 6. Plitko ognjište (lijevo) i spužvasto željezo izvađeno iz donjeg dijela plitkog ognjišta (desno).....	16
Slika 7. Postupci dobivanja željeza [8].....	18
Slika 8. Shematski prikaza visoke peći [8].....	19
Slika 9. Proces dobivanja čelika [8].....	22
Slika 10. Shematski prikaz proizvodnje čelika od rudače željeza do lijevanja sirovog željeza [9].....	23
Slika 11. Kratki keltski mač iz latenskog razdoblja.....	26
Slika 12. Karta karolinškog kraljevstva [11]	28
Slika 13. Valoviti uzorak na merovinškom maču.....	29
Slika 14. Iranske <i>shamshir</i> sablje iz 18. stoljeća od <i>wootz</i> čelika (A1 i B1) s karakterističnim uzorkom na oštrici (A2) [1]	31
Slika 15. Bodež izrađen od <i>wootz</i> čelika.....	32
Slika 16. Ugljične nanocjevčice.....	32
Slika 17. Struktura japanskog mača.....	35
Slika 18. Tamahagane – željezo [13].....	36
Slika 19. Vidljiva "linija kaljenja" na katani [13].....	38
Slika 20. Analizirane zone na japanskom maču	39
Slika 21. Analiza mikrotvrdoće japanskog mača po Vickersu	40
Slika 22. Uključci u japanskom maču	40
Slika 23. Shema tijeka metalografske pripreme i analize uzorka.....	43
Slika 24. Metalografski uzorak površine prijeloma [1]	46
Slika 25. Metalografski uzorak makroizbruska zavarenog spoja u nagriženom stanju [1]	46
Slika 26. Princip rada i izgled svjetlosnog mikroskopa.....	47
Slika 27. Razlike u refleksiji s nagriženog i nenagriženog uzorka.....	47
Slika 28. Elektronski mikroskop - SEM (lijevo) i TEM (desno).....	48
Slika 29. Shema skenirajućeg elektronskog mikroskopa.....	50
Slika 30. Prikaz tri osnovna tipa detektora	50
Slika 31. Stimulacija elektrona kod EDS mjerenja.....	52
Slika 32. Vrste uključaka u čeliku	56
Slika 33. Dio keltskog mača s naznačenim područjem s kojeg je uzet uzorak za analizu	57

Slika 34. Analizirani uzorak keltskog mača	57
Slika 35. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51	60
Slika 36. Uzorak u poliranom stanju	61
Slika 37. Sloj produkata korozije na poziciji 9	61
Slika 38. Sloj produkata korozije na poziciji 2 i 3	62
Slika 39. Korozija na najužem dijelu uzorka	62
Slika 40. Uključci na poziciji 2	63
Slika 41. Izduženi uključak s pozicije između 4 i 5	64
Slika 42. Isto područje kao na slici 41.	64
Slika 43. Uključci s pozicije 4	65
Slika 44. Uključak s pozicije 9	65
Slika 45. Makrostruktura uzorka	66
Slika 46. Mikrostruktura na oštrici mača	67
Slika 47. Isto kao slika 46. uz veće povećanje	67
Slika 48. Mikrostruktura na poziciji 2	68
Slika 49. Isto kao slika 48. uz veće povećanje	69
Slika 50. Mikrostruktura na poziciji 3	69
Slika 51. Isto kao slika 50. uz veće povećanje	70
Slika 52. Isto kao slika 51. uz veće povećanje	70
Slika 53. Mikrostruktura na poziciji 4	71
Slika 54. Isto kao slika 53. uz veće povećanje	72
Slika 55. Feritna zrna (svijetla), isprekidane lamele eutektoidnog karbida u perlitnim zrnima i karbidi po granicama zrna	72
Slika 56. Mikrostruktura na poziciji 5	73
Slika 57. Isto kao slika 56., uz veće povećanje	73
Slika 58. Mikrostruktura na poziciji 6	74
Slika 59. Isto kao slika 58., uz veće povećanje	74
Slika 60. Mikrostruktura na poziciji 7	75
Slika 61. Isto kao slika 60., uz veće povećanje	75
Slika 62. Mikrostruktura na poziciji 8	76
Slika 63. Isto kao slika 62., uz veće povećanje	76
Slika 64. Mikrostruktura na poziciji 9	77
Slika 65. Isto kao slika 64., uz veće povećanje	77
Slika 66. Karbidi u feritnoj osnovi na poziciji 9	78
Slika 67. Eutektoidni i sekundarni karbidi u oksidnom sloju na površini uzorka	79
Slika 68. Ostaci karbida u oksidnom sloju	79
Slika 69. Izgled uključka analiziranog SEM-om	80
Slika 70. SEM analiza, EDS spektar i rezultati analize komponenata u aluminosilikatnom uključku	81
Slika 71. SEM analiza, EDS spektar i rezultati analize komponenata u silikatnom uključku	82

POPIS TABLICA

Tablica 1. Maseni udjeli elemenata u različitim slojevima merovinških mačeva	30
Tablica 2. Maseni udjeli elemenata u <i>wootz</i> čeliku	33

SAŽETAK

Svrha ovog rada bila je analiza pronađenog uzorka arheološkog artefakata (mača) s ciljem dobivanja informacija o proizvodnom procesu i osnovnom materijalu. U teorijskom dijelu opisana je važnost i značaj analize mikrostrukture u okviru karakterizacije materijala. U eksperimentalnom dijelu provedena je analiza mikrostrukture poprečnog presjeka keltskog mača pomoću optičkog mikroskopa i EDS analizom pretražnim elektronskim mikroskopom. Analiza je provedena u poliranom i nagriženom stanju. Otkrivena je nehomogenost mikrostrukture koja ovisi o početnom sastavu rude, pougljičavanju i termomehaničkoj obradi. Posebna pozornost posvećena je nemetalnim uključcima koji se razlikuju po veličini i obliku, što ovisi o termomehaničkoj obradi te o sastavu. Analizirani su ostaci osnovne mikrostrukture u oksidnom sloju na površini mača iz kojeg je vidljiva *duh mikrostruktura*. Zbog zahvaćenosti korozijom nije bilo moguće otkriti početnu mikrostrukturu na oštrici mača.

KLJUČNE RIJEČI: analiza mikrostrukture, keltski mač, EDS analiza, nemetalni uključci

SUMMARY

The subject matter of this thesis was to analyze archeological artefact (sword) in order to obtain informations about manufacturing proces and initial material. In the theoretical part it is described the importance of the microstructure analysis within material characterization. In experimental part the microstructure was analysed with optical and EDS scanning electrone micoscopy. It is discovered inhomogeneity of microstructure which depends about initial composition of the ore, carburising and termomechanical process. The important part was observation of non-metallic inclusions that vary in size and shape depending on the thermomechanical processing and the composition. From analyzed initial microstructure in oxyd layer on the sword surface there is visible *ghost microstructure*. The initial microstructure on the edge of the sword was not possible to detect because of the involvement of corrosion.

KEY WORDS: microstructure analysis, celtic sword, EDS analysis, non-metallic inclusions

1. Uvod

Karakterizacija čelika nepoznatog sastava provodi se u svrhu dobivanja potrebnih informacija o čeliku, počevši od kemijskog sastava čelika pa sve do njegove strukture i svojstava. Kako bi se pristupilo postupku karakterizacije, najprije je potrebno pripremiti ispitne uzorke te različitim postupcima analizirati kemijski sastav, strukturu i svojstva čelika. Kemijski sastav ima važnu ulogu, ali ne određuje u potpunosti svojstva čelika. Njih određuje struktura materijala, koja je posljedica kemijskog sastava i tehnoloških postupaka proizvodnje.

Metali i legure pružaju izvrsnu priliku za proučavanje metalurških vještina, tehnologije, znanja i načina života drevnih kultura. Arheološka metalografija nastoji rekonstruirati procese proizvodnje nađenih uzoraka u znanstvenom i povijesnom kontekstu, otkriti alate i ostatke kovačkih radionica, njihovu povezanost s pronalascima, te osigurati proces konzervacije otkrivanjem procesa korozije koji je počeo od dana odlaganja i uvelike je oštetiio nađene predmete. Fizikalno-kemijska ispitivanja provode se na objektima kao cjelini i manjim uzorcima s minimalnom štetom za sam objekt. Osim osnovnog sastava, proizvodnih procesa (od lijevanja do termomehaničke obrade) i uvjeta eksploatacije na mikrostrukturu arheoloških artefakata su, u velikoj mjeri, utjecali i uvjeti u kojima su boravili tijekom dugog vremenskog perioda. Dobivene informacije o mikrostrukturi mogu dati vrijedne podatke o dobivanju materijala i njegovoj preradi.

2. Povijesni pregled dobivanja i primjene željeza i čelika

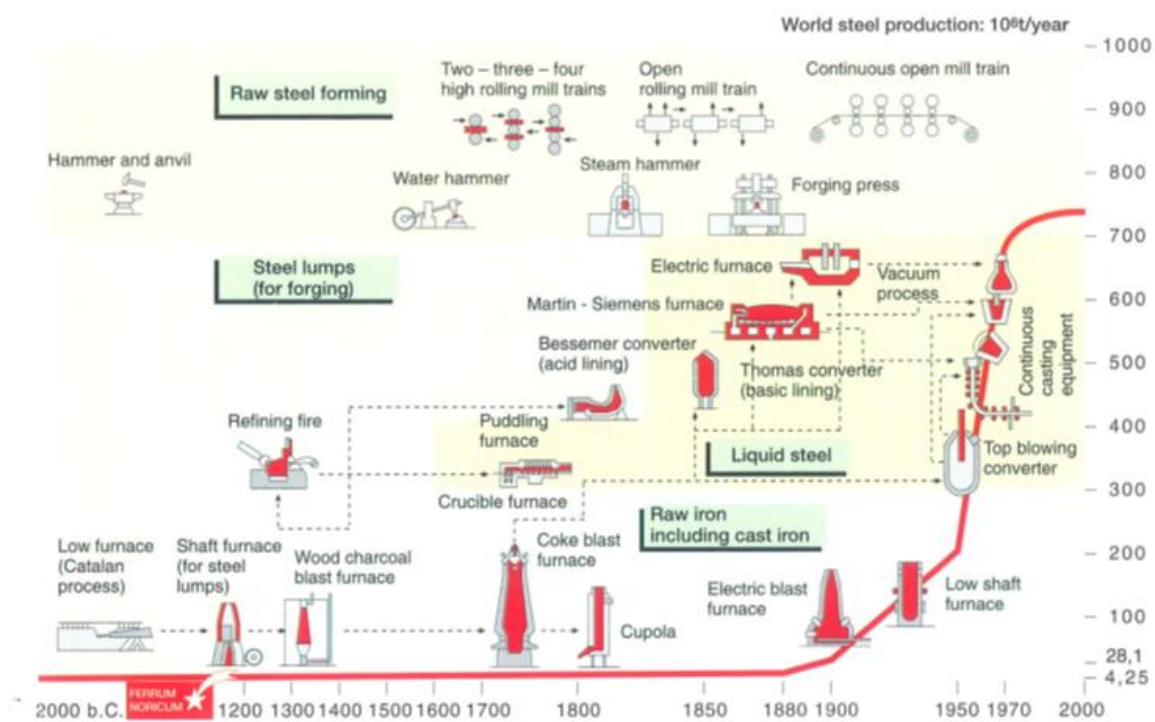
2.1. Duga povijest željeza

Veza čovjeka sa željezom seže duboko u prapovijest i vjeruje se da traje više od sedam tisućljeća. Željezni fragmenti i manji objekti kao što su oštrice i dekorativni umetci nađeni su na arheološkim nalazištima koja datiraju 5000 godina pr.Kr. u Iraku, Iranu i Egiptu. Kasnija otkrića iz ranog (3000-2000 pr.Kr.) i srednjeg brončanog doba (2000-1600 pr.Kr.) su otkrivena na istoku i jugoistoku Mediterana, Mezopotamije, Turske, Egipta i Cipra.

Pisani dokazi o ranim aktivnostima proizvodnje željeznih objekata postoje od zidnih hijeroglifskih natpisa i zapisima na papirusu. Međutim, prijevod drevnih tehničkih pojmova nije potpuno razjašnjen. Neke rane civilizacije nisu prepoznale razliku između bakra i željeza te su nazivale su željezo crnim bakrom. Nazivi *crni metal* ili *metal s neba* mogu se odnositi na željezo ili hematitnu rudu, ali i na druge metale. Osim toga, prisutnost objekata izrađenih iz željeza ne znači nužno sposobnost izdvajanja metala iz rude, obzirom da željezo postoji i u autohtonoj i meteoritskoj formi, ali tih izvora nije bilo mnogo.

Zlato i bakar su se u drevnim civilizacijama koristili u velikoj mjeri, prije nego je ovladano željeznom metalurgijom. Najraniji dokazi o taljenju željeza nađeni su na hititskim iskopinama u Maloj Aziji, a datiraju između 1700-1400 pr.Kr. Međutim, to ne znači nužno da je proizvodnja željeza nastala u toj regiji.

Danas je dobivanje željeza iz ruda usko povezano s karakteristikama Fe-C sustava, dok je u povijesti praktično iskorištavanje izvanrednih svojstava čelika bio rezultat kombinacije empiričkih opažanja i domišljatosti. S osnovnim sredstvima i ograničenim znanjem stari kovači postupno su razvili svoje vještine i znanja, te su uspjeli proizvesti široki spektar visokokvalitetnih proizvoda. To je najočitije u izradi mačeva širom svijeta. Na slici 1. prikazan je razvoj proizvodnje čelika kroz povijest. [1]



Slika 1. Razvoj proizvodnje čelika kroz povijest [2]

2.1.1. Tri izvora željeza

Najraniji izvor željeza koji je čovjek koristio bio je meteoritskog porijekla, što se vidi iz prisutnosti nikla u većini prapovijesnih objekata, kao i onih iz ranog i srednjeg brončanog doba. Drugi naziv za metalni meteorit je siderit. U prapovijesno doba, meteoriti su obrađivani na isti način kao i kamen, kako bi se dobio alat. Tri najveća meteorita ikada nađena otkrivena su na Grenlandu (jedan je težio 36 tone). Njih su Eskimi koristili generacijama, sve do preseljenja meteorita u Američki povijesni muzej. U srednjoj i južnoj Americi, Asteci, Inke i Maje koristili su meteorit bez poznavanja metalurgije. Oni su ga smatrali iznimno dragocjenim i ograničili su njegovu primjenu na nakit i religijske objekte. Oštrica ceremonijalnog bodeža nađena u Tutankamonovoj grobnici (1350 pr.Kr.) identificirana je kao meteoritsko željezo. Osim željeza na oštrici je nađeno zlato. Smatralo se da je bodež nebeskog porijekla i da je jedno o deset čuda božanske prirode.

Osim meteoritskog željeza (prikazano na slici 2.), željezo se može naći u balzarnim i drugim stijenama, uglavnom u obliku malih zrna ili kvržica. Sadrži znatne količine nikla, do 70%. Rjeđe je nego meteoritsko, ali se može naći u drevnim dragocjenim predmetima.

Međutim, najveći dio željeza prisutnog na površini zemlje je u obliku rude, uglavnom oksida, posebno hematita (Fe_2O_3) i magnetita (Fe_3O_4), iako su karbonat (siderit), sulfid (pirit) te smjesa željeza i titanovog oksida (ilmenit) također česti. Željezo dobiveno iz željezne rude je najčestće bez nikla, a željezo tog tipa nađeno je u objektima koji datiraju iz prehistorijskog vremena. Željezni predmeti nađeni su u Egiptu, i Keopsovoj piramidi u Gizi (2500 pr.Kr.) i Abidosu (2000 pr.Kr.). međutim, broj tih predmeta je mali i njihova autentičnost je upitna zbog lošeg stanja očuvanosti (teška hrđa).

Najstariji željezni predmeti, koji nisu izrađeni od željeza meteoritskog ili prirodnog porijekla je otkriveno kao mali ukrasni umetci u zlatnom nakitu i sitnim kulturnim predmetima. Magnetit je prisutan u iskopinama zlata u Nubiji i mogao je biti reduciran tijekom procesa taljenja zlata. Druga mogućnost je ta da je željezni oksid vezan s oksidima korištenim u proizvodnji bronce.



Slika 2. Widmanstättenova struktura iz meteorita u Australiji

U sklopu složenog metalurškog procesa dobivanja bakra, odnosno bronce iz malahita, njegovim taljenjem u pećima, čovjek je usput upoznao i željezo. Malahitu bi se dodavala i željezna ruda. Osim što bi potpomagala redukciju malahita, ona bi na sebe vezivala raznorazne nepoželjne čestice pijeska koje su bile sastavni dio malahita. Po završetku taljenja stvarala bi se šljaka, koju je, nakon što bi se talina ohladila, bilo lako odvojiti od bakra. Ta je šljaka sadržavala komade željeza, koje je bilo vrlo porozno, nalik na spužvu, po čemu je i nazvano *spužvasto željezo*. Pod udarcima čekića, s ponovo zagrijanog spužvastog željeza ostatak bi šljake otpao, a željezo postalo kompaktnije. Tako bi se dobilo skoro čisto željezo, koje danas nazivamo *kovanim željezom*.

Željezo je u čistom stanju mekše od bronce, a u dodiru s vlažnim zrakom brzo oksidira, tj. korodira. Stoga drevim metalurzima nije ni moglo biti naročito zanimljivo – sve dok nije izumljen način da se dobije željezno koje bi bilo korisno.

Neki arheolozi su uvjereni da je dobivanje željeza redukcijom rude otkriveno prije 2000. godine pr.Kr., vjerojatno na nekoliko različitih mjesta. Međutim, prisutnost nemeteoritskog željeza u predmetima nije uvijek povezana s dokazima o lokalnim rudarskim aktivnostima. Na primjer, u Egiptu, gdje ima naslaga željezne rude u izobilju, ne postoji dokaz njihove eksploatacije. To je vjerojatno zbog nedostatka šuma koje su nužne za dobavu ugljena koji je nužan za redukciju.

Najstarije datirani željezni artefakti nastali su nekoliko tisućljeća prije početka onoga što se zaista može nazvati željeznim dobom. Najočitiiji razlog tomu su poteškoće pri ekstrakciji željeza iz ruda. Pri postupku dobivanja željeza potrebne su puno više temperature nego kod postupaka koji su se koristili za dobivanja bakara i bronce. Željezo koje datira iz tog perioda je okarakterizirano kao „slučajno“. Drugi mogući razlog je činjenica da je željezo dobiveno najprimitivnijim procesima bilo nedovoljne kvalitete za korištenje. Bilo je čisto, s niskom udjelom ugljika, stoga je kovano i oblikovano za ukrase i ornamente, ali nije bilo dovoljno tvrdo da bi se proizvodio alat ili oružje. Bilo je rijetko i njegova vrijednost je bila veća nego vrijednost zlata, unatoč činjenici da, za razliku od zlata, korodira u dodiru sa zrakom i vlagom. To je vjerojatno bio i razlog religijskih vjerovanja da je nečisto. Za vrijeme kralja Davida, Izraelci su pokazali sličnu odbojnost i zabranili ga za izradu oltara. Grci su čak koristili molitvu za sprječavanje hrđe.

Od druge polovice 20. stoljeća arheološka metalografija postigla je značajan napredak, od otkrivanja novih nalazišta, primjene rigoroznijih i metodičnih postupaka iskapanja do korištenja sofisticiranih modernih tehnika za karakterizaciju metalnih artefakata. [1]

2.1.2. Rane tehnologije proizvodnje

2.1.2.1. Željezne rude

Nakon aluminijske, željezo je najčešći metal u Zemljinoj kori. Najviše željezne rude je u obliku željeznih oksida (magnetit, hematit i limonit), karbonata (siderit) i sulfida (pirit). Ilmenit je miješani oksid željeza i titana. Mnoga nalazišta rude nalaze se u Mediteranskom bazenu, a može ih se lako prepoznati po hrđavo-crvenoj boji zemlje. Egipćani su često koristili željezne okside kao pigment. Dokazi o ranim rudarskim aktivnostima vidljive su u Siriji i Kapadokiji gdje se prva velika eksploatacijska nalazišta. Germanicija, u jugoistočnoj Turskoj, sjeverno od drevnog grada Duluka, smatra se kolijevkom proizvodnje željeza. Metalurška kultura značajno se razvijala na području „plodnog polumjeseca“, a Asirci su prakticirali obradu željezne rude u 19. stoljeću pr.Kr. Prisutnost velikog broja bogatih ruda omogućilo je postepeno širenje proizvodnje u središnju Europu, sjevernu Italiju, Španjolsku i Veliku Britaniju.

Neke rude sadržavale su druge elemente koji su željezu davali neka specifična svojstva. Na primjer, ruda iz Sigerlanda u Njemačkoj sadržava magnezij, dok određene rude u Grčkoj i na Korzici sadrže nikel. Lorraine u Francuskoj bogat je fosforom, što povećava čvrstoću, ali smanjuje duktilnost.

2.1.2.2. Proizvodnja željeza

Većina izvora se slaže da je proizvodnja željeza započela dobivanjem *spužvastog željeza* iz rude, najvjerojatnije hematita (Fe_2O_3), oko 1500. godine pr.Kr. najprije u Anadoliji, današnjoj Maloj Aziji. U to vrijeme, zbog nedovoljne temperature primitivnih peći, nije bilo moguće dobivanje lijevanog željeza već je nastajalo *spužvasto željezo* koje se kovanjem pretvaralo u upotrebljiv metal. Nalazišta u Uru (Irak), te u Egiptu svjedoče o ranom dobivanju željeza iz ruda. Željezo je u to vrijeme bilo nevjerojatno važan strateški materijal. Smatra se da je pleme Hitita iz Male Azije postiglo svoju veliku vojnu moć upravo zbog rane proizvodnje željeznog oružja. U to je vrijeme cijena željeza bila veća od cijene zlata, a način njegovog dobivanja čuvao se kao najstroža tajna.

U staroj Grčkoj željezno doba počinje oko 1300 g. pr. Kr., a 1200 g. pr. Kr. željezo je već poznato u čitavom “starom svijetu”. Očvršćavanje željeza kaljenjem bilo je poznato oko 900. godine pr.Kr., a također i popuštanje zagrijavanjem. O tome svjedoče nalazi i pisani dokumenti iz Rima, Halstatta (Njemačka) i La Tene (Francuska).

Taljenje željeza bilo je olakšano u područjima gdje su naslage ruda u blizini s gotovim zalihama ugljena i vatrostalnih materijala za gradnju peći. Upotreba željeza porasla je kada su otkriveni načini za poboljšanje mehaničkih svojstava. Jedna od tehnika bila je zagrijavanje mekog željeza ugljenom, pri čemu ugljik iz ugljena difundira u metal, što je značilo da je provedeno cementiranje. Pri postignutim temperaturama, postignuta dubina difuzije nije bila veća od milimetra. Međutim, to je bilo dovoljno da se postigne učinkovito površinsko kaljenje, naprimjer na rubovima mača.

2.1.2.3. Gašenje

Kada se željezni objekt zagrijava na odgovarajuću temperaturu i brzo ohladi, npr. gašenjem u vodi nakon kovanja, njegova struktura se pretvara u martenzit. Time se postiže visoka tvrdoća, pogotovo kada se postotak ugljika poveća zbog grijanja ugljenom. Dokazi o takvim postupcima pougljičavanja pronađeni su u drugom tisućljeću pr.Kr. Međutim, martenzit je teško prepoznati u vrlo starim kaljenim artefaktima, iz razloga što prisutstvo ugljika značajno potiče proces hrđanja. Ipak, nekoliko pronađenih predmeta, datiranih između 13. i 12. stoljeća pr.Kr., jasno pokazuju tadašnje znanje o postupcima pougljičavanja i gašenja.

U željezu s velikim postotkom ugljika, transformacija u martenzit je samo parcijalna i povezana je s visokom krhkošću, stoga je uglavnom izbjegavana. Hlađenje je izvedeno umjerenim brzinama, s ciljem dobivanja fine strukture, što može biti vrlo složeno. [3]

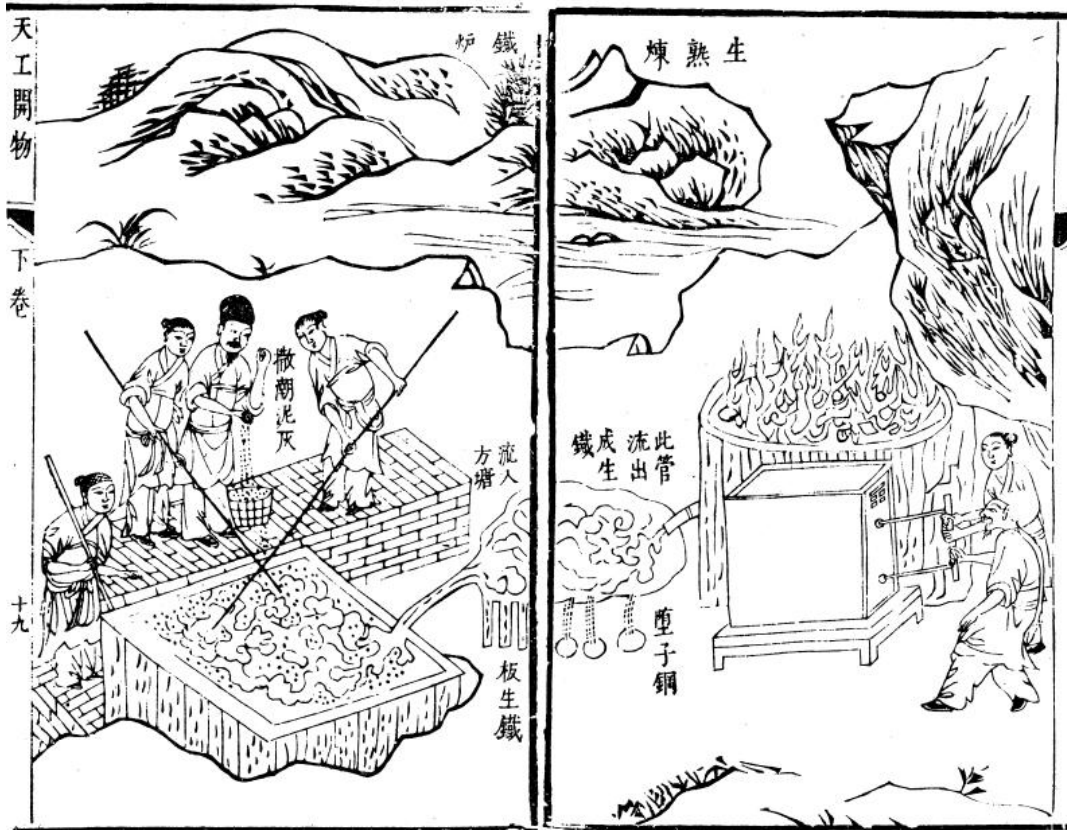
2.1.3. Širenje proizvodnje željeza

2.1.3.1. Drevna metalurgija željeza u Kini

Kinezi su u proizvodnji čelika slijedili svoj put. Razvijaju snažne mjebove za upuhivanje zraka u peć za taljenje rude. Na Zapadu je ubacivanje velikih količina zraka u peć otkriveno tek u 15. st. što je rezultiralo nastankom visoke peći. Kinezi, osim povećanja dimenzija peći bitno povećavaju količinu drvenog ugljena kao izvora topline, temperaturu i koncentraciju ugljikovog monoksida unutar peći. Time se pospješuje difuzija ugljika u željezo, čime se znatno snizila temperatura tališta šarže. Kod eutektičkog sastava (4,3 % ugljika) talište se snizuje na 1148 °C. Nove tehnološke mjere dovele su do toga da se rastaljeno željezo moglo lijevati kao bronca. Danas se takvo željezo, dobiveno lijevanjem izravno iz peći, naziva sirovim željezom.

Željezo koje ima visoki sadržaj ugljika poprilično je tvrdo, ali i krhko, toliko da je gotovo neupotrebljivo za izradu oruđa ili oružja. Iz tog razloga potrebna je njegova dodatna obrada u smislu otklanjanja viška ugljika. Postupak takve dodatne obrade otkrili su Kinezi. Postupak se sastojao od zagrijavanja odljevka od sirovog željeza u prisustvu zraka na temp. 800-900 °C. Kisik iz zraka reagira s dijelom ugljika koji difuzijom dolazi do površine, a nastali CO lako se odvaja. Postupak dobivanja sirovog, a zatim kovanog željeza, s prikazom visoke peći prikazan je na slici 3.

Kinezi su razvili još jedan metalurški postupak. Intenzivnim miješanjem taline željeza s visokim sadržajem ugljika pospješuje se reagiranje kisika iz zraka s ugljikom iz taline. U talini se udio ugljika morao smanjiti do mjere da nastane čelik (ispod 2,03 %C). Taj postupak omogućio je masovnu proizvodnju čelika, a u Engleskoj je otkriven tek krajem 18.st. [1]



Slika 3. Postupak dobivanja sirovog željeza, a zatim kovanog željeza, s prikazom visoke peći (u Kini, 1637.) [4]

2.1.3.2. Drevna metalurgija željeza u Indiji

Arheološka nalazišta u indijskoj saveznoj državi Uttar Pradesh pokazuju da se je željezo dobivalo iz željezne rude još negdje između 1800. i 1200. godine pr. Kr. Starogrčki povjesničar Herodot je prvi opisao korištenje željeza u Indiji. Kada je Aleksandar Veliki dobivao poklone od kralja Pora (današnji Pandžab), umjesto predmeta izrađenih od zlata i srebra odabrao je poklon od čelika, težak 15 kilograma.

Oko godine 400. sagrađen je u Delhiju željezni stup, visok 7 metara i težak više od 6 tona, koji i dan danas odolijeva koroziji iako je izložen nepovoljnim vremenskim uvjetima (monsunske kiše).

2.1.3.3. Drevna metalurgija željeza u arapskim zemljama

Indijski čelik bio je veoma cijenjen pa su ga i arapski trgovci počeli uvoziti i u Damasku proizvodili visoko kvalitetno oružje (damašćanski čelik). To je bila tehnika spajanja traka iz različitih vrsta željeznih materijala kovanjem, a u cilju dobivanja mačeva i noževa posebno dobrih svojstava. Kroz cijeli srednji vijek damašćanski čelik bio je najkvalitetniji materijal za oružje. Po kvaliteti izradbe poznati su i samurajski mačevi. [4]

2.1.3.4. Iz Male Azije u Europu

Proizvodnja željeza redukcijom u čvrstom stanju dobro je poznata u sjevernoistočnoj Turskoj od 1500. godine pr.Kr., a praksa se širi postupno prema zapadu, kroz razdoblje od tisuću godina s velikim brojem značajnih perioda.

Između 1400.-1200. pr.Kr. željezni alati i oružja koristili su Hetiti u Anatoliji, do juga Crnog mora. Oni su mnogo rjeđi nego brončani artefakti i postaju uobičajeni tek krajem tog razdoblja. Doba ugljikom ojačanog željeza tj. čelika, počinje oko 1200. godine pr.Kr. u armenskim planinama.

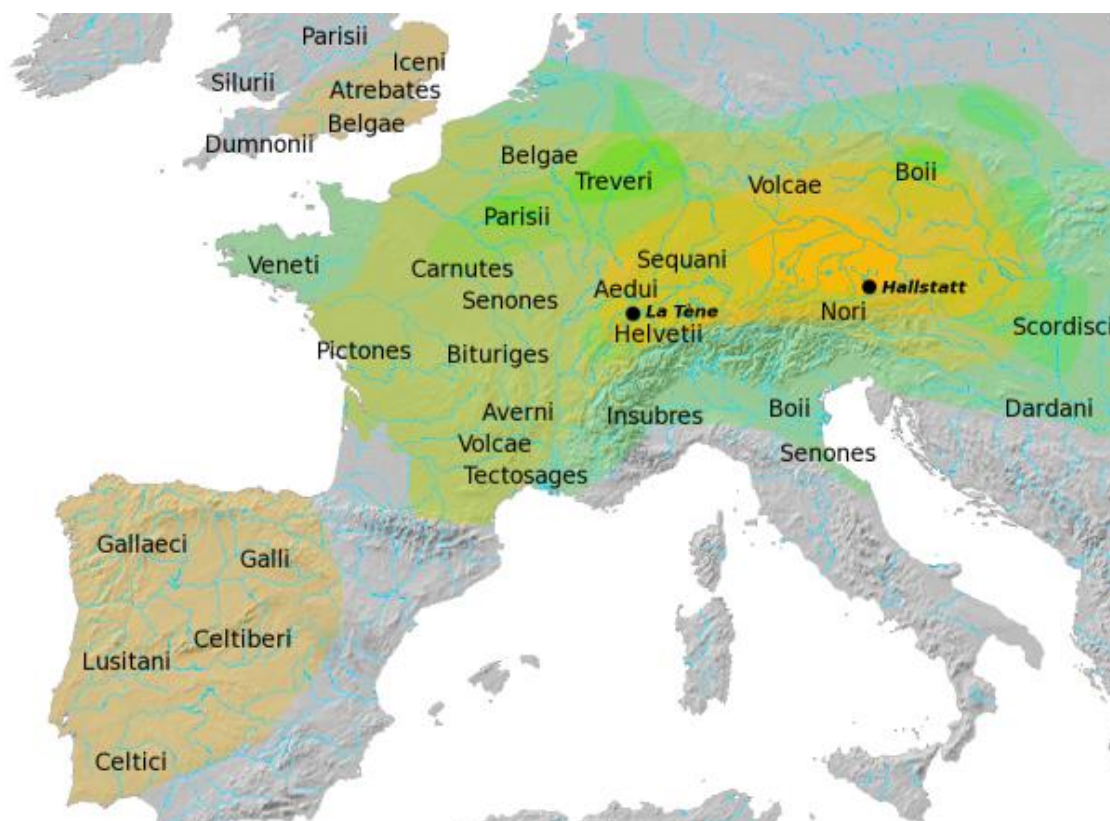
Oko 1100. godine pr.Kr. željezo se proizvodi iz velikih nalazišta ruda na Bliskom istoku i južnoj Europi, posebno u mikenskoj Grčkoj i Cipru, gdje je korišteno za proizvodnju različitih predmeta. Proizvodnja je postala široko rasprostranjena u toj regiji oko 900. godine pr.Kr.

Najvažniju ulogu u željeznom dobu u Europi imali su Kelti i njihova kultura: rana halštatsku kulturu (Hallstatt, Austrija 800.–450. pr. Kr.) koja je bila poznata po otvrdnuću čelika pougljičavanjem i kasnu željeznu latensku kulturu (La Tène, Švicarska), koja traje od 450. pr. Kr. do rimskih osvajanja. Keltska kultura, sa svojim znanjem proširila se na sjevernu Španjolsku i Irsku. Na slici 4. je prikazana mapa halštatske i latenske kulture. [1]

2.1.3.5. Drevna metalurgija željeza u Europi

Stari Grci su upoznali tehnologiju dobivanja željeza negdje oko 11. stoljeća pr. Kr. Homer u IX. knjizi *Odiseje* opisuje kaljenje čelika - mačeva, a i ostali izvori pokazuju da se o čeliku iskustveno mnogo znalo, ponajprije zbog njegove važnosti za oklope i mačeve.

U središnjoj Europi, željezno doba je podijeljeno u dvije faze u kojima dominiraju Kelti: rana željezna halštatska kultura (800. – 450.pr.Kr.) i kasna željezna latenska kultura (prema mjestu u Švicarskoj, La Tène) koja traje od 450. pr. Kr. do rimskih osvajanja. Do 6. st. pr.Kr. halštatska kultura se prostirala na oko 1000 km, od pokrajina Champagne - Ardenne na zapadu, kroz područje gornjeg toka rijeke Rajne do gornje dunavske oblasti, sve do bečke doline i donje dunavske oblasti na istoku; te od Majne, Češke i Malih Karpata na sjeveru do švicarskog platoa, Salzkammerguta i donje Stirije na jugu. Naziv je dobila prema najvećem nalazištu u mjestu Hallstattu na obali jezera u pokrajini Salzkammergut u Austriji, južno od Salzburga. Ova kultura se često smatra keltskom, te proto-ilirskom zapadnih Ilira. Stari Rimljani su proizvodili i do 84 750 tona željeza godišnje. Zbog brojnosti rimske vojske (oko 500 000 vojnika), za vrijeme Rimskog Carstva posebna pozornost posvećivala se izradbi čeličnog oružja. [4]



Slika 4. Mapa halštatske (žuto) i latenske kulture (zeleno) s imenima keltskih plemena [5]

Oko 600. pr.Kr. željezna metalurgija se proširila do Etruščana u središnjoj Italiji i do Katalonije u sjeveroistočnoj Španjolskoj. Etruščani i Katalonci su razvili tehnologiju neovisnu od one koju su koristili Kelti, vjerojatno zbog svojih poslovnih kontakata diljem Sredozemlja.

Između 500. i 300. pr.Kr. proizvodnja željeza proširila se diljem Europe. Keltska kultura, sa svojim znanjem proširila se na sjevernu Španjolsku i Irsku, gdje je izdržala i veliki napad Rimskog carstva.

Do kraja razdoblja latenske kulture, u prvom stoljeću pr.Kr., keltski kovači izumili su tehniku zavarivanja mekanog i kaljenog čelika. Na slici 5. prikazani su primjerci mačeva koji potječu iz latenske kulture. [4]



Slika 5. Mačevi iz vremena latenske kulture [6]

2.1.4. Čelik u novije doba

Povijest čelika u drugom tisućljeću p.Kr. usko je povezana s poboljšanjem tehnologije proizvodnje željeza i rudarske prakse. Nekoliko izuma doprinjelo je tom razvoju.

U 12. stoljeću izum hidrauličkog čekića uvelike je olakšao proizvodnju. Osim njega, značajnu ulogu imala su ognjišta koja su prethodila današnjim postupcima proizvodnje čelika.

Plitko ognjište je vrsta nekadašnje peći u kojoj se talila željezna ruda. Korištenjem drvenog ugljena koristili su se željezni (uglavnom hematit) u željezo, a konačni proizvod bio je *spužvasto željezo* (slika 6.) Tek nakon kovanja spužvasto željezo se moglo koristiti za dobivanje nekih proizvoda.

Plitko ognjište je imalo vrlo jednostavnu konstrukciju. Sastojalo se od gnijezda oslonjenog na jedan zid, kroz koji je prolazila mlaznica mijeha za raspirivanje vatre. Gnijezdo se ispunjavalo izmjenično slojevima željezne rude i drvenog ugljena. Drveni ugljen bi se zatim zapalio, a puhanjem zraka kroz mijeh postizala se viša temperatura. Iz drvenog ugljena nastajao je ugljikov monoksid, koji je vezao kisik iz željeznih oksida te se dobivalo *spužvasto željezo* i ugljikov dioksid. Pri tome je dobar dio željeza i dalje ostao vezan s kisikom (željezni oksidi), te zajedno s nečistoćama, kao tekuća troska, otjecao iz ognjišta. *Spužvasto željezo* se skupljalo na dnu ognjišta sve dok ga ne bi potpuno ispunilo. Nakon vađenja, kovanjem bi se istiskivali ostaci troske i nečistoća i dobivalo se tzv. *kovano željezo*. Omjer između težine željezne rude i drvenog ugljena u ovim pećima bio je otprilike 1 : 4. Ovim postupkom se dobivalo tek oko 12,5% željeza iz željezne rude, a težina spužvastog željeza po jednom ciklusu iznosila je do 70 kilograma. Ovakva plitka ognjišta su se održala u Štajerskoj i Šleziji sve do 18. stoljeća.



Slika 6. Plitko ognjište (lijevo) i spužvasto željezo izvađeno iz donjeg dijela plitkog ognjišta (desno)

Na području današnje koristila se posebna vrsta plitkog ognjišta, koje se zvalo **katalonsko ognjište**. Bilo je ukopano u tlu i sagrađeno u bakrenoj posudi eliptičnog oblika, koja je spriječavala da vlaga iz tla proдре u gnijezdo ognjišta. Na jednu polovicu ognjišta, uz mlaznicu mijeha za puhanje zraka, stavljao se drveni ugljen, a na drugu ognjišta smrvljena željezna ruda. Težinski odnos željezne rude i drvenog ugljena je bio 1 : 3,4. Iskorištavalo se oko 31% željeza sadržanog u rudi, a jedan postupak je davao oko 150 kilograma čelika. Katalonsko ognjište se upotrebljavalo i u Francuskoj, a na Pirinejima se održalo sve do 19. stoljeća.

Korzikansko ognjište se je sastojalo od okomitog zida s otvorom za mlaznicu mijeha i plitkog gnijezda od opeke. Služilo je i za pripremu rude prije taljenja. Na nižoj temperaturi željezna ruda se najprije ispržila i tako već djelomično reducirala, a zatim se talila pomoću drvenog ugljena od kestenovog drveta. U korzikanskom ognjištu trošilo se puno drvenog ugljena, a omjer željezne rude i drvenog ugljena je bio 1 : 8,8. Stupanj iskorištenja je bio dosta dobar, jer se iskorištavalo 38% željeza sadržanog u rudi. Ovaj tip ognjišta se koristio na Korzici sve do 19. stoljeća. [7]

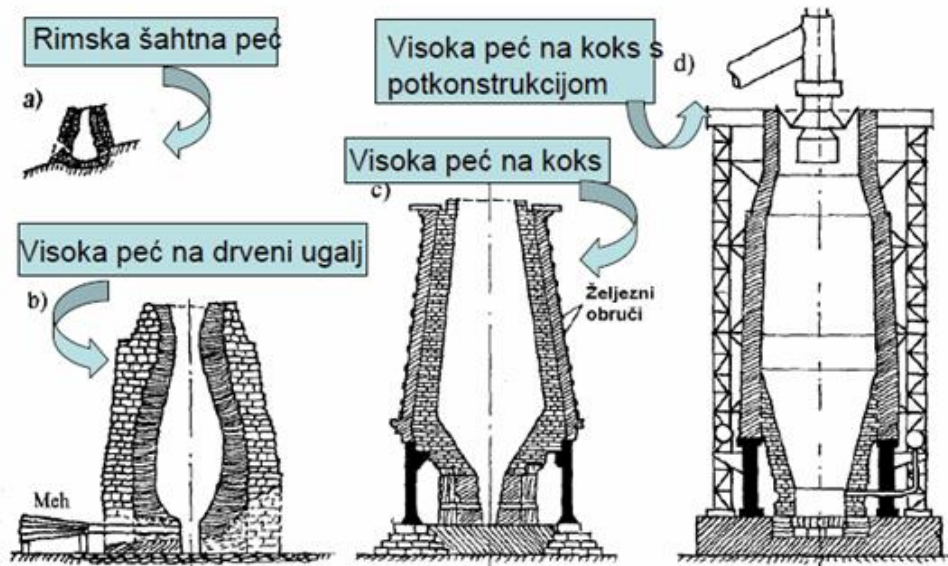
2.1.4.1. Metalurgija željeza u srednjem vijeku

U ranom srednjem vijeku metalurgija se razvijala relativno slabo. Nešto brži razvoj započinje u srednjoj Europi poslije 1100. godine. Prvi detaljni opis taljenja željeza dao je francuski nadbiskup Henry de Poitier 1371. godine. Sredinom 15. konstruirana je stoljeća prva je visoka peć u Europi. Godine 1450. Filarete, talijanski kipar i graditelj opisao je visoku peć u knjizi *Trattato d' Architettura*. Leonardo da Vinci dao je nacrt prve valjaonice za plastičnu preradu željeza koja nije ostvarena u praksi.

Kasniji srednji vijek, na polju metalurgije obilježavaju Vannoccio Biringuccio svojim djelom *Pirotechnia* (1540.), u kojem opisuje redukciju ruda, te poznati Georgius Agricola (Georg Pauer) djelom *De re Metallica* (1556.). Agricola, čovjek vrlo širokih interesa, jedan od najučenijih ljudi svojeg doba, opisao je vrlo slikovito i s mnogo detalja stanje tadašnje metalurgije. U kasnijim stoljećima dolazi do naglog širenja spoznaja na svim područjima ljudske djelatnosti, pa tako i na području metalurgije.

Procjenjuje se da je u 15. stoljeću u Europi proizvodnja željeza iznosila oko 60 000 tona, od toga 30 000 u Njemačkoj, 10 000 tona u Francuskoj itd. Glede velike uporabe i sječe šuma za dobivanje drvenog ugljena, postojala je mogućnost potpune sječe, pa je ona u Engleskoj zabranjena. Razvijen je postupak dobivanja koksa iz ugljena. Tako je već 1619. D. Dudley u Engleskoj izgradio prvu visoku peć za taljenje s posebno pripremljenim ugljenom, a 1735. je A. Darby patentirao koksiranje ugljena. Nedugo poslije James Watt pronalazi parni stroj što je imalo izuzetnu važnost. Do kraja 19. stoljeća parni stroj je bio praktično jedini pogonski stroj u svijetu. Godine 1815. Izrađene su prve željezničke tračnice. Prva željeznička pruga je napravljena 1819., a tračnica je izložena i na svjetskoj izložbi u Londonu 1824. Oblik tračnice nije se

praktično izmijenio do današnjih dana. Na slici 7. prikazani su različiti postupci dobivanja željeza.

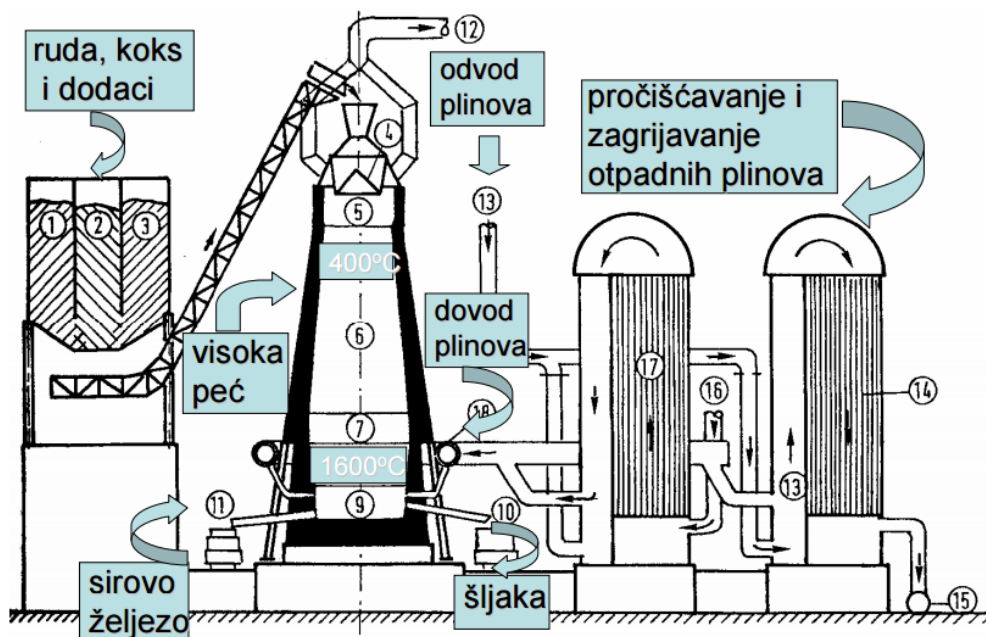


Slika 7. Postupci dobivanja željeza [8]

Postupak dobivanja željeza u visokoj peći dalje se usavršavao primjenom grijanog zraka, kisika itd. Sve više se uočavala potreba za dobivanjem čelika iz tekućeg željeza. Godine 1856. engleski inženjer Henry Bessemer predložio je novi način izradbe čelika konvertorima (Bessemerov postupak), a postupak je usavršio Sidney Gilchrist Thomas 1878. Francuski metalurg Pierre-Emile Martin 1864. i njemački Carl Wilhelm Siemens izradili prvu peć za taljenje i dobivanje čelika. Premda je taj process bio sporiji i manje ekonomičan u usporedbi s konvertorskim postupkom dobivanja čelika, u prvoj polovici 20. stoljeća oko 80 % sveukupne proizvodnje čelika u svijetu bilo je iz Siemens-Martinovih peći. [3]

2.1.4.2. Današnja proizvodnja željeza

Danas se željezo uglavnom proizvodi taljenjem i redukcijom željezne rude u visokim pećima (slika 8). Da bi se postigla dovoljno visoka temperatura, kroz mlaznice (puhalice) pri dnu visoke peći upuhuju se obilate količine predgrijanog zraka. Kao gorivo i redukcijsko sredstvo služi koks, a kao taljivo vapnenac. U zemljama koje raspolažu dovoljnim količinama električne energije, sirovo željezo proizvodi se taljenjem željezne rude u tzv. elektroredukcijskim pećima.



Slika 8. Shematski prikaz visoke peći [8]

Od željeznih ruda najčešće se koriste:

- a) Oksidne rude željeza se na osnovu kemijskog sastava dijele na: magnetitne, hematitne i limonitne

Magnetit – Fe_3O_4 , dobio je naziv po svojim magnetskim karakteristikama. U pravilu sadržava veliki postotak željeza, 50 – 60% željeza, a čisti mineral 72.36%. Vrlo je kompaktan i teško se reducira u visokoj peći.

Hematit – Fe_2O_3 , dobio je naziv jer je ruda u nekim slučajevima crvena kao krv. Sadrži 50 – 60% željeza i vrlo je čista. Hematit je osnovna ruda za dobivanje željeza.

Limonit – sadrži do 50% željeza. Porožan je i lako se reducira u visokoj peći, ali često sadrži štetne primjese: fosfor, sumpor i arsen u većim količinama.

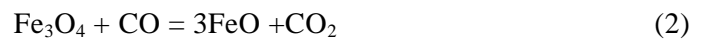
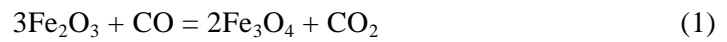
- b) Karbonatne rude – sadrže željezo u obliku karbonata – minerali siderita FeCO_3 , koji sadržava maksimalno 48.2% željeza. Rijetko se nalazi u prirodi u čistom stanju, pa ruda sadrži 27 – 42% željeza.
- c) Silikatne rude – obično su u obliku minerala šamozita. Ove rude sadrže 27 – 38% željeza, ali često i veće količine fosfora. Teško se reduciraju i moraju prethodno biti dobro pripremljene.
- d) Sulfidi željeza ne mogu se direktno koristiti za proizvodnju čelika, već samo nakon izdvajanja sumpora. Pirit, FeS_2 je polazna sirovina za dobivanje sumpordioksida koji se koristi u procesu dobivanja sumporne kiseline. Poslije oksidacijskog prženja pirita ostatak može poslužiti kao polazna sirovina za dobivanje željeza.

Obzirom na sadržaj željeza u rudi razlikujemo:

- siromašne rude željeza, koje sadrže manje od 30%,
- srednje bogate, sadrže 30 – 45% i
- bogate rude željeza, sadrže više od 45% željeza.

Međutim, za ocjenu vrijednosti ruda željeza nije dovoljno znati samo sadržaj željeza već isto tako treba znati: kolika je potrošnja koksa, koji su minerali jalovine, teškoće pri redukciji i topljenju, sadržaj štetnih primjesa. Od rude se zahtijeva da bude ujednačenog kvaliteta, da su niski troškovi rudarske eksploatacije.

Prvi stupanj u dobivanju željeza iz ruda je redukcija oksida pomoću C ili CO na visokim temperaturama. Pri tome se odvijaju slijedeće reakcije:



Obzirom na sadržaj željeza u rudi razlikujemo:

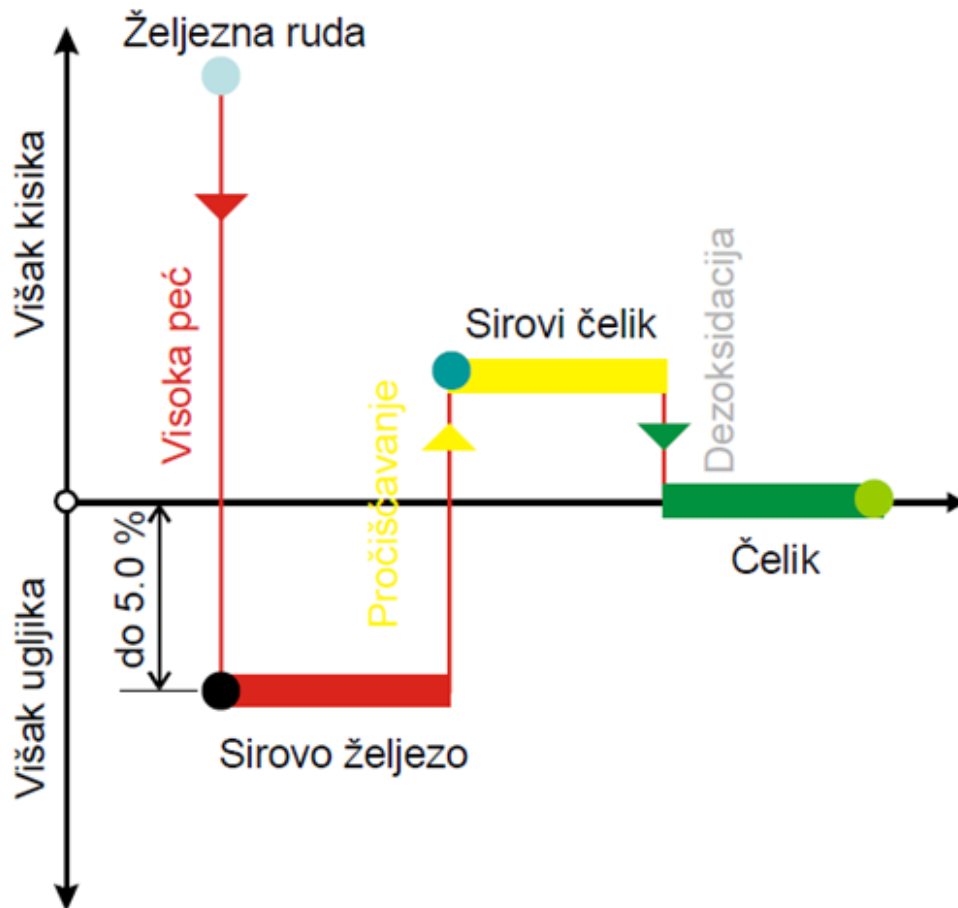
- siromašne rude željeza , koje sadrže manje od 30%,
- srednje bogate, sadrže 30 – 45% i
- bogate rude željeza, sadrže više od 45% željeza.

Međutim, za ocjenu vrijednosti ruda željeza nije dovoljno znati samo sadržaj željeza već isto tako treba znati: kolika je potrošnja koksa, koji su minerali jalovine, teškoće pri redukciji i topljenju, sadržaj štetnih primjesa, zatim, od rude se zahtijeva da bude ujednačenog kvaliteta, da su niski troškovi rudarske eksploatacije.

Iz sirovog željeza čelik se dobiva na više načina. Jedan od načina je da se u konverter napunjen talinom sirovog željeza pokretnom mlaznicom odozgo upuhuje kisik pod tlakom. Osim što izaziva burne egzotermne reakcije, kisik potpomaže izgaranje ugljika iz taline. Smanjenjem sadržaja ugljika nastaje čelik. Drugi je način da se sadržaj ugljika u željezu smanji u Siemens-Martinovim ognjišnim pećima, u kojima

Najkvalitetniji čelici proizvode se u elektrolučnim i elektroindukcijskim pećima, gdje se kao izvor topline koristi električna energija. Kontroliranim dovođenjem kisika potrebnog za oksidaciju ugljika, dodavanjem raznih legirajućih elemenata i ostalih potrebnih dodataka, te regulacijom temperature, može se dobiti čelik točno željenog sastava. [9]

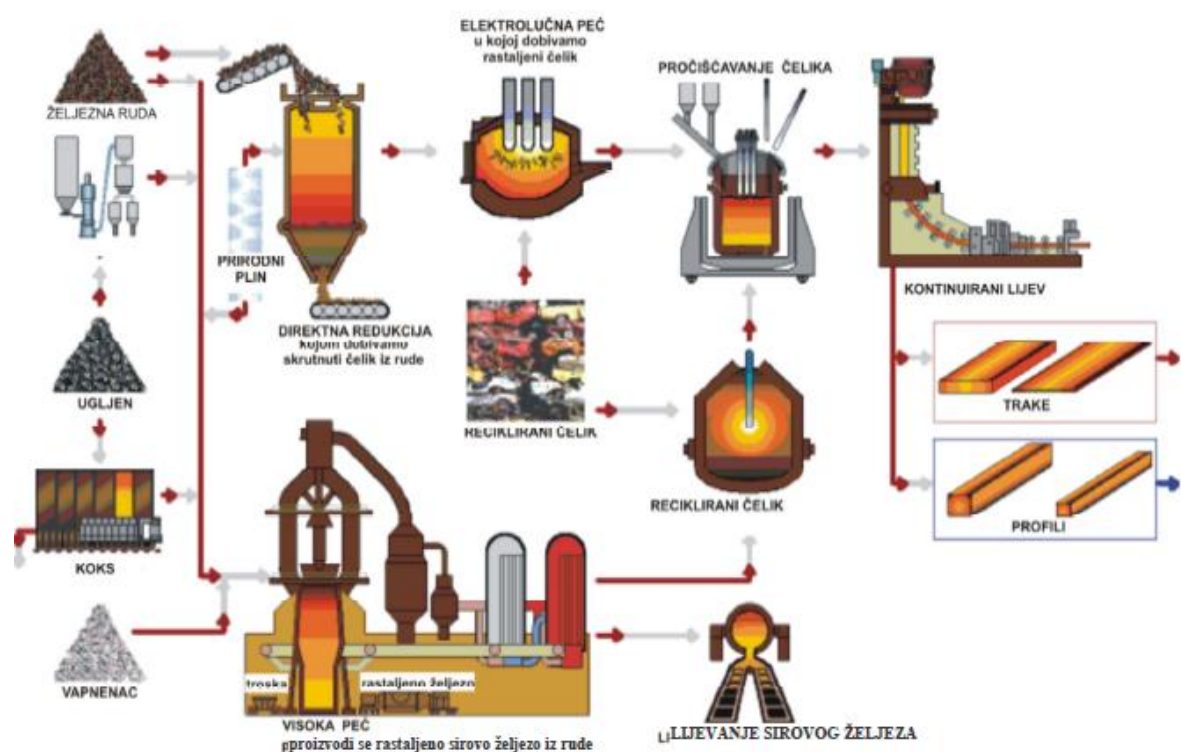
Na slici 9. Prikazan je proces dobivanja čelika.



Slika 9. Proces dobivanja čelika [8]

Temperatura u visokim pećima je oko 1150°C , gdje se željezna ruda reducira na sirovo željezo s približno eutektičkom koncentracijom od oko 4%. Talina sirovog željeza ulijeva se u peći za dobivanje čelika, a u nekim procesima se koristi otpadni, stari čelik u određenoj količini. Propuhivanje taline kisikom koristi se kako bi se smanjio sadržaj ugljika, zatim izgaraju silicij i mangan, koji tvore trosku koja isplivava na površinu. Na kraju oksidira željezo, a prije nego izgori sav ugljik se prekida propuhivanje. Temperatura taline, zbog izgaranja ugljika raste od eutektičke do 1500°C . Ovisno o trajanju propuhivanja, sadržaj ugljika pada s oko 4% na ispod 2%. Prije su se koristili Bessmerov i Siemens-Martinov postupak, a sada se uglavnom koriste elektrolyučne peći, zbog čišće atmosfere koja osigurava kvalitetniji čelik. Talina se zagrijava električnim lukom između elektroda u poklopcu peći. Kisik se upuhuje kroz cijev koja se hladi vodom. Na površini taline se izdvaja troska s nečistoćama, a čisti čelik se ulijeva u

posude, iz kojih se pretače u kalupe gdje se skrućuje u odgovarajuće oblike za daljnju preradu. U novim čeličanicama štedi se na izravnom oblikovanju poluproizvoda lijevanjem kroz hladenu kokilu odgovarajućeg oblika – kontinuirani ljev. Nakon lijevanja limovi se valjaju na konačnu mjeru kako bi se usitnilo zrno i poboljšala mehanička svojstva. Tako se izbjegavaju skupi procesi lijevanja čelika u ingote i brame, grijanje odlijevaka i valjanje, sa svim nedostacima koje nosi skrućivanje masivnih komada. Shematski prikaz proizvodnje željeza prikazan je na slici 10. [9]



Slika 10. Shematski prikaz proizvodnje čelika od rudače željeza do lijevanja sirovog željeza [9]

Prilikom propuhivanja taline nastaje i manja količina željeznog oksida, koja je jednoliko raspodijeljena u metalu. Kasnijom preradom koja uključuje taljenje (zavarivanjem) dolazi do redukcije Fe-oksida ugljikom izdvojenim iz Fe_3C . Ova reakcija razvija plinove CO i CO_2 i pjenu metal, pa se ovakav čelik naziva nesmireni čelik.

Dodavanjem silicija u talinu željezo manje oksidira, pa se ovakav čelik naziva polusmireni. Prepoznaje se po malo većem sadržaju silicija.

Ako se sasvim želi izbjeći željezne okside u čeliku, u talinu se ubacuje aluminij. Aluminij ima znatno veći afinitet prema kisiku od željeza i tako ga štiti od oksidacije. Ovakav čelik, koji u kemijskom sastavu ima malu količinu aluminija, naziva se specijalno smireni čelik. Većina kvalitetnijih konstrukcijskih čelika su smireni.

Znatan utjecaj na svojstva čelika, a posebno na otpornost prema lomu i koroziji, imaju brojne primjese, koje se često namjerno dodaju u vrlo malim količinama. Proces je potrebno pažljivo voditi jer se radi o vrlo uskim tolerancijama sadržaja pojedinih elemenata.

Visokokvalitetni čelici se dobivaju u manjim količinama elektro pretaljivanjem pod troškom, prelijevanjem pod zaštitom argona ili u vakuumu. Kod vakuumske pretaljanja dobiva se metal s vrlo niskim sadržajem plinova. U vakuumu dolazi do otplinjavanja rastaljenog metala. [10]

2.2. Izrada mačeva kroz povijest

2.2.1. Mitski predmet

Povijest metalurgije može se iščitati iz evolucije mnogih različitih objekata koji se obično pronalaze pri arheološkim istraživanjima. Vrlo često se pronalaze predmeti koji su se koristili kao oružje. U najstarija vremena (kao i danas), najnovija tehnološka otkrića korištena su prije svega pri izradi oružja. Noževi i mačevi različitih vrsta bili su korišteni kao borbeno oružje više od tri tisućljeća. Osim toga, mač je često bio statusni simbol i simbol društvenog položaja te dragocjen i luksuzan objekt. Zbog te simboličke uloge, mnogi bogato ukrašeni mačevi bili su konzervirani i čuvani kao obiteljske dragocjenosti, svete relikvije ili zakopani zajedno sa svojim ratnim vlasnikom.

Najbolji kovači mačeva smatrani su vrhunskim stručnjacima i bili su visoko poštovani u svim drevnim civilizacijama. To je bilo jasno vidljivo iz grobova iskopanih u halštatskom i latenskom razdoblju. Čin kovanja mača otišao je dalje od obrtništva, jer mač je bio mitski i sveti predmet. Kovači su povezivani s mitskim Vulkanom, koji je kovao munje bogovima i s mnogim poznatim legendama vezanim uz magične mačeve, uključujući Durandal u Pjesmi o Rolandu i Excaliburu iz priče o kralju Arturu i vitezovima Okruglog stola. Legenda o Wielandu, koja je inspirirala Wagnerovu operu, poznata je od 6. stoljeća, ali vjerojatno se prenosi iz mnogo ranijih vremena. Mitski aspekt mačeva često se vidi u posebnim natpisima i ukrasima, te u obredima koji su pratili proizvodnju. Postojalo je vjerovanje da kovač i njegova okolina prenose mističnu silu oružju tijekom kovanja.

U muslimanskim zemljama, religijski aspekt pri izradi mačeva jasno je izražen dekorativnim umetcima na oštrici, koji sadrže stihove i ulomke iz Kurana. U katoličkim zemljama, u srednjem vijeku, mačevi su bili blagoslivljeni tijekom ceremonije proglašavanja viteza. U Japanu su samurajski mačevi bili ukrašenim budističkim ili Shinto natpisima, a bili su simbol časti i neka vrsta talismana.

Dizajn mača uvelike varira, ovisno o dobu i civilizaciji, te o tadašnjim znanjima i borbenim tehnikama. Iako je na tu temu dostupna mnoga literatura, i dalje je nepoznato gdje i kada je započela proizvodnja najstarijih mačeva.

2.2.2. Keltska tradicija proizvodnje mačeva

U 6. stoljeću pr.Kr. keltska plemena su nastanjivala regiju srednje Europe između Rajne i Dunava. Bili su izuzetno ratoborni i dobro naoružani. Širenjem keltske države i civilizacije širilo se i umjeće proizvodnje mačeva. Teško je utvrditi da li je napredak u proizvodnji mačeva nastao zbog genijalnosti keltskih kovača ili je to bio rezultat ratova, invazija i komercijalne razmjene. Na slici 11. prikazan je kratki keltski mač iz latenskog razdoblja čija je duljina 37 cm, širina 9,6 cm i maksimalna debljina 1,6 cm.



Slika 11. Kratki keltski mač iz latenskog razdoblja

Zadnji keltski mačevi imaju jezgru od mekog čelika, a rub oštrice je pougljičen i termomehanički obrađen. Zahvaljujući tome posjeduju optimalnu kombinaciju čvrstoće, tvrdoće i žilavosti. U odnosu na starije mačeve imali su dulju i tanju oštricu umjerene čvrstoće.

Većina oštrica keltskih mačeva ima feritno-perlitnu mikrostrukturu s mikrotvrdoćom do 250 HV. Tvrđi konstituenti, martenzit i bainit rijetko su zabilježeni, čak i kod najvišeg postotka ugljika. Veličina zrna dosta varira.

I mnogi drugi keltskih čelični artefakati koji su nastali u halštatskom razdoblju i razdoblju Rimskog carstva imaju najčešće feritno-perlitnu mikrostrukturu s tvrdoćom između 100 i 200 HV. Iako se pri izradi mačeva koristilo gašenje, martenzit se formirao samo na uskom pojasu uz rub oštrice. Tu je sadržaj ugljika bio najviši, debljina je bila

najmanja i hlađenje je bilo nadkritično, što je omogućavalo transformaciju austenita u martenzit. Nažalost, ta zona je uglavnom nagrižena korozijom pa se ne nalazi na artefaktima. Što se kemijskog sastava tiče, u čeliku je bilo malo legirajućih elemenata pa je i to utjecalo da se perlitna transformacija ubrza, a martenzit se formira samo pri vrlo brzom hlađenju.

Kroz nekoliko stoljeća za izradu mačeva koristili su se i bronca i željezo. Rimljani, koji su osvojili područje Španjolske s nalazištima bakrene rude, koristili su brončane mačeve. Oni nisu uvidjeli prednost željeznih, sve do Punskih ratova protiv Kartažana u 3. i 2. stoljeću pr.Kr.

2.2.3. Mačevi iz doba Merovinga i Karolinga

Mačevi s damašćanskom strukturom nađeni su u Europi, od Balkana do Skandinavije. Mačevi iz 2. i 3. stoljeća nađeni su zakopani u danskim močvarama, u uvjetima u kojima su bili zaštićeni od korozije. Tehnika izrade ovih mačeva pretvorila se u pravu umjetnost, koja je kulminirala u 8. i 10. stoljeću, tijekom vladavine Merovinga i Karolinga.

Karolinzi su bili poznata franačka plemićka obitelj koja se nakon Merovinga popela na franačko prijestolje i uspostavila dinastiju, koja je tri stoljeća vladala brojnim europskim državama.

Na slici 12. prikazana je karta karolinškog kraljevstva 843. godine.



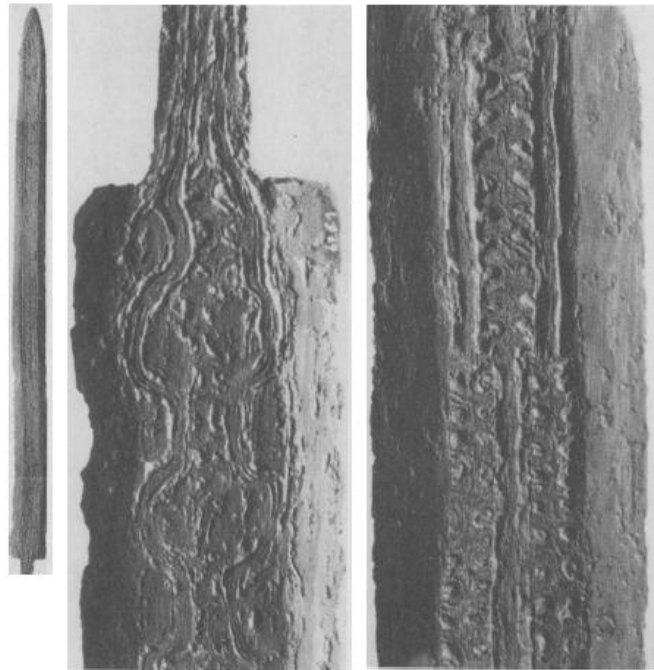
Slika 12. Karta karolinškog kraljevstva [11]

Brojni mačevi nađeni su u Skandinaviji, ali njihovo porijeklo nije sigurno. Poznato je da su važni proizvodni centri izrade mačeva bili u dolini rijeke Rajne. Otkriveni su tekstovi koji govore da su Vikinzi dolazili u posjed mačeva trgovinom, krijumčarenjem ili pljačkanjem. Dokazi o trgovini oružjem potječu od franačkog kralja Karlomana koji je u svoje vrijeme izdao naredbu kojom se zabranjuje trgovina oružjem po cijenu života. U arapskim zemljama nađeni su zapisi o zaplijenjenom europskom oružju koje je bilo vrlo cijenjeno. Karolinški tip mačeva prestao su proizvoditi krajem 10. st. Pretpostavlja se da je razlog tome usvajanje nove tehnologije izrade damašćanskih mačeva s tzv. *valovitom* strukturom.

Merovinški i skandinavski mačevi koji datiraju od 5. do 10. stoljeća najčešće imaju ravnu dvostranu oštricu. U nekim slučajevima u izradi mača kombiniraju se dva materijala čime se mogu dobiti zanimljivi ukrasi na maču. Mačevi nađeni na sjeveru Francuske i u Njemačkoj, klasificirani su u 17 vrsta, ovisno o rasporedu i oznakama uzorka *valova*. Različiti uzorci vjerojatno odgovaraju različitim kovačima i razdobljima, obzirom da je isti proces bio korišten stotinama godina. Bio je potreban visoki stupanj

vještine kako bi se dobili skladni uzorci. Kovanje je moralo biti provedeno brzo i efikasno jer bi produljeno grijanje homogeniziralo slojeve i onemogućilo izradu uzoraka.

Valoviti uzorak na merovinškom maču vidi se na slici 13.



Slika 13. Valoviti uzorak na merovinškom maču

Prisutnost fosfora u željeznoj rudi odigrala je važnu ulogu u izradi mačeva. Maseni udio fosfora od 0,1 do 0,3% olakšava ukivanje kaljenih površinskih slojeva s dovoljno visokom sadržajem ugljika. Nažalost, visoki stupanj korozije na artefaktima onemogućuju preciznu analizu. Fosfor, kao i dušik, doprinosi čvrstoći ferita, ali istodobno smanjuje duktilnost. Ovaj problem mogao se riješiti kompozitnom strukturom gdje je duktilnost osigurana slojevima relativno čistog željeza. Prisutnost fosfora mogla je spriječiti difuziju ugljika između različitih slojeva tijekom složenog postupka kovanja. [1]

U tablici 1. vide se rasponi masenih udjela pojedinih elemenata u različitim slojevima merovinških mačeva.

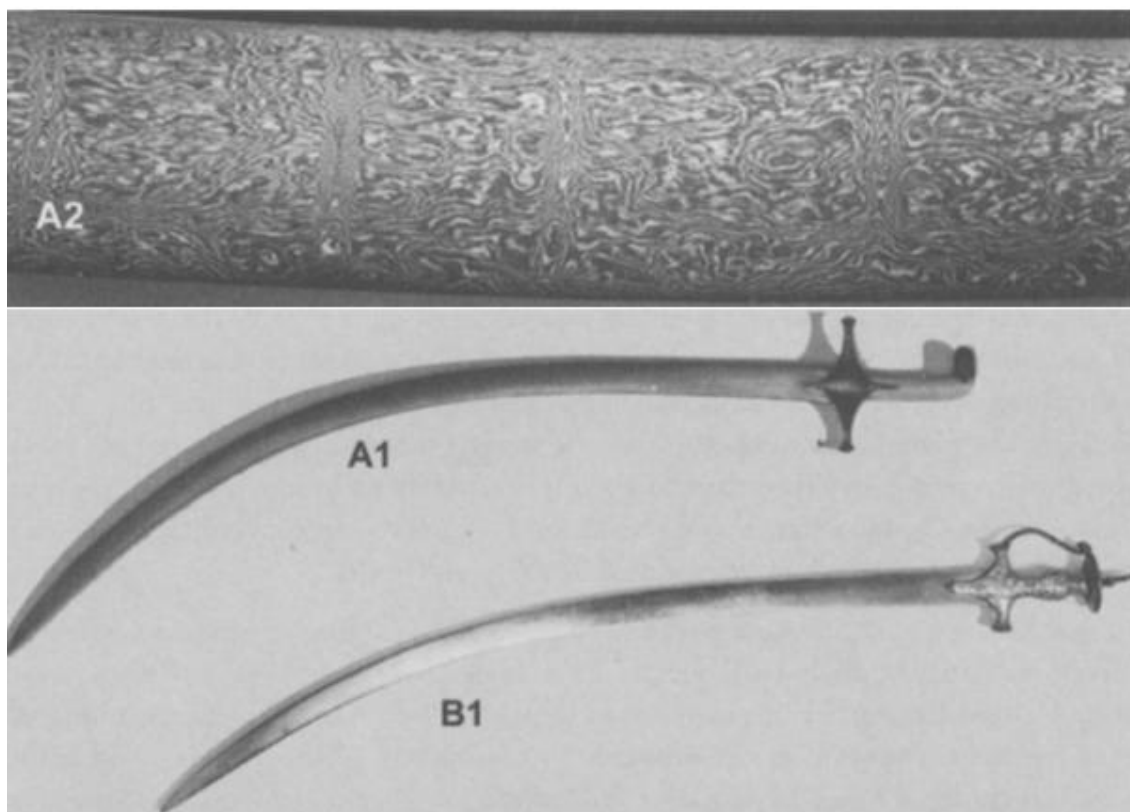
Tablica 1. Maseni udjeli elemenata u različitim slojevima merovinških mačeva [1]

Element	C	Mn	S	P	N
Maseni udjeli, %	0,008-0,15	0-0,05	0,016-0,03	0,14-0,35	0,004-0,01

2.2.4. Damašćanski mačevi izrađeni iz *wootz* čelika

Za vrijeme križarskih ratova do Europe su stizale vijesti o iznimno kvalitetnim mačevima iz Damaska ili *damašćanskim mačevima* ("Damascus blade"). Postoje mnogi mitovi i priče vezane za te mačeve. Jednu takvu priču napisao je Walter Scott u knjizi "Talisman" gdje opisuje scenu iz 1192. g. kada su se sreli kralj Richard Lavljeg Srca i Saladin Saracenski s ciljem da okončaju treći križarski rat: "...Richard je nosio tipičan engleski široki mač, dok je Saladin imao zakrivljenu orijentalnu sablju, uske oštrice, koja se nije sjajila kao obični mačevi već je bila zagasito plave boje i ukrašena s bezbroj zakrivljenih linija...".

Na slici 14. prikazane su iranske samshir sablje iz 18. stoljeća.



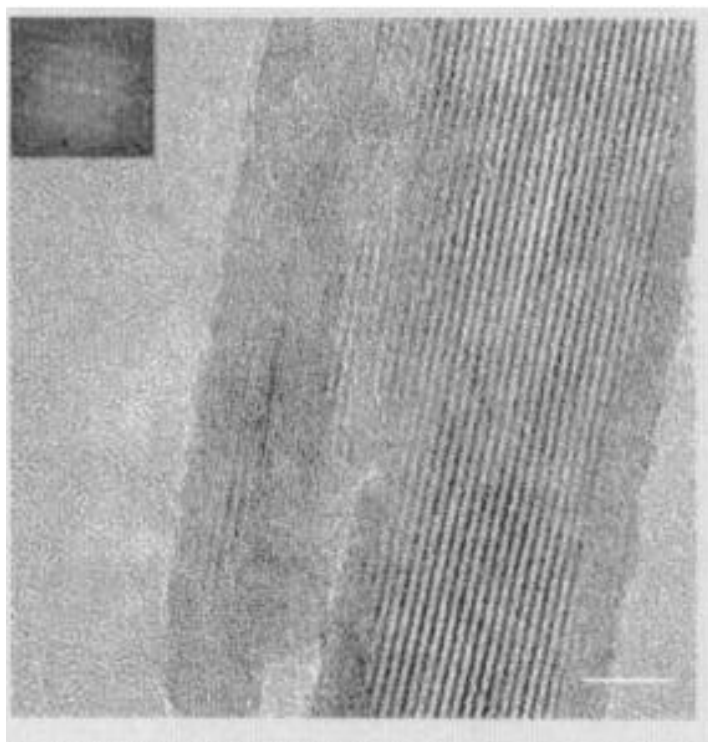
Slika 14. Iranske *shamshir* sablje iz 18. stoljeća od *wootz* čelika (A1 i B1) s karakterističnim uzorkom na oštrici (A2) [1]

Proizvodnja ovih mačeva najvjerojatnije počinje oko 500 g. pr.Kr. Mačevi su se proizvodili iz posebne vrste željeza, koji se nabavljao iz Indije i zvao se *wootz*. Masovna proizvodnja damašćanskih mačeva prestala je u 14. stoljeću kada je Damask osvojen i devastiran. Navodno su osvajači pokupili sve mačeve i povelili sa sobom preživjele kovače, koji nisu mogli nastaviti proizvodnju uslijed nedostatka *wootz*-a.

Istraživač i sakupljač umjetnina Henri Moser uspio je sakupiti oko 2000 bodeža i sablji (na slici 15. prikazan je bodež) te je iz te zbirke već 1924. g. izdvojio dva bodeža i 4 sablje za znanstvena istraživanja, koja su se nastavila i početkom 21. stoljeća, jer nije bilo zadovoljavajućih znanstvenih objašnjenja. Tek primjenom transmisivne elektronske mikroskopije, pomoću koje su u mikrostrukturi mačeva uočene ugljične nanocjevčice (slika 16.) i nanovlakna cementita moglo se donekle proniknuti u tajne mačeva iz Damaska.



Slika 15. Bodež izrađen od wootz čelika



Slika 16. Ugljične nanocjevčice

Rezultati istraživanja su sljedeći: mačevi su se kovali direktno iz malih briketa čelika, kasnije zvanog *wootz*, koji se proizvodio u Indiji iz tamošnje željezne rude. U njoj su

osim relativno velikog postotka ugljika (do 1.5%) bili sadržani elementi vanadij, krom, kobalt, nikal, molibden, niobij, sumpor. Smatra se da su vanadij i molibden bili odlučujući elementi za stvaranje cementitnih nanovlakna koja su bila ovijena ugljikovim nanocjevčicama, što je davalo izuzetnu čvrstoću mačevima. Kovači iz tadašnjeg Damaska su očito znali kako kombinirati toplinsku obradu i kovanje da se dobije ova specifična mikrostruktura s izvanrednim svojstvima. Na osnovi kemijske analize i analize mikrostrukture uspjelo se sredinom osamdesetih godina prošlog stoljeća ponovo iskovati "mač iz Damaska", te je praktički slučajno uočeno da je vanadij odlučujuća primjesa za proizvodnju čelika sličnom *wootz* čeliku.

Na osnovi iznesenog jasno je zašto je proizvodnja "mačeva iz Damaska" odjednom nestala krajem osamnaestog stoljeća, iako se smatra da su europski kovači znali za recept, ali nisu mogli proizvesti dovoljno kvalitetne mačeve. Recept proizvodnje se prenosio generacijama unutar pojedinih obitelji kovača, koji nisu bili svjesni da je osnova recepta posjedovanje indijskog *wootz* čelika u kojem su male količine vanadija i visoki postotak ugljika bili od primarne važnosti. U Indiji su se tijekom stoljeća nalazišta željezne rude s pravim sastojcima iscrpila, čelik se počeo nabavljati iz drugih izvora i recept proizvodnje odjednom više nije bio dobar. Nakon što su umrli zadnji kovači koji su znali recept, nove generacije kovača, ako su i naišli na dobar čelik, to im nije pomoglo jer je recept bio zaboravljen.

U tablici 2. je prikazan raspon elemenata nađenih u damašćanskim mačevima iskovanih od *wootz* čelika. [12]

Tablica 2. Maseni udjeli elemenata u *wootz* čeliku [1]

	C	Mn	Si	S	P	Cu	Cr	Ni
min	1,34	0,005	0,005	0,007	0,05	0,04	u	0,008
max	1,87	0,14	0,11	0,038	0,206	0,06	tragovima	0,016

2.2.5. Azijski mačevi

2.2.5.1. Kineski mačevi

Najstariji željezni predmet koji nije meteoritskog porijekla, nađen u Kini, je kratki mač iz 8. stoljeća pr.Kr. Kasnije nađeni arheološki artefakti, iz 6. i 5. stoljeća pr.Kr. bili su više dekorirani i s više detalja. Kao i drugi željezni predmeti koji su nastali u počecima proizvodnje željeza, imali su nizak udio ugljika i nastali su redukcijom rude. Na kasnije proizvedenim mačevima, iz 2. i 1. stoljeća pr.Kr., nađeni su ukrasi od zlata, zapisi o vremenu nastanka mača i različite posvete. Metalografskom analizom otkriveno je više slojeva čelika na maču. Iz toga se jasno vidi da je proces bio detaljno planiran, s ciljem poboljšanja kvalitete metala, što im je bilo važnije od detalja i struktura na uzorku.

2.2.5.2. Japanski mačevi

Japanski i damašćanski mačevi su svjetski poznati zbog povijesnog i tehničkog značaja. Povijest japanskih mačeva dulja je od tisućljeća. Mačevi su poznati po iznimnoj oštrici i specifičnom izgledu. U proizvodnji japanskih mačeva ključnu ulogu ima poseban čelik naziva *tamagahane* i postupak kojim se dobivao – *tatara*.

Najstariji mačevi otkriveni u Japanu datiraju iz 4. i 5. stoljeća i bili su vjerojatno uvezeni iz Kine preko Koreje. Tijekom razdoblja Heian (794-1185 g.), koje je bilo "zlatno doba" japanske kulture, u gradu Kyotu, započinje tradicionalna tehnika izrade mačeva. Oštrica ima duktilnu, niskougljičnu jezgru i vanjski rub koji je bogat ugljikom, uključujući rubove i naličje mača.

Umijeće proizvodnje mačeva i bodeža dostiglo je vrhunac u 16. i 17. stoljeću. Još i danas postoji ta metoda izrade mačeva, nakon što je opstala unatoč zabrani proizvodnje oružja tijekom 2. svjetskog rata, kada je proizvodnja i posjedovanje oružja bilo zabranjeno, a kovači su se počeli baviti drugim poslovima.

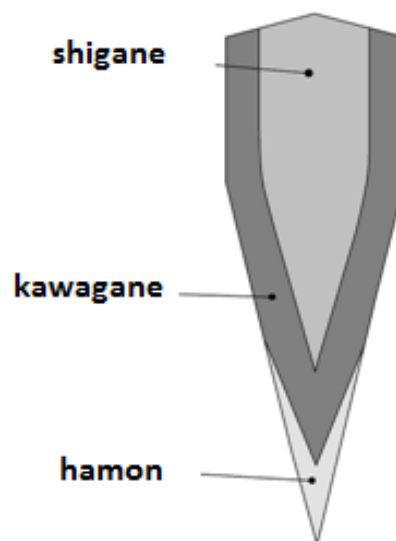
Tradicionalni materijal koji se koristio bio je *tamahagane*. To je bio čelik s 1,2 – 1,7%C dobivenim pougljičavanjem mekog željeza. Više je puta grijan i kovan, nakon čega je slijedilo gašenje i poliranje.

Struktura jezge, koja se nazivala *shingane* je dobivena velikim brojem ponavljanja procesa kovanja u slojevima, koji vodi do uniformnog postotka ugljika od 0,2%, čime se osigurava tražena duktilnost.

Vanjska ovojnica, koja se nazivala *kawagane* ima viši postotak ugljika. Broj ponavljanja kovanja u slojevima je manji i gubitak ugljika je manji, s konačnim udjelom od 0,5%.

Na japanskim mačevima martenzitna struktura na samoj oštrici nazivala se *hamon*, a zahtjevala je posebne tretmane. Prije austenitizacije i gašenja površina mačeva oblagana je glinom različite debljine. Na oštricu mača glina nije stavljana. Brzina hlađenja u području oštrice bila je dovoljna da se dobije martenzitna transformacija.

Na slici 17. Prikazana je poprečni presjek japanskog mača s naznačenim mikrostrukturnim područjima.



Slika 17. Struktura japanskog mača

2.2.5.3. Tatara postupak dobivanja čelika

Od 12. do 14. stoljeća čelik se talio u glinenim posudama koje su bile oko 1 m visoke, 3,7 m dugačke i 1,2 m široke, a postupak je bio poznat pod nazivom *tatara*. Žeravica se pripremala s ugljenom od drveta bora koje je dostizalo temperaturu od 250 °C, nakon čega se dodavalo željezo (željezni pijesak) poznato kao *satetsu*. Postupak dodavanja željeza i ugljena ponavljao se u iduća 72 sata.

Kisik se dovodio kroz prolaze u glinenoj posudi, gdje je reagirajući s ugljikom stvarao CO. Željezni oksid iz željezne rude nalazio se na vrhu posude. Ugljični monoksid je reagirao sa željeznim oksidom i uzimajući kisik iz željeznog oksida, nastajao je ugljični dioksid. Tada se željezo vezalo i tvorilo sirovo željezo. Na željezo se vezao i ugljik. U slučaju da nije bilo dovoljno ugljika, ostalo bi sirovo željezo koje nije moglo otvrdnuti. Ako je željezo preuzelo previše ugljika, dobila bi se Fe-C legura podeutektičkog ili nadeutektičkog sastava.

Cijeli postupak, od izrade posuda do proizvodnje čelika iz željeza, trajao je tjedan dana. Kada je postupak završen, *tatara* je morala biti uništena kako bi se izvadio čelik, poznat pod nazivom *kera*. Ukupna iskoristivost po postupku bila je 1:10, produkt se nazivao *kera*, iz čega se u omjeru 1:3 dobivao *tamahagane* koji je služio za izradu mača (slika 26).



Slika 18. Tamahagane – željezo [13]

Kera se razdvaja po udjelu ugljika. Čelik s najmanjim postotkom ugljika zvao se *hocho-tetsu*, a koristio se za *shingane* (jezgru) mača. Čelik s većim udjelom ugljika (*tamahagane*) kalio se i do 16 puta. To je rezultiralo čelikom bez uključaka, s jednoličnim sadržajem ugljika u rubnom dijelu i izvrsnom kombinacijom tvrdoće (oštrica) i žilavosti (jezgra).

Mač s jednim rubom ima prednost da ostatak mača služi za jačanje i podrška rubu. Japanski mač u potpunosti iskorištava tu činjenicu. Nakon kovanja nije se gasio na konvencionalan europski način (tj. jednoliko cijelom oštricom). Savitljivost i čvrstoća dramatično variraju s načinom toplinske obrade. Brzo gašenje rezultira nastajanjem martenzita, koji ima visoku tvrdoću, ali je krhki. Sporijim gašenjem nastaje perlit, koji se daje lakše oblikovati od martenzita. Postupak koji se koristi zove se diferencijalno gašenje, pri čemu se prije grijanja mač oblaže slojevima gline, izuzevši rub oštrice mača na kojem se osigurava brzo gašenje i postizanje visoke tvrdoće ruba. Deblji sloj gline nanesen je na ostatak mača, što uzrokuje sporije hlađenje. To stvara duktilniji čelik, koji bolje podnosi udarno opterećenje.

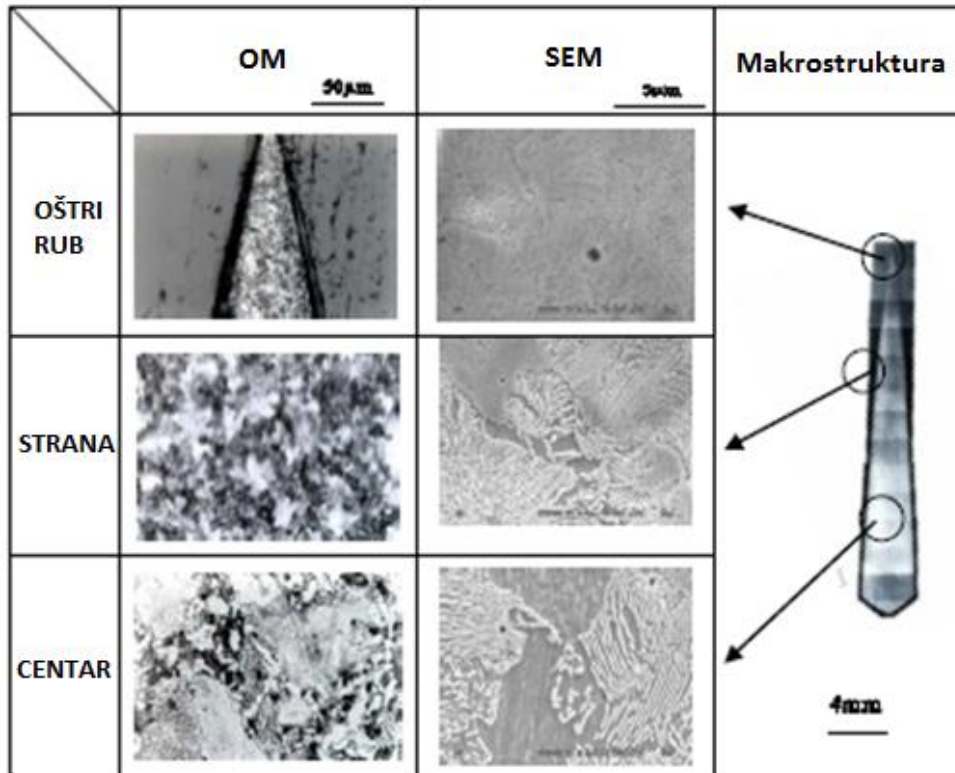
Japanske mačeve karakteriziraju zavinuta oštrica i vidljiv prijelaz između tvrdog i mekšeg dijela. Nakon gašenja vrh mača se savija. Zbog izolacije, hrbat mača ostaje vruć i savitljiv nekoliko sekundi, a onda se savija lakše od ruba što je pomagalo kovačima u uspostavljanju zakrivljenosti oštrice. Razlika u tvrdoći i način poliranja utječu na stvaranje „linija kaljenja“ – *hamon*, koje su bitan čimbenik u prosudbi kvalitete i ljepote oštrice. Različiti uzorci „linija kaljenja“ proizlaze iz načina primjene gline, a ponekad su i „potpis kovača“. Na slici 19. prikazana je katana na kojoj je vidljiva „linija kaljenja“, odnosno prijelaz prelitne i martenzitne strukture.

Ako je rub nakon kaljenja imao previsoku tvrdoću ona se smanjivala popuštanjem. Idealna tvrdoća je bila 58-60 HRC. Popuštanje se obavljalo grijanjem cijele oštrice na 200°C, čime se dobio popušteni martenzit. Popuštanje ne utječe na perlit i njegova tvrdoća se ne mijenja. [14]



Slika 19. Vidljiva "linija kaljenja" na katani [13]

Na maču „Muramasa 2nd“, koji je bio jedan od prvih analiziranih uzoraka, provedena su istraživanja optičkim (OM) i pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), kako bi se otkrila mikrostruktura i kemijski sastav mača. Analizirane su tri zone: oštri rub, strana i centar mača, koje su vidljive na slici 20.

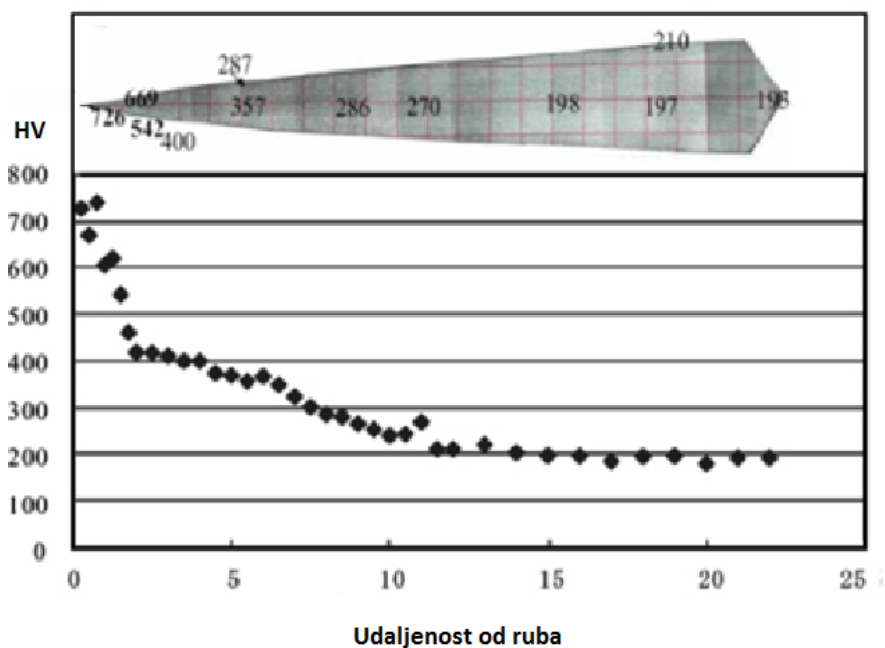


Slika 20. Analizirane zone na japanskom maču

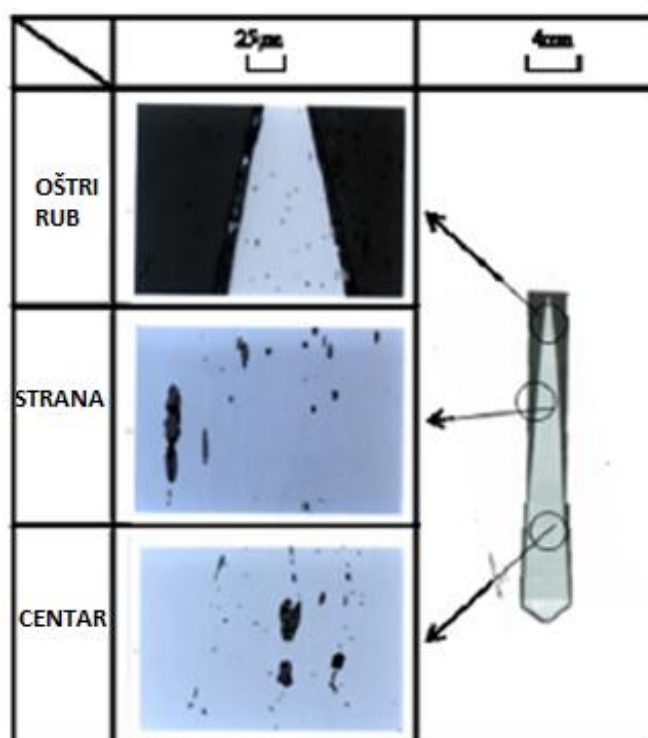
Oštri rub je debljine 10-15 μm , a rezultat je višestrukog kovanja (do 10 puta) u postupku izrade. Martenzitna struktura je limitirana samo na oštar rub, dok je ostatak mača perlitne mikrostrukture.

Analiza mikrotvrdoće po Vickersu (prikazana na slici 21.) pokazuje najveću tvrdoću na oštrom rubu, od 720-730 HV. Ta tvrdoća odgovara tvrdoći martenzita sa sadržajem 0,78% ugljika. Ta tvrdoća odgovara samo rubu, a udaljavajući se od ruba ona drastično pada. Mikrostruktura ostatka mača odgovara tvrdoći sporo popuštenog perlita.

Količina nemetalnih uključaka u japanskim mačevima je 50-100x veća nego u običnim čelicima. Prilikom analize je identificirano mnogo oksida i uključaka koji su nastali taljenjem *tamahagane*-a (slika 22.). Na rubu oštrice tih uključaka je manje i oni su finiji, zbog ponavljanja kovanja u procesu izrade mača. Detektirani uključci su SiO_2 , FeO , TiO_2 i Al_2O_3 . U običnim čelicima malo je FeO i TiO_2 . Prisutnost titanovog oksida upućuje na dobivanje čelika iz željeznog pijeska. [15]



Slika 21. Analiza mikrotvrdoće japanskog mača po Vickersu



Slika 22. Uključci u japanskom maču

3. Karakterizacija materijala arheoloških artefakata [16]

3.1. Općenito o metalografiji

Metalografija je znanost koja se bavi istraživanjem strukture metala i legura pomoću svjetlosnog i elektronskog mikroskopa. Makrostruktura je struktura koja se može uočiti golim okom ili uz malo povećanje, dok je kod mikrostrukture potrebno koristiti mikroskop uz minimalno povećanje od barem 20 puta. Pri analizi mikrostrukture određuju se: veličina kristalnog zrna, prisutne faze, kemijska homogenost i raspodjela faza, deformacije strukture nastale nakon plastične deformacije materijala, debljina i struktura površinskih prevlaka te određivanje pukotine i načina loma. Ovakva vrsta analize može dati podatke o stanju materijala, prethodnoj obradi i svojstvima.

3.1.1. Makroskopska metalografija

Makrostrukturu je moguće vidjeti golim okom ili uz malo povećanje. Njome se proučavaju makro-pojave koje nastaju dobivanjem i preradom metala, a mogu se uočiti nakupine troske, pukotine, lunkeri, različite nakupine u materijali, lomovi itd.

3.1.2. Svjetlosno-mikroskopska metalografija

Zbog neprozirnosti metala i slitina ovakva istraživanja se provode uz pomoć svjetlosnog mikroskopa čija je osnova reflektirano svjetlo (metalurški mikroskop). Mehaničkim djelovanjem na materijal brušenjem i naknadnim poliranjem potrebno je pripremiti izbrusak ravne površine i visokog metalnog sjaja za ovakvu vrstu karakterizacije metala i legura. Brušenjem se uklanjaju tragovi koji nastaju pri rezanju i čisti se površina dijela, a poliranje daje još finije obrađenu površinu nego postupak brušenja.

Pomoću svjetlosnog mikroskopa mogu se postići povećanja do 1000 puta što omogućuje analizu elemenata manjih od 0,4 μm . Svjetlosnim mikroskopom moguće je uočiti greške mikrostrukture, kao što su malokutne i velikokutne granice kristala, granice faza, granice kristala dvojnika, mikro-poroznosti, fizikalne nečistoće itd.

3.1.3. Elektronska metalografija

Elektronski mikroskop u metalografiji se primjenjuje kada se pojedini elementi mikrostrukture ne mogu dalje razlučiti pomoću svjetlosnog mikroskopa. Pri padu snopa elektrona na kristalnu tvar, on se otklanja prema geometrijskim zakonima za rendgensko zračenje.

Prednosti primjene elektronskog mikroskopa u odnosu na svjetlosni mikroskop proizlaze iz vrlo male valne duljine elektrona (oko 0,004 nm), što rezultira velikom razlučivošću od svega nekoliko desetina nanometara, što odgovara veličini parametara kristalnih rešetki metala. Usporedbom s apsorpcijom vidljivog svjetla udio raspršenih elektrona kod metala je malen.

3.1.4. Priprema uzoraka metala za metalografsku analizu

Analiza metalnih uzoraka, zbog njihove neprozirnosti, vrši se pomoću svjetlosnog mikroskopa koji radi na principu refleksije svjetlosti koja pada na površinu uzorka. Pomoću sustava leća i zrcala mikroskopom se povećava slika površine metalnog uzorka.

Uzorci koji će se promatrati na optičkom i elektronskom mikroskopu moraju biti pripremljeni na odgovarajući način. Dobro pripremljen uzorak treba biti:

- jednak materijalu koji predstavlja, tj. reprezentativan
- odvojen, brušen i poliran tako da su uklonjena sva oštećenja površine metala zbog mehaničke deformacije, kako bi se otkrila prava mikrostruktura u postupku nagrizanja
- bez ogrebotina i jamica od poliranja te bez vodenih mrlja
- poliran tako da su sačuvani svi uključci
- dovoljno ravan da omogući promatranje pri velikim povećanjima.

Površina uzorka za metalografsku analizu priprema se na sljedeći način:

- uzimanje (izrezivanje) reprezentativnog uzorka iz osnovnog materijala
- umetanje uzorka u polimernu smolu
- brušenje i poliranje površine uzorka
- odmašćivanje, ispiranje i sušenje površine uzorka
- analiza u poliranom stanju
- nagrivanje površine uzorka
- analiza u nagrivenom stanju.

Na slici 23. je shema tijeka metalografske pripreme i analize uzorka.



Slika 23. Shema tijeka metalografske pripreme i analize uzorka

Rezanje uzorka je prvi korak u pripremi uzorka za metalografsku analizu, gdje rezanjem dobivamo reprezentativni uzorak osnovnog materijala. Prilikom rezanja treba pripaziti na oštećenja uzorkovana pregrijavanjem te nastojati da površina reza bude što ravnija i što manje ugnječena. To će pojednostavniti i skratiti daljnju mehaničku obradu (brušenje i poliranje).

Brušenjem se nastoji skinuti sloj prljavštine, apsorbiranih plinova, oksida i plastično deformirani sloj, kako bi ostao reprezentativan materijal. Brušenje se izvodi abrazivnim sredstvima odgovarajuće veličine zrna, koja su najčešće vezana za odgovarajuću podlogu. To su brusni papiri koji se izmjenjuju u nizu od krupnijeg prema sitnijem zrnju. Tijekom brušenja nužno je hladiti površinu uzorka. Za hlađenje se najčešće koristi voda. Vodom se, osim hlađenja, odvodi strugotina koja bi inače oštetila pripremanu površinu. Nakon brušenja uzorci su spremni za makro ispitivanje.

Poliranje ima za cilj ukloniti tragove nakon brušenja s površine uzorka te na površini postići metalni sjaj. Za poliranje se koriste slobodne abrazivne čestice na platnu suspendirane u lubrikantu te se mogu kotrljati i/ili klizati između platna i površine uzorka. Izvodi se mehaničkim (Al_2O_3) ili elektrolitičkim postupkom (MgO). Mehaničko poliranje se obavlja u jednom, a po potrebi i u dva koraka na sve finijim abrazivnim česticama. Uzorak se pomoću paste i stalne vrtnje diska polira čime se mehanički odstranjuju zadnje neravnine na uzorku. I kod poliranja se koristi sredstvo za hlađenje i podmazivanje. Vrsta abraziva, podloge i sredstva za podmazivanje ovisi o materijalu koji se polira. Površina nakon poliranja treba biti ravna, glatka i sjajna poput zrcala. Vrijeme poliranja je 5-10 minuta. Čišćenje izbrusaka poslije poliranja obavlja se u hladnoj ili toploj vodi, ispiru se alkoholom i suši u struji toplog zraka.

Nagrivanje površine uzorka provodi se sa svrhom otkrivanja mikrostrukture. Moguće je otkrivanje i ocrtavanje granica zrna i ostalih mikrostrukturnih značajka koje nije moguće uočiti na ispoliranoj površini. Nagrivanje se vrši nakon što se izmjeri mikrotvrdoća i poroznost materijala. Najčešće korištena metoda je selektivno kemijsko nagrivanje, zatim toplinsko, elektrolitsko, nagrivanje pomoću otopljene soli, nagrivanje pomoću iona, bojanje toplinom (Heat tinting), nagrivanje plazmom (Plasma etching), termokemijsko nagrivanje (Thermochemical etching), reljefno poliranje (Relief polishing). Kod određivanja veličine zrna metalografskog uzorka nagriva se isključivo

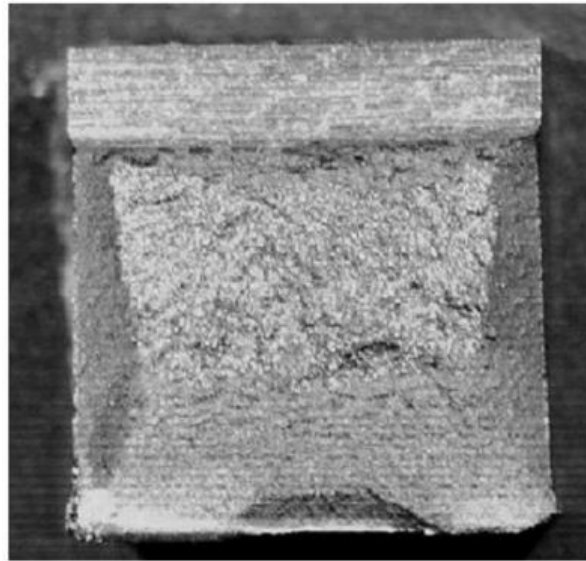
granice zrna, jer su na njim prisutne nečistoće koje su kemijski neotpornije, što dovodi do boljeg rastvaranja i razdvajanja zrna, stvarajući između njih udubljenje. Nakon nagrizanja, uzorak se ispire u vodi i alkoholu te se promatra na manjem i većem povećanju na metalografskom mikroskopu. Čelični artefakti najčešće se nagrizzaju u *nitalu* – otopini dušične kiseline u etilnom alkoholu.

3.1.5. Makroskopska i mikroskopska ispitivanja

Postoje dvije grupe metoda metalografskog ispitivanja:

- Makroskopska – obuhvaćaju vizualnu kontrolu i uvećanja do 20x;
- Mikroskopska – povećanja od 20-1000x (optički mikroskop) i povećanja veća od 1000x (elektronski mikroskop), upotrebljavaju se za detaljniju analizu unutarnje strukture.

Makroskopska ispitivanja uglavnom se provode prije mikroskopskih i pomoću njih se donose zaključci o građi metala i legura, te o greškama u njima. Ispitivanja se provode vizualnim pregledom uzorka ili pomoću lupe s povećanjem do 20x. Makrostruktura se može ispitivati na samoj površini komada ili detalja, prijelomu ili izrezanom i metalografski pripremljenom uzorku. Primjer površine prijeloma prikazan je na slici 24., a na slici 25. metalografski uzorak makroizbruska zavarenog spoja u nagrizenom stanju.

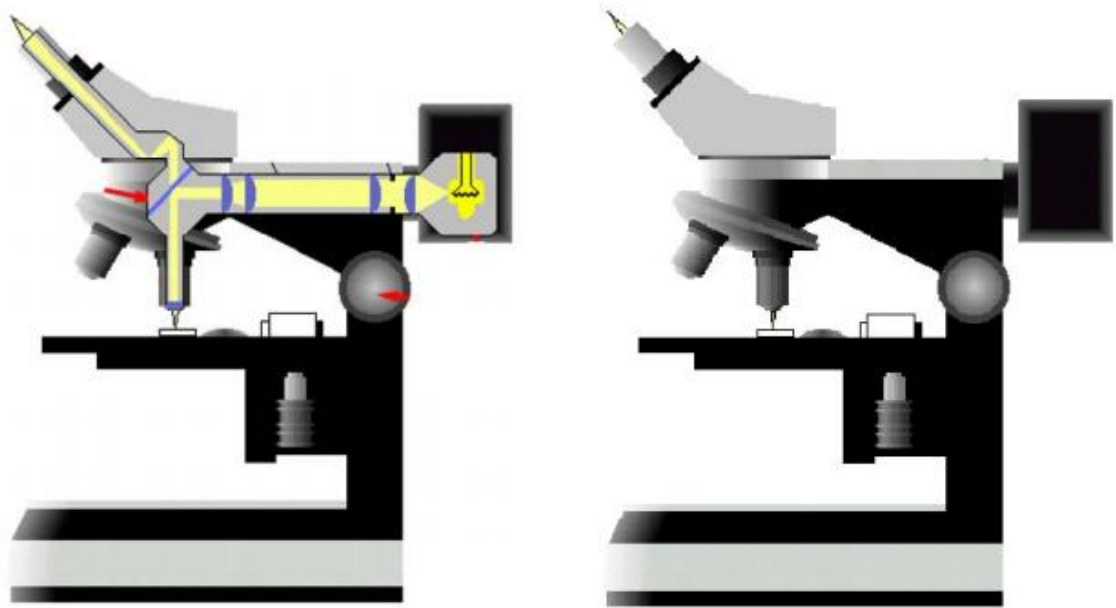


Slika 24. Metalografski uzorak površine prijeloma [1]



Slika 25. Metalografski uzorak makroizbruska zavarenog spoja u nagriženom stanju [1]

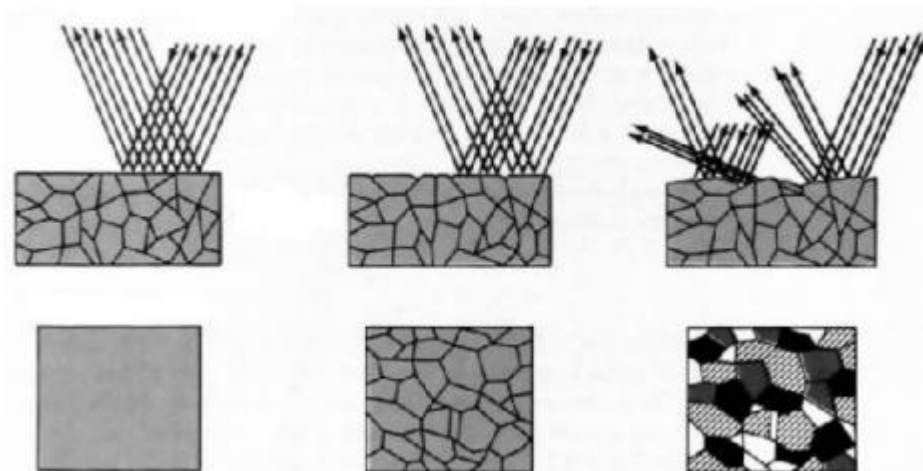
Mikroskopska ispitivanja omogućuju određivanje tipa mikrostrukture, udjele pojedinih strukturalnih konstituenata, veličinu zrna, orijentaciju, raspodjelu i veličinu uključaka itd. Mogu se ispitivati jednofazne i višefazne legure i metali. Ovim ispitivanjima određuju se greške koje nastaju kod različitih tehnoloških procesa (lijevanje, kovanje itd.), a narušavaju homogenost strukture. Na slici 26. prikazan je princip rada i izgled svjetlosnog mikroskopa.



Slika 26. Princip rada i izgled svjetlosnog mikroskopa

Princip rada optičkog mikroskopa zasnovan je na usmjeravanju i propuštanju snopa svjetlosti koji osvjetljava promatrani uzorak te prolazi kroz optički sustav koji se sastoji od niza leća, a omogućava stvaranje povećane slike. Na njemu je moguće snimanje mikrostrukture.

Na slici 27. prikazane su razlike u refleksiji s nagriženog i nenagriženog uzorka.



Slika 27. Razlike u refleksiji s nagriženog i nenagriženog uzorka

Elektronski mikroskop se koristi za dobivanje uvećane slike uzorka i njime se promatraju dijelovi mikrostrukture čija je veličina daleko ispod granice vidljivosti optičkog mikroskopa. Velika povećanja i njegova sposobnost određivanja sastava učinile su ga vodećim instrumentom za proučavanje materijala.

Transmisijski elektronski mikroskop (TEM) radi na principu propuštanja elektrona za dobivanje informacija unutar uzorka. On se koristi za ispitivanje morfologije, rasporeda kristala unutar uzorka, njihove orijentacije i stupnja uređenosti.

Pretražni elektronski mikroskop (SEM) za dobivanje slike površine uzorka koristi reflektirane elektrone. Prikazuje detaljnu trodimenzionalnu sliku s vrlo velikim uvećanjem. Njime se mogu dobiti informacije o topografiji, morfologiji, rasporedu kristala u uzorku i kemijskom sastavu. Na slici 28. prikazani su elektronski mikroskopi.



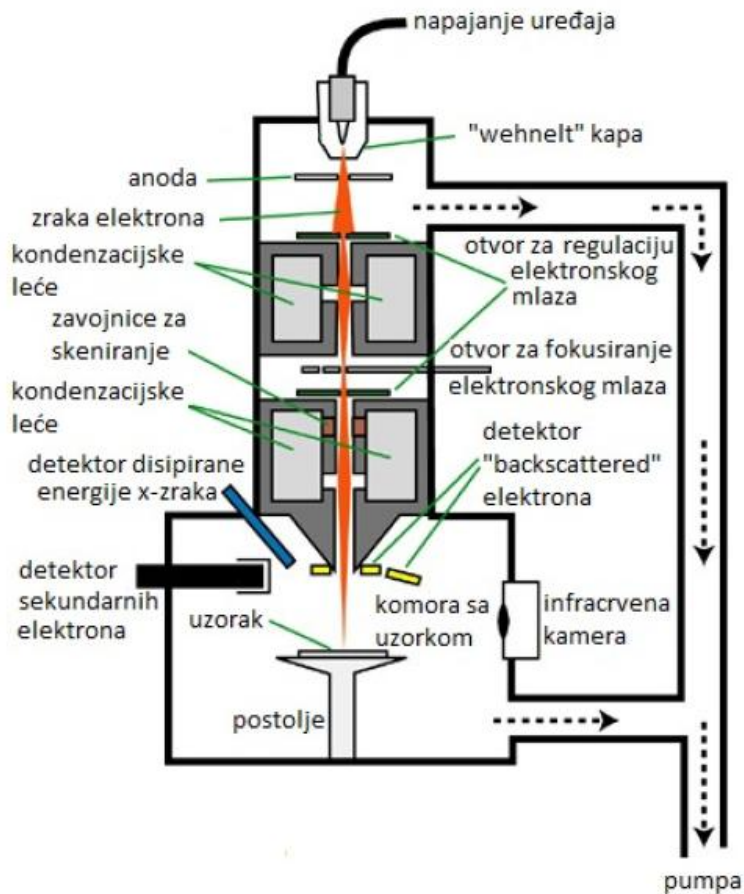
Slika 28. Elektronski mikroskop - SEM (lijevo) i TEM (desno)

3.1.6. Pretražni elektronski mikroskop

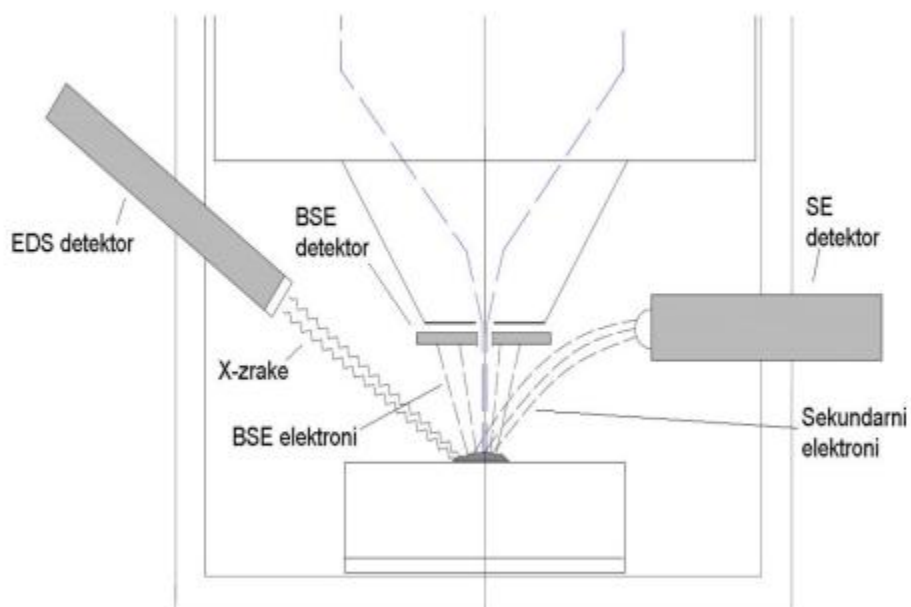
Pretražni elektronski mikroskop (SEM) koristi fokusiranu zraku visoko energetski nabijenih elektrona za generiranje različitih signala s površine uzorka. Signali koji se dobiju od odbijenih elektrona s površine uzorka daju informacije o samom uzorku. Informacije se sastoje od teksture površine (topografije), kemijskog sastava, strukture kristala i orijentacije elemenata od kojih je sačinjen materijal. Na slici 29. prikazana je shema skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

Informacije koje se dobivaju o materijalu su dvodimenzionalne (2D) i obično se odnose na manji dio površine uzorka koji se promatra. Te vrijednosti se najčešće kreću od 5 μ m do 1cm dužine i od 20X pa sve do 100 000X povećanja (rezolucija od 50 do 100 nm) ovisno o kvaliteti mikroskopa. Skenirajući elektronski mikroskop može koristiti tri osnovna tipa detektora (slika 30):

- SE (engl. Secondary Electron) - detektor sekundarnih elektrona,
- BSE (engl. Back Scatter Electron) - detektor povratnog raspršenja,
- EDS (engl. Energy Dispersive Spectrometer) - energijsko disperzivni spektrometar



Slika 29. Shema skenirajućeg elektronskog mikroskopa



Slika 30. Prikaz tri osnovna tipa detektora

Prilikom sudara s atomskom jezgrom atoma koji grade uzorak, elektron iz elektronskog snopa mikroskopa se može odbiti natrag. Takvi odbijeni elektroni zovu se elektroni povratnog raspršenja ili BSE (engl. Back Scatter Electron). Oni se detektiraju pomoću BSE detektora povratnog raspršenja. BSE pokazuje uzorak u nijansama sive boje koje odgovaraju atomskim težinama atoma koji izgrađuju uzorak. BSE detektor koristi se za proučavanje razlika u kemijskom sastavu uzoraka, a ujedno smanjuje efekte izazvane nakupljanjem elektrona na površini uzorka (nabijanje), pa se uz njegovu upotrebu mogu snimati i uzorci koji nisu električki vodljivi. Drugi važan efekt koji nam se događa u trenutku sudara elektrona iz snopa i uzorka je izbijanje elektrona iz elektronskog omotača atoma iz uzorka. Te izbijene elektrone nazivamo sekundarni elektroni ili SE (engl. Secondary Electrons). SE detektor prikazuje površinu uzorka u velikoj rezoluciji, pa je posebno pogodan za proučavanje morfologije.

Kod izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma ostaje prazno tzv. vakantno mjesto, koje se popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog skoka elektrona emitira se jedan kvant energije ili X-zraka. Energija ovako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Ovu vrstu zračenja detektira treća vrsta detektora, EDS detektor (engl. Energy Dispersive Spectrometer). Ovaj detektor služi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju X-zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom mikroskopa.

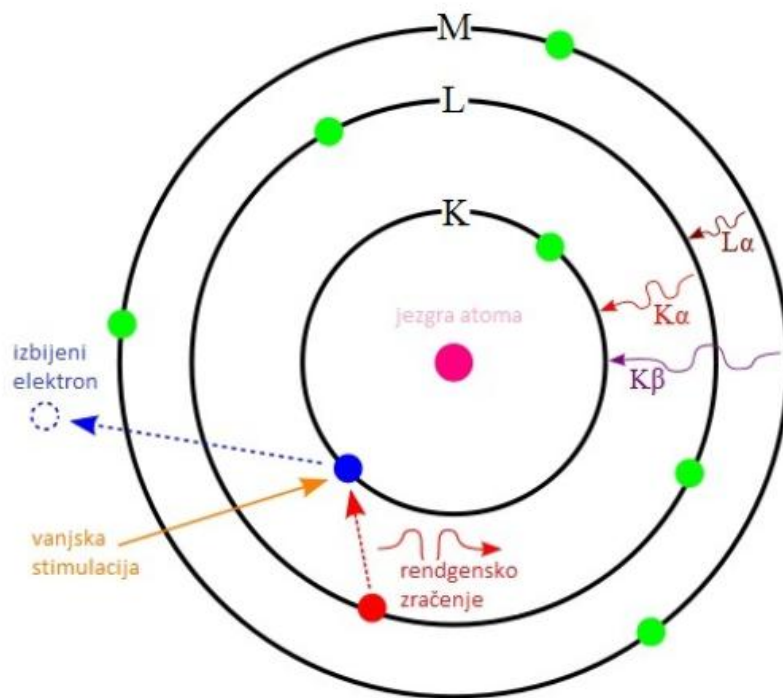
EDS analiza uzoraka

EDS je analitička metoda određivanja sastava. Princip se sastoji na usporedbama interakcija između rendgenskih zraka (engl. "X-ray") i promatranog uzorka. Temelji se na zakonitosti da svaki element u periodnom sustavu elemenata ima jedinstvenu strukturu atoma koja prouzrokuje jedinstveni vršni odziv rendgenskih zraka prilikom interakcije s promatranim uzorkom. Da bi došlo do stimulacije jedinstvenog rendgenskog zračenja na promatranom uzorku, fokusirana zraka elektrona, protona ili rendgenskih zraka udara na površinu uzorka. Kada uzorak nije stimuliran, njegov raspored elektrona u ljuskama atoma je u stanju ravnoteže. Kada se atomi stimuliraju može doći do uzbude elektrona u unutarnjoj ljusci i pritom do njegovog skoka u iduću (vanjsku) ljusku. Pritom u unutarnjoj ljusci ostaje rupa na mjestu gdje se taj elektron

nalazio. Elektron u vanjskoj ljusci tada „skače“ u unutarnju ljusku i popunjava nastalu prazninu i u procesu oslobađa rendgenske zrake, što je prikazano na slici 31. Količina i energija rendgenskih zraka se zatim mjeri spektrometrom. S obzirom da je energija svake rendgenske zrake karakteristična ovisno o ljusci gdje se dogodio skok i kemijskom elementu od kojeg je emitirana rendgenska zraka to nam omogućuje mjerenje kemijskog sastava uzorka.

EDS se sastoji od 4 glavne komponente:

- Izvor uzbude (zraka elektrona),
- Detektor rendgenskih zraka,
- Pulsni procesor i
- Analizator.



Slika 31. Stimulacija elektrona kod EDS mjerenja

Detektor služi za pretvorbu rendgenskih zraka u signale napona. Nakon pretvorbe signali se šalju u pulsni procesor koji mjeri signale i šalje ih dalje u analizator koji ih

analizira i prosljeđuje na ekran kompjutera. Najčešće korišteni detektor u današnje doba je Si ili Li detektor koji se hladi na vrlo niske temperature s tekućim dušikom. Zadnje verzije uređaja koje su izašle na tržište koriste klizne silicijske detektore (engl. "*Silicon drift detectors*" - SDD) u kombinaciji sa „Peltier“ sustavom hlađenja.

EDS spektar može biti pod raznim utjecajima. Mnogi elementi imaju prekrivajuće vršne vrijednosti. Greška se može pojaviti i zbog generiranja rendgenskih zraka od atoma koji su u blizini mjerenja a dovoljno su uzbuđeni (iako nenamjerno). Njihova uzbuda je posljedica rendgenskog zračenja u svim smjerovima unutar materijala. To nam dodatno smanjuje točnost i rezoluciju i uvelike ovisi i o gustoći promatranog uzorka (pogotovo kod nehomogenih uzoraka). Da bi što je moguće više neutralizirali tu pojavu potrebno je ima što je moguće veću energiju primarnog snopa elektrona sa kojima udaramo u površinu uzorka.

3.2. Metalurško ispitivanje željeznih i čeličnih arheoloških artefakata – značaj i poteškoće

Željezni i čelični arheološki artefakti i njihova metalurška ispitivanja od velike su važnosti za razumijevanje prijašnjeg načina proizvodnje željeza i čelika. Analiza pronađenih artefakata pomoću optičkog mikroskopa i EDS analiza pretražnim elektronskim mikroskopom omogućuju parcijalnu rekonstrukciju proizvodnih procesa korištenih za dobivanje ovih materijala. Od velike je važnosti i analiza ostataka originalne mikrostrukture u slojevima korozijskih produkata, tzv. *duh mikrostrukture* (engl. *ghost microstructure*) te analiza uključaka.

3.2.1. Analiza duh mikrostrukture [17]

Osim karakterizacije mikrostrukture osnovnog materijala, poliranjem i nagrivanjem površine metalnih uzoraka, također je moguće analizirati korodirane slojeve formirane na površini metalnih dijelova. Neki procesi korozije, kao piting, napetosna korozija, i mikrobiološki inducirana korozija, uništavaju informacije o mikrostrukturi iz metalnih predmeta. Neki drugi oblici korozije ostavljaju tragove iz kojih se može iščitati polazna mikrostruktura. Jedan od takvih oblika korozije je interkristalna korozija, koja je najčešći proces degradacije materijala. U metalografiji arheoloških artefakata, mogućnost prepoznavanja metalurških karakteristika u produktima korozije poboljšavaju šanse uspješnog istraživanja predmeta koji su pretrpjeli ozbiljnu degradaciju i mineralizaciju. Ti postupci se češće se primjenjuju se na željeznim, a još češće na bakrenim artefaktima. Analizom *duh mikrostrukture* iz korodiranih slojeva teže oštećenih željeznih predmeta mogu se dobiti informacije za arheološke metalurške studije i tako rekonstruirati drevne tehnike proizvodnje.

Istraživanja su pokazala da korodirani željezni i čelični objekti do neke mjere čuvaju svoje metalne matrice, dajući tako temelj i poticaj za daljnja istraživanja arhaičnih proizvodnih procesa i eksperimentalnih aktivnosti vezanih za prepoznavanje procesa kojima su vladali drevni kovači. Željezo i čelik pokazuju široku paletu strukturnih karakteristika, ovisno o primjenjenom termomehaničkom proizvodnom procesu. S

izuzetkom lijevanja i očvršnuća procesa, što se nije koristilo u europskoj metalurgiji do pojave spužvastog željeza, transformacije u čvrstom stanju mogu se naći na željeznim predmetima koji su obrađivani u kovačnici. Čelik se proizvodio pougljičavanjem željeza dobivenog izravnim taljenjem u visokoj peći, nakon čega se provodila hladna i topla deformacija, rekristalizacijsko žarenje, normalizacija, te gašenje ili kaljenje, koji su i sada uobičajena praksa kod dobivanja čeličnih proizvoda.

Proučavanje mikrostrukture željeznih predmeta daje dovoljno precizne informacije za rekonstrukciju proizvodnog procesa i povijesti objekata. Velika reaktivnost željeza u oksidacijskim procesima otežava tu analizu, stoga je u rekonstrukciji od neprocijenjive važnosti proučavanje *duh mikrostrukture* koja otkriva osnovni sastav materijala.

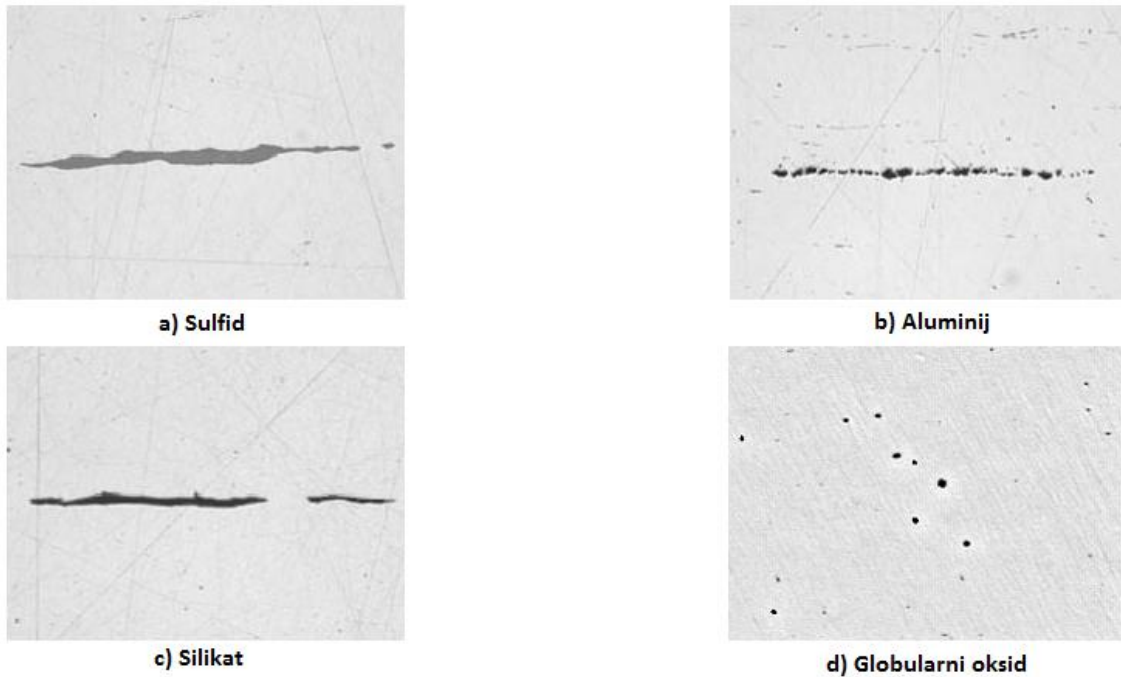
Duh mikrostrukture u nagriženim željeznim slojevima nije lako pronaći zbog reaktivnosti željeznih oksida izloženih okolini. Poznato je da željezni oksid može preći u hidrokside, karbonate i/ili još složenije okside. Te transformacije mogu biti reverzibilne uslijed promjena u okolini (npr. hidroksid se može razviti u oksid u suhom okolišu). Općenito, samo prva faza oksidacije željeza ostavlja *duh mikrostrukture*, dok svaka daljnja transformacija smanjuje stabilnost oksida svih uzoraka.

3.2.2. Analiza uključaka [18]

Nemetalni uključci su faze koje nastaju tijekom proizvodnog procesa. Razlikuju se po kemijskom sastavu i daju različita mehanička svojstva čeliku. Imaju utjecaj na oblikovljivost, žilavost, obradivost i otpornost na koroziju.

Nakon pravilne pripreme uzorka za analizu, nemetalni uključci mogu se proučavati direktno na optičkom mikroskopu zahvaljujući refleksiji svjetla. Uključci su dobro vidljivi zbog velikog kontrasta i se pojavljuju kao taman kontrast na visokoreflektivnoj površini čelika.

Morfološki parametri razlikuju uključke prema obliku (npr. oksidi koji su globularni i silikati koji su izduženi), kao i po vrijednostima sive skale (npr. tamniji aluminij i svjetliji sulfid). Na slici 32. su prikazani primjeri različitih vrsta oksida.



Slika 32. Vrste uključaka u čeliku

4. Eksperimentalni dio

4.1. Materijal za ispitivanje

Eksperimentalni dio rada uključivao je analizu mikrostrukture na starom keltskom maču pronađenom na području sjeverozapadne Hrvatske. Mač je nađen u svinutom obliku, što je karakteristično za većinu mačeva iz tog perioda. Dugogodišnjim djelovanjem korozije na tom svinutom dijelu nastupio je lom. Na slici 33. prikazan je dio keltskog mača, a strelicom je naznačeno područje s kojeg je uzet uzorak za metalografsku analizu, a na slici 34. je prikazan analizirani uzorak.

Kemijski sastav mača nije bilo moguće ispitati s raspoloživom opremom u Laboratoriju za analizu metala, što zbog male debljine uzorka, što zbog velike zahvaćenosti uzorka korozijom.



Slika 33. Dio keltskog mača s naznačenim područjem s kojeg je uzet uzorak za analizu



Slika 34. Analizirani uzorak keltskog mača

4.1.1. Priprema uzoraka za analizu mikrostrukture

Analiza mikrostrukture provedena je u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Prije same analize s mača je izrezan dio koji je zaliven u masu, brušen i poliran.

4.1.2. Izrezivanje

Izrezivanje uzorka za ispitivanje obavljeno je ručnom pilom. S obzirom na specifičnost uzorka i potrebu da se očuva u što većoj mjeri u izvornom obliku, uzorak je trebao biti što manji. S druge pak strane, zbog visokog stupnja korozije, bilo je važno da se pri izrezivanju uzorka zahvati „zdravi“ nekorodirani izvorni materijal.

4.1.3. Zalijevanje

Zalijevanje u kalup izvodi se radi zaštite uzorka i olakšanog rukovanja s uzorkom pri sljedećim fazama pripreme i pri samom ispitivanju.

Kapsuliranje se izvodi na pneumatskoj preši „Pneumet Press“ proizvođača Buehler na način da se uzorci stavljaju na čelo klipa preše koji se zatim spušta u kalup koji se puni polimernim prahom. Kalup se zatim zatvara, polimerni prah se preša i na kalup se postavlja grijač. Uslijed visokog tlaka i temperature polimerni prah prelazi u prozirnu polimernu masu u kojoj metalni uzorci ostaju zarobljeni, što omogućava lakše rukovanje uzorcima tijekom daljnje pripreme i analize.

Sinteriranje traje 15 minuta na temperaturi 143°C nakon čega slijedi hlađenje i vađenje iz kalupa.

Uzorak na kojem je analiziran poprečni presjek postavljen je u držač (oprugu) koji ga drži u željenom položaju, u kojem će ostati i nakon što se kapsulirani uzorak izvadi iz preše.

4.1.4. Brušenje

Postupak brušenja je proveden na uređaju Buehler: Phoenix Alpha. Odvija se na način da se prvo brusni papir namoči u vodu tako da može prianjati na rotacionu plohu na kojoj će se vršiti brušenje uzoraka. Brušenje je provedeno brusnim papirom s abrazivnim česticama od silicijevog karbida. Prvi papir koji se koristi ima oznaku P 320. Prilikom brušenja uzorak se kontinuirano hladi vodom kako se ne bi povisila temperatura uzorka i time utjecalo na mikrostrukturu.

U procesu brušenja potrebno je paziti da se površina uzorka ravnomjerno pobrusi. Nakon svakog koraka brušenja uzorak se zakreće za 90° i brusi dok se ne otklone tragovi prethodnog koraka. Također se uzorak mora isprati vodom kako ne bi ostale na površini odvojene čestice od brušenja.

Nakon brusnog papira s oznakom P320 korišteni su brusni papiri oznake P500, P1000, P2000 i brusni papir P4000 kojim postizemo zadovoljavajuću kvalitetu brušene površine. Kod posljednjeg brusnog papira s oznakom P4000, abrazivne čestice su od aluminijevog oksida. Brušenje je provedeno uz brzinu vrtnje od 300 o/min.

4.1.5. Poliranje

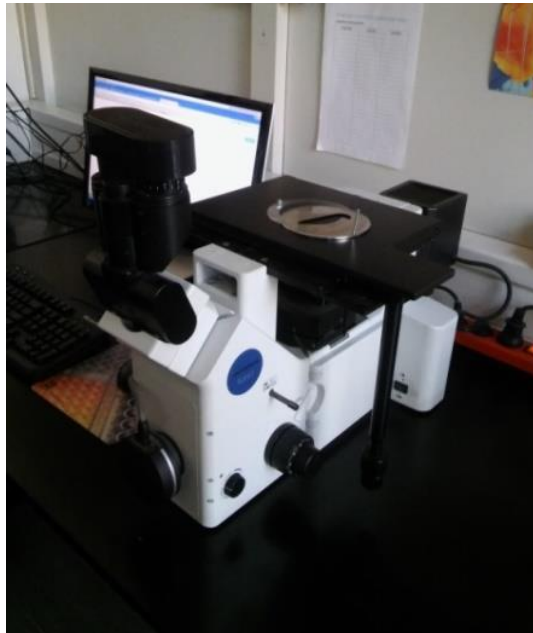
Poliranje je provedeno na uređaju za poliranje „Struers“ DAP-V. Uzorak se štiti od povišenja temperature prilikom poliranja upotrebom lubikanta. Postupak poliranja uzorka proveden je u 2 koraka. U prvom koraku korištena je dijamantna pasta promjera abrazivnih čestica 3 μm na tkanini oznake DAC, dok je u drugom koraku korištena dijamantna pasta promjera abrazivnih čestica 1 μm na tkanini oznake NAP. Postupak poliranja se vrši u trajanju od po 5 minuta nakon čega se uzorci ispiru u vodi. Ispiranjem se skida višak sredstva za poliranje i abrazivne čestice materijala uzorka i mase u koju je uzorak zaliven. Potom se uzorak ispiru u etilnom alkoholu da bi se površina očistila od masnoće i brže osušila.

4.1.6. Nagrizanje

S obzirom na pretpostavljeni sastav materijala od kojeg je mač iskovan, površina uzorka nagrižena je sredstvom za nagrizanje poznatim pod nazivom „nital“. Sastav ovog sredstva za nagrizanje je 3 ml dušične kiseline i 97 ml etilnog alkohola. Uzorak je ostavljen u sredstvu za nagrizanje 2 do 3 sekunde pri čemu dolazi do kemijske reakcije na površini uzorka. Nakon toga uzorak se ispiru u vodi da se prekine kemijska reakcija. Po potrebi, uzorci se mogu ispirati u alkoholu, nakon čega su spremni za daljnju analizu mikrostrukture.

4.2. Analiza mikrostrukture svjetlosnim mikroskopom

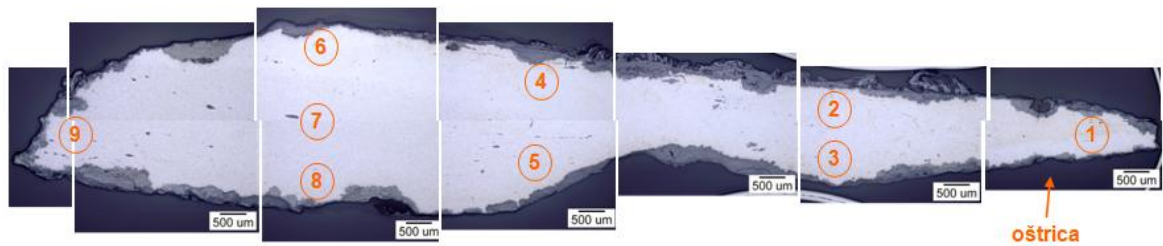
Analiza je provedena na svjetlosnom mikroskopu Olympus GX51, prikazanom na slici 35. Analiza je provedena u poliranom i nagriženom stanju.



Slika 35. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

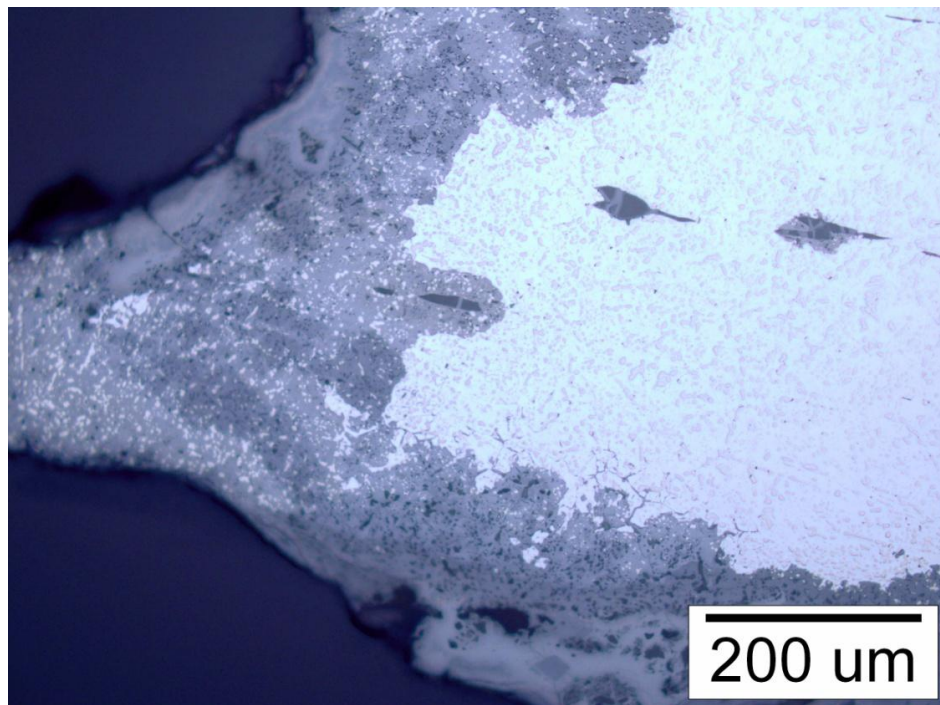
4.2.1. Analiza u poliranom stanju

Na slici 36. prikazana je površina cijelog analiziranog uzorka u poliranom stanju. Rubovi uzorka potpuno su prekriveni slojem korozijskih produkata. Na slici su brojevima naznačene pozicije koje su naknadno detaljno analizirane.

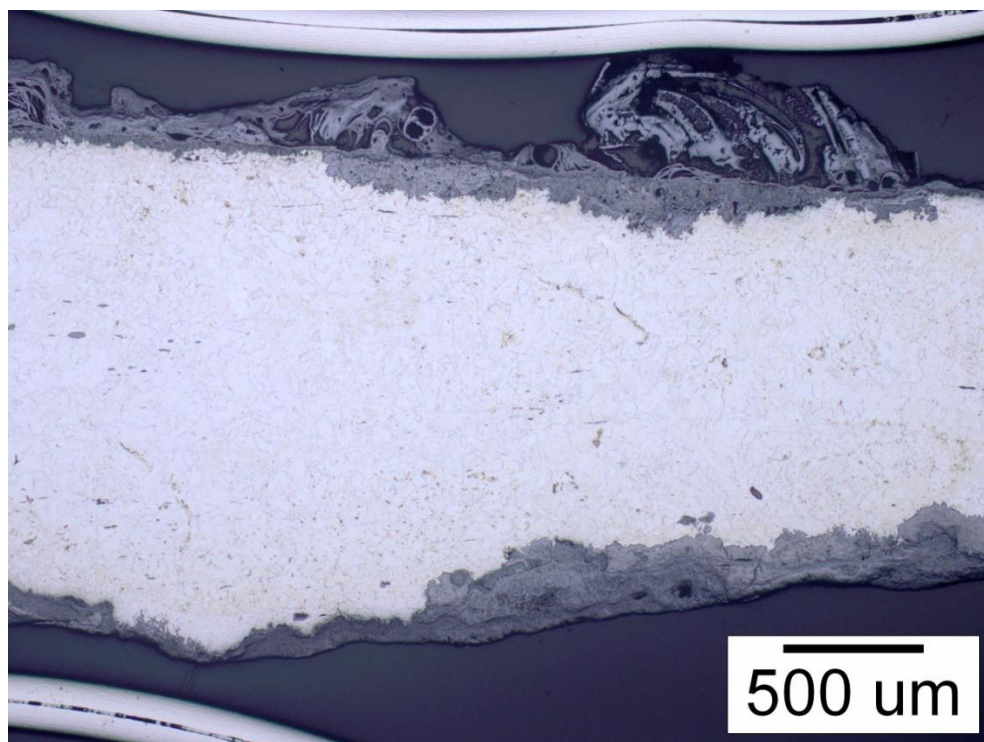


Slika 36. Uzorak u poliranom stanju

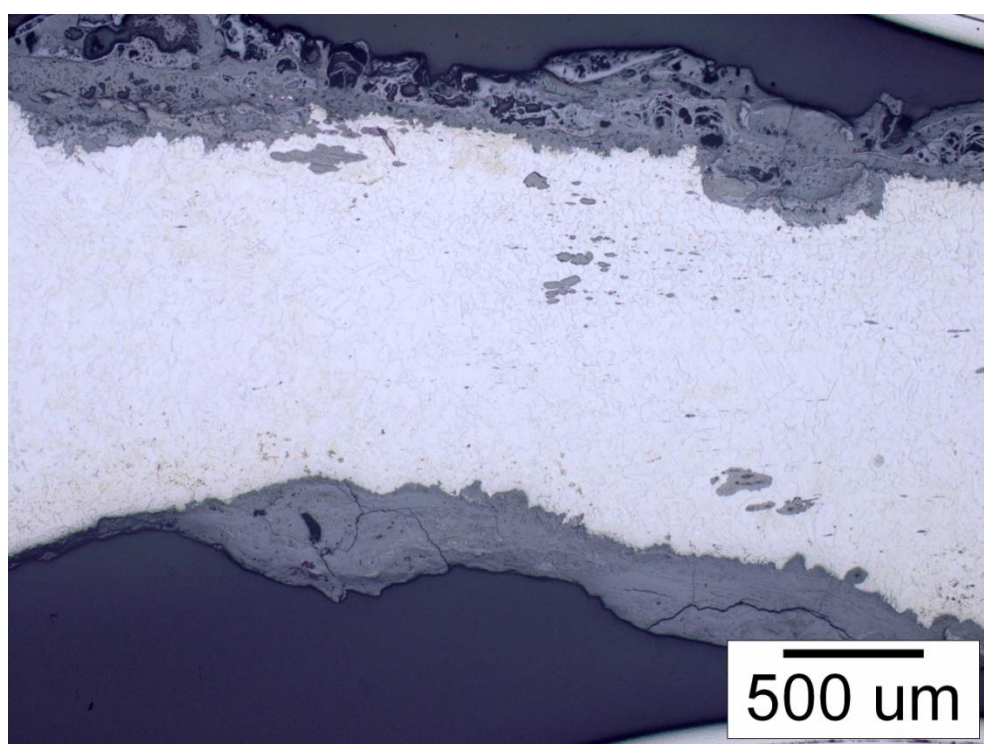
Korozijski sloj na površini, u poliranom stanju i pri većim povećanjima prikazan je na slikama 37, 38 i 39.



Slika 37. Sloj produkata korozije na poziciji 9



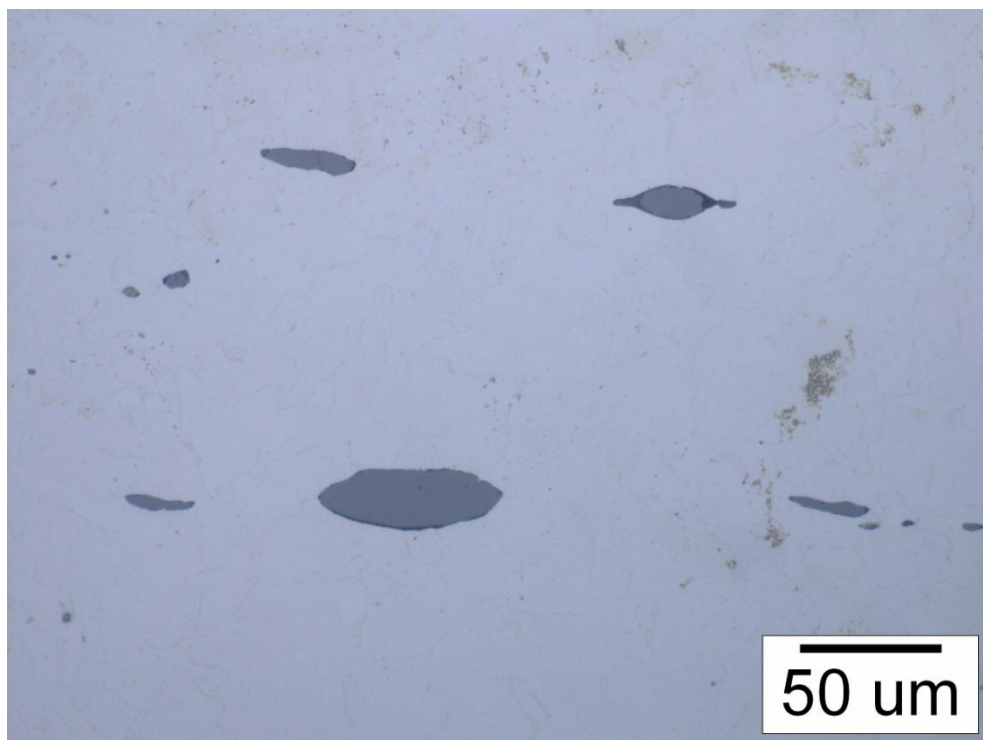
Slika 38. Sloj produkata korozije na poziciji 2 i 3



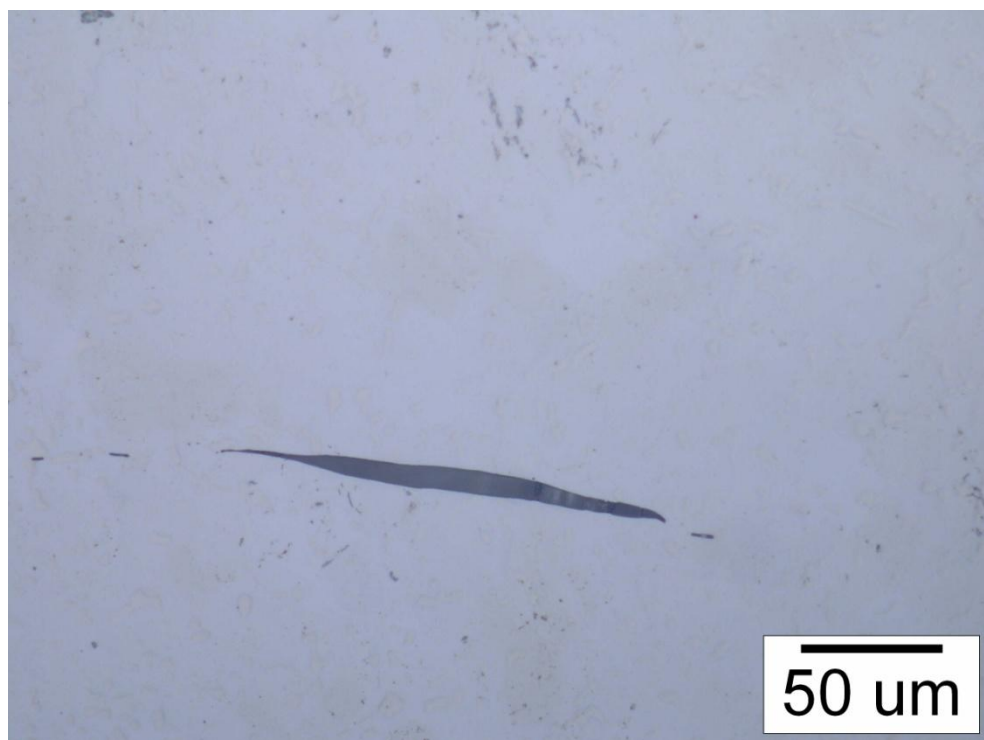
Slika 39. Korozija na najužem dijelu uzorka

Po cijeloj analiziranoj površini mogu se uočiti uključci, najčešće izduženog oblika. Prema boji i obliku najvjerojatnije se radi o uključcima manganovog sulfida (svijetlo sivi) i silikatnim uključcima (tamno sivi). Na slikama od 40. do 44. prikazani su uključci s različitih pozicija analizirane površine.

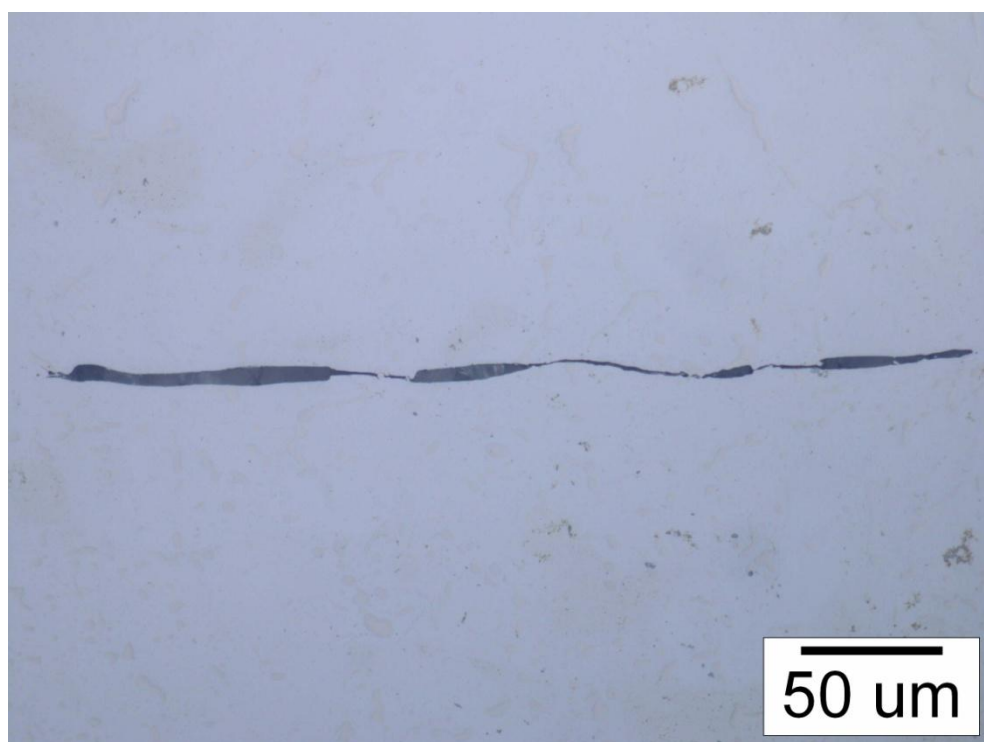
S obzirom da se iz veličine, oblika i sastava uključaka može otkriti puno detalja o sastavu i porijeklu rude, načinu dobivanja čelika i tehnologiji izrade mača, uključci će se detaljno analizirati na elektronskom mikroskopu.



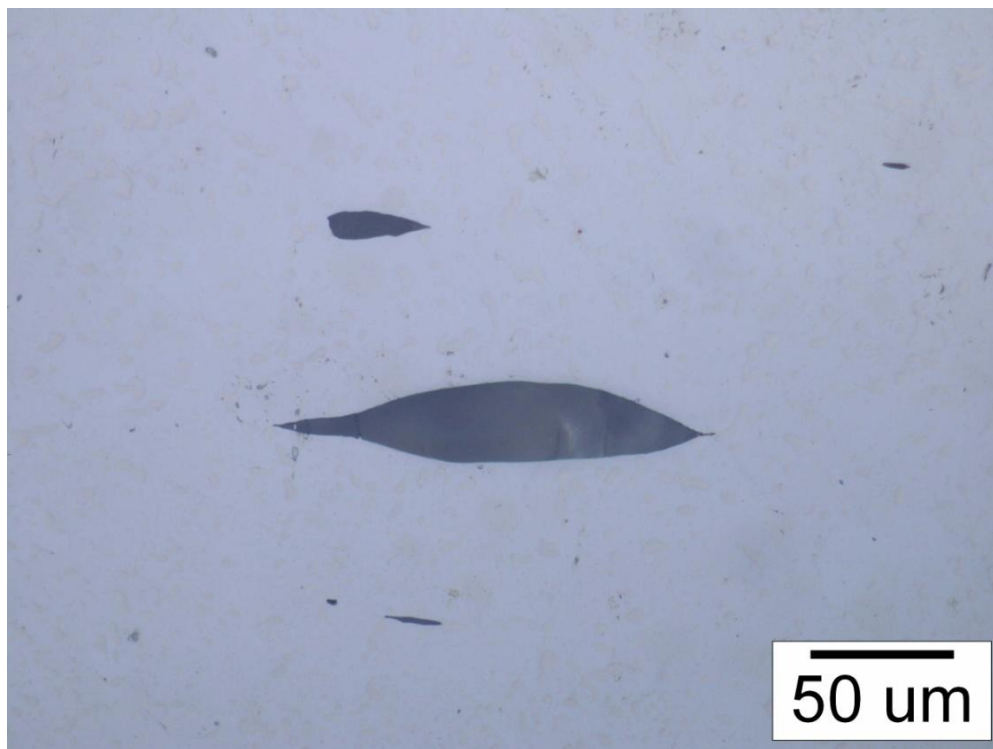
Slika 40. Uključci na poziciji 2



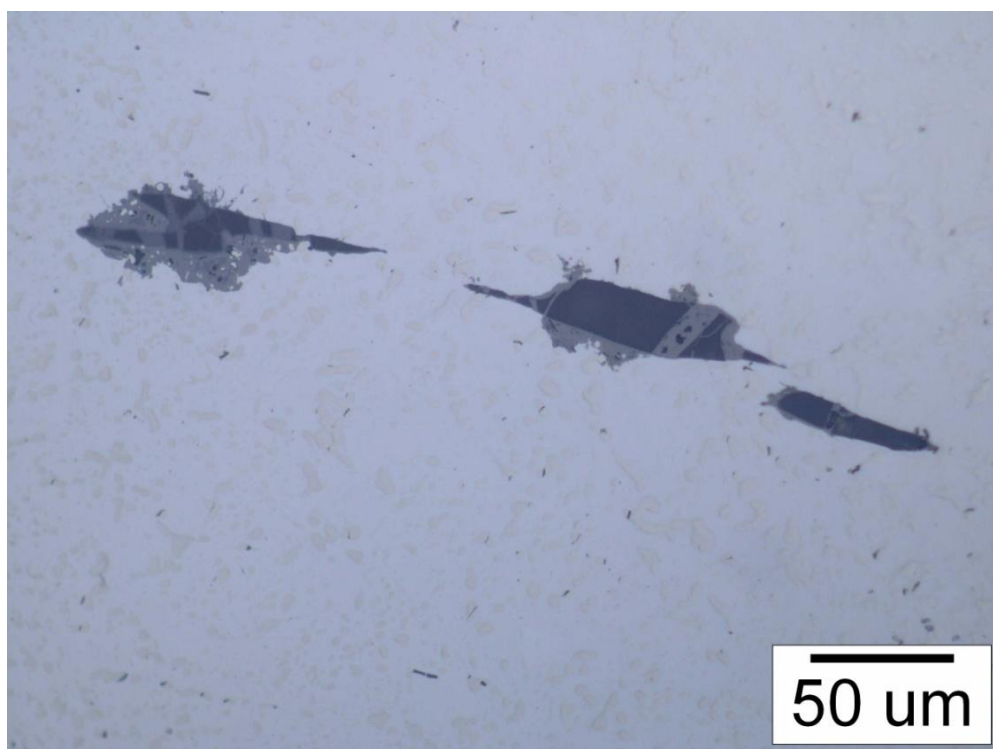
Slika 41. Izduženi uključak s pozicije između 4 i 5



Slika 42. Isto područje kao na slici 41.



Slika 43. Uključci s pozicije 4



Slika 44. Uključak s pozicije 9

4.2.2. Analiza u nagriženom stanju

Na slici 45. prikazana je makrostruktura analiziranog uzorka izazvana nagrižanjem u otopini dušične kiseline u etilnom alkoholu. Makrostruktura uz oštricu mača (na desnoj strani slike) i u gornjem dijelu presjeka izgleda drugačije od makrostrukture u preostalom dijelu uzorka.

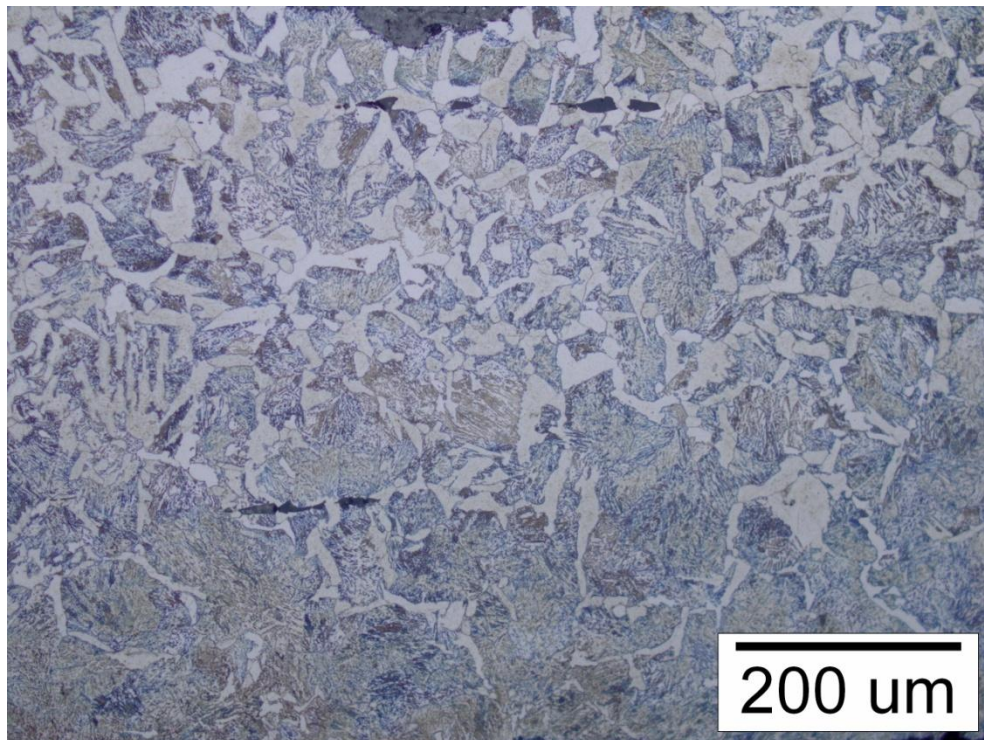
Na slikama koje slijede vidi se mikrostruktura na karakterističnim pozicijama naznačenim na slici 36.



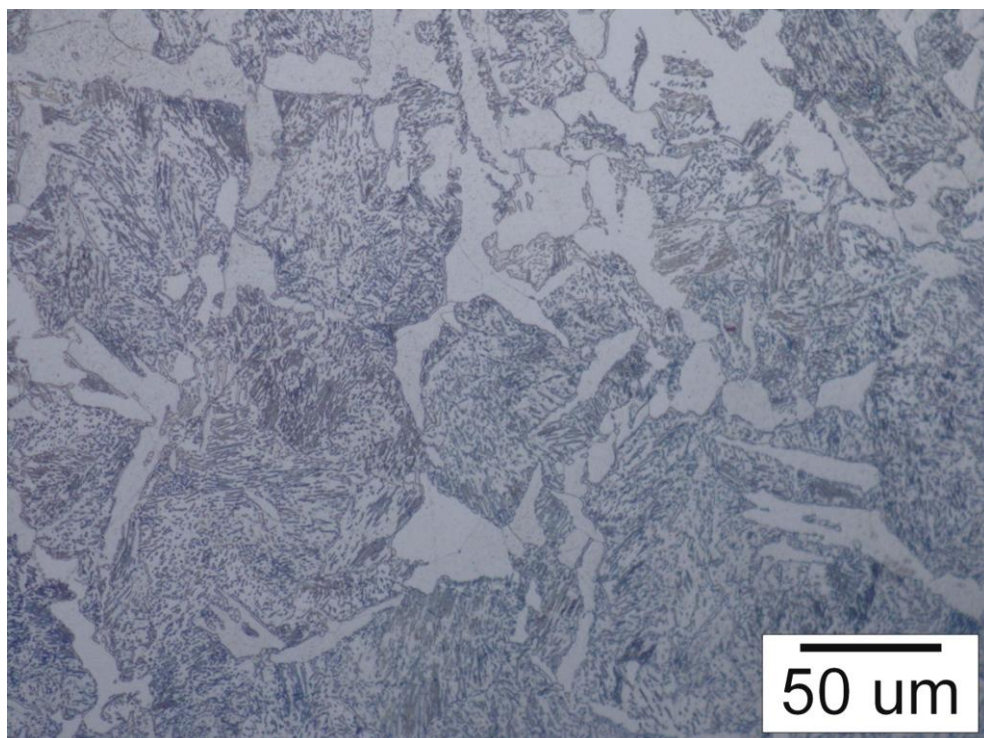
Slika 45. Makrostruktura uzorka

Područje uz oštricu (pozicija 1) ima feritno- perlitnu mikrostrukturu (svijetla zrna su ferit, tamnija su perlitna). Tamni izduženi oblici su uključci.

Perlita ima više što je udaljenost od ruba veća, donji dio slike 46. i 47.

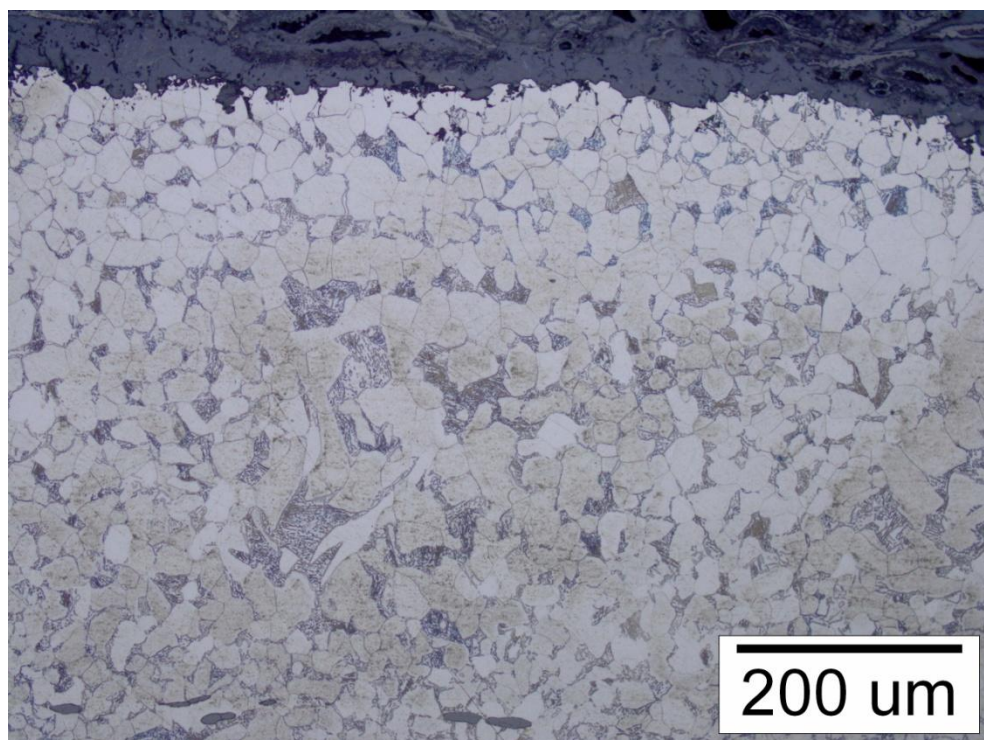


Slika 46. Mikrostruktura na oštrici mača

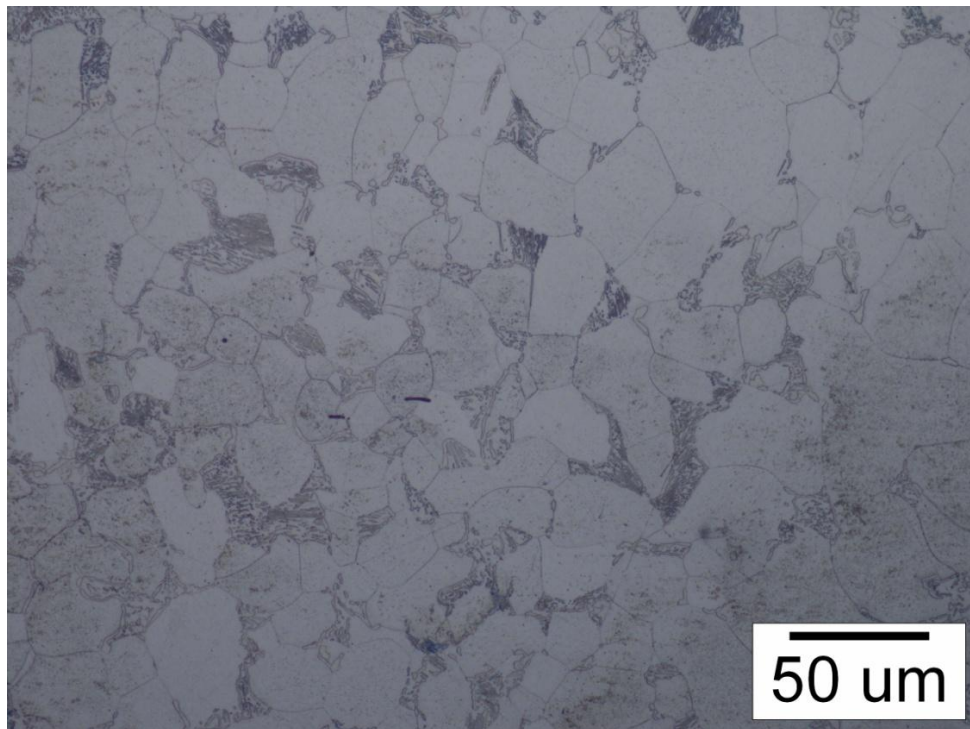


Slika 47. Isto kao slika 46. uz veće povećanje

Na slikama 48. i 49. prikazana je mikrostruktura malo dalje od oštrice uz gornji rub (pozicija 2). Mikrostruktura je feritno-perlitna s većim volumnim udjelom ferita; kristalna zrna su pravilnog oblika, ujednačena po obliku i veličini.

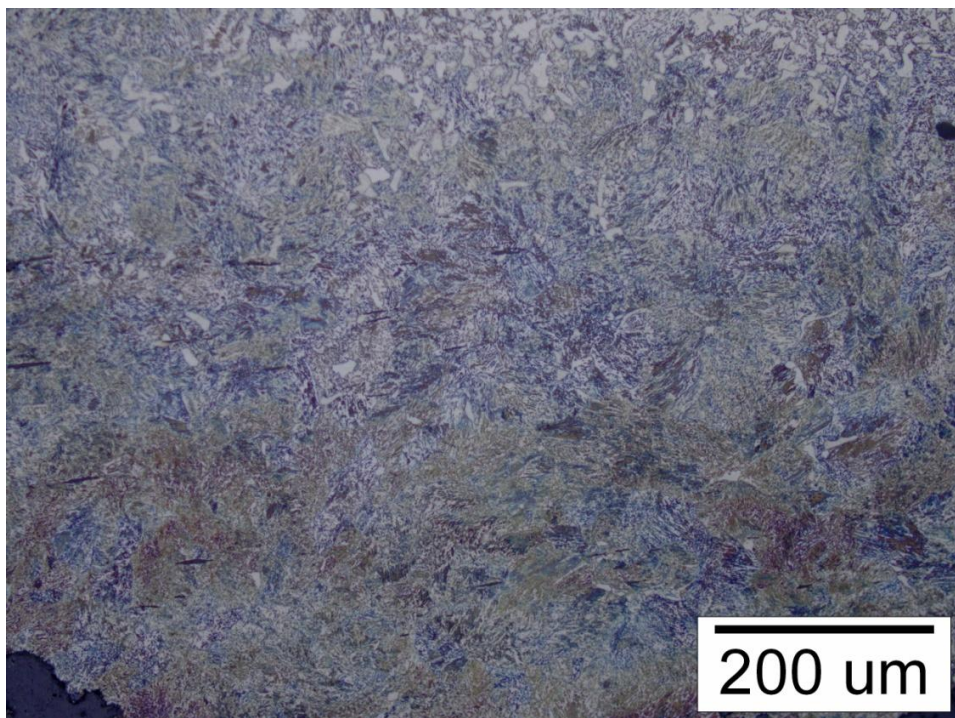


Slika 48. Mikrostruktura na poziciji 2

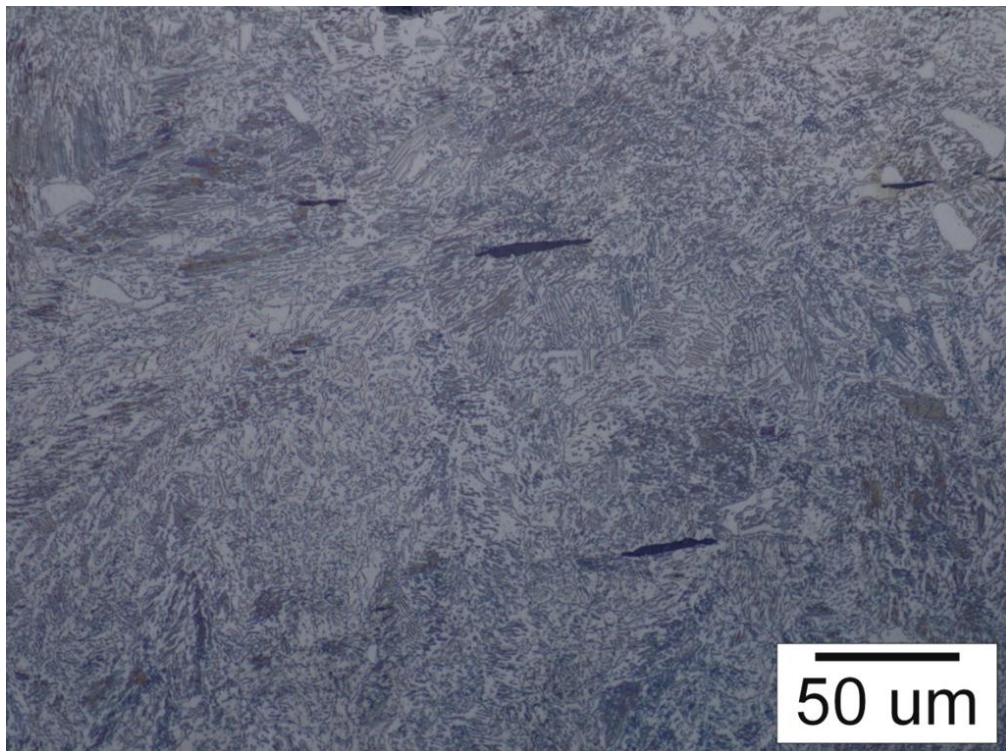


Slika 49. Isto kao slika 48. uz veće povećanje

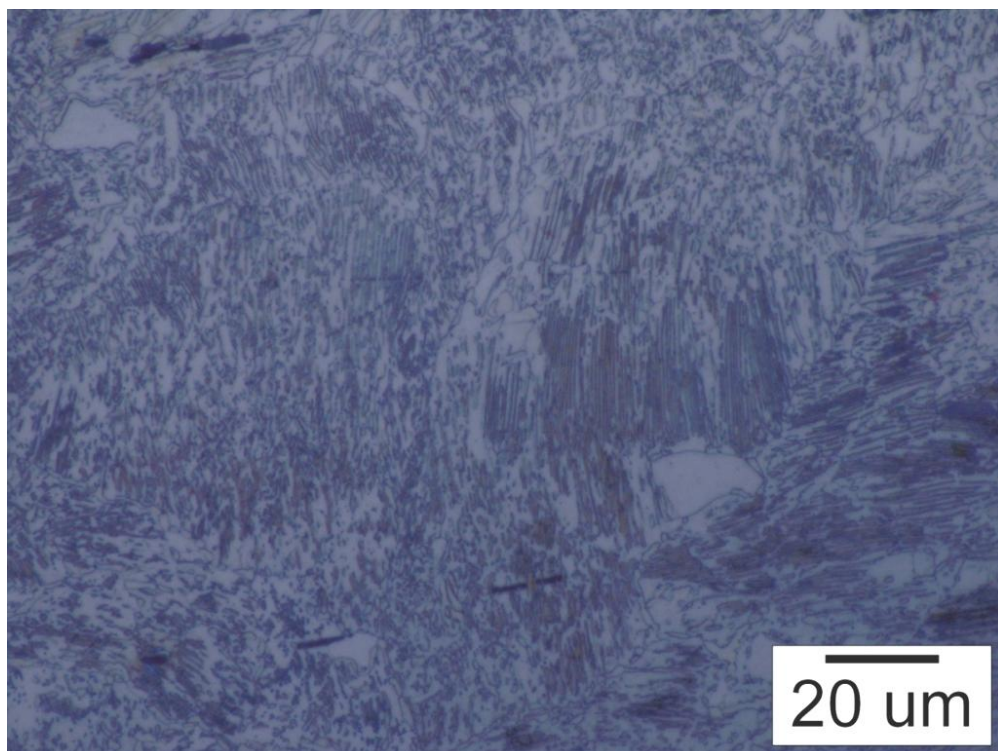
Na istoj udaljenosti od oštrice prema donjem rubu (pozicija 3), mikrostruktura postupno prelazi u 100 %-perlit, slike 50., 51. i 52. Osim perlita vide se i izduženi uključci, tamni izduženi oblici na slici 51. i 52.



Slika 50. Mikrostruktura na poziciji 3

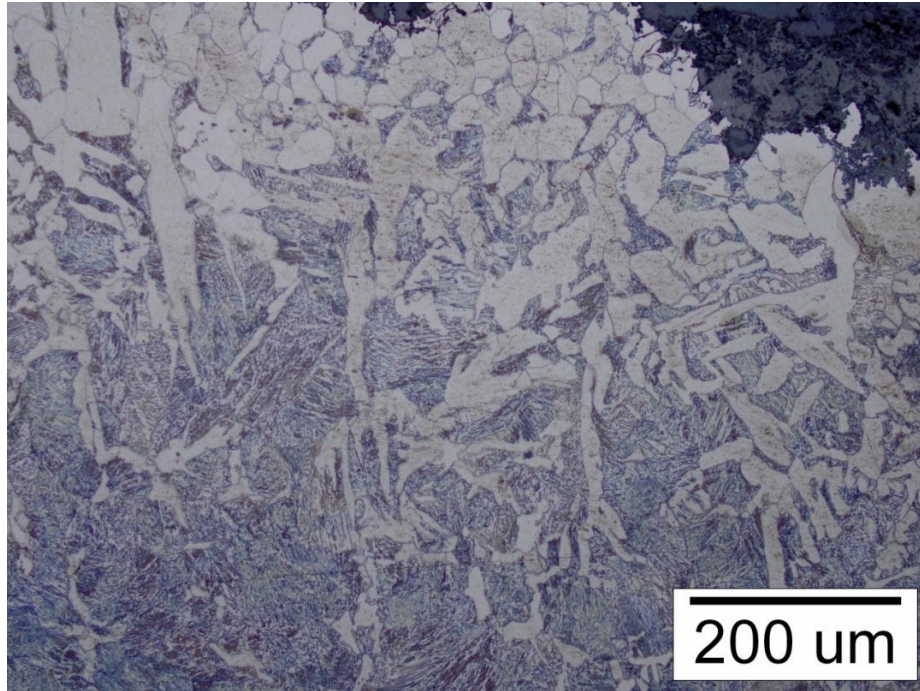


Slika 51. Isto kao slika 50. uz veće povećanje

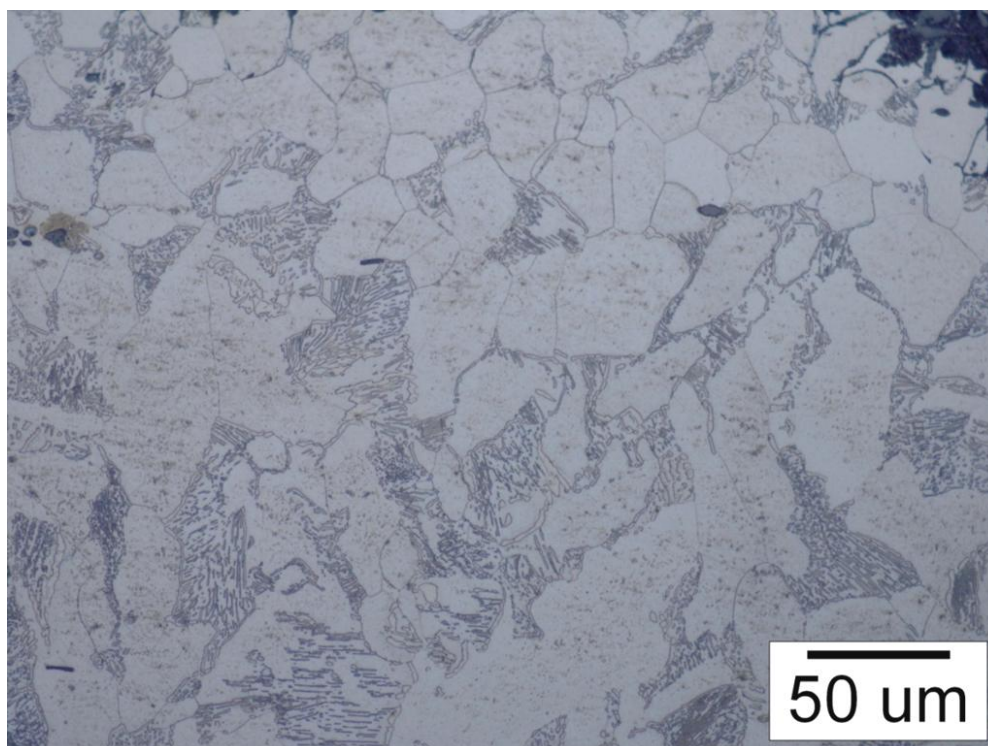


Slika 52. Isto kao slika 51. uz veće povećanje

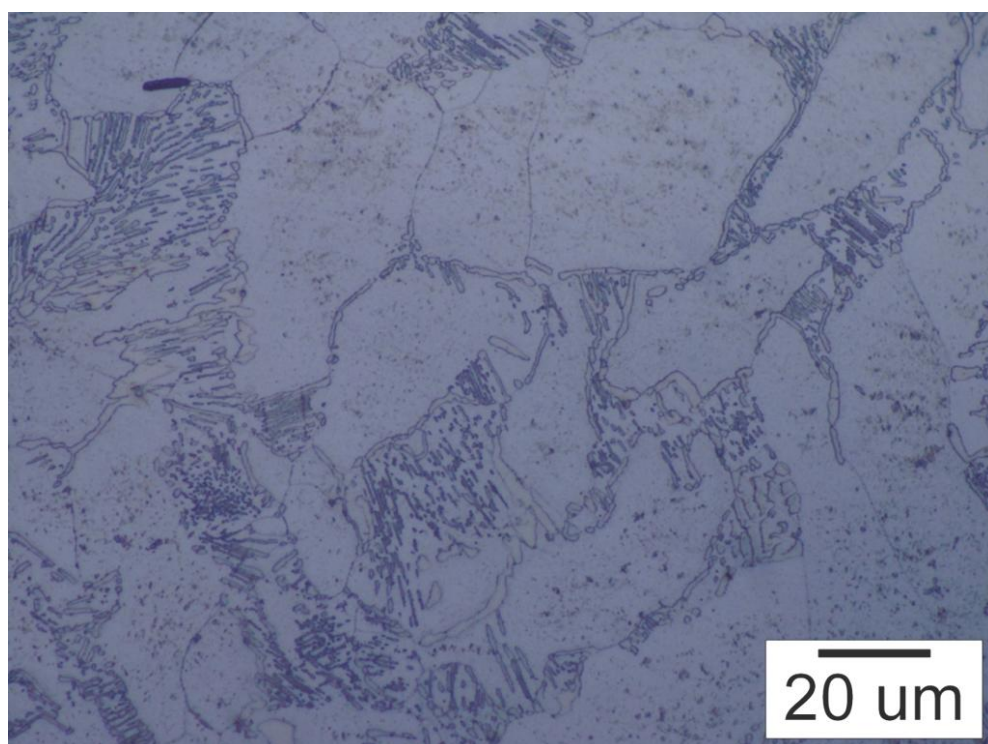
Na slici 53. prikazana je mikrostruktura uzorka na poziciji 4. Na rubu je mikrostruktura skoro potpuno feritna sa sitnim, pravilnom kristalnim zrnima. S udaljenošću od ruba raste udio perlita, feritna zrna su krupnija i izdužena. Lamelle eutektoidnog karbida u perlitu su isprekidane, a perlitna zrna nemaju uobičajenu laminarnu strukturu (slike 54 i 55).



Slika 53. Mikrostruktura na poziciji 4

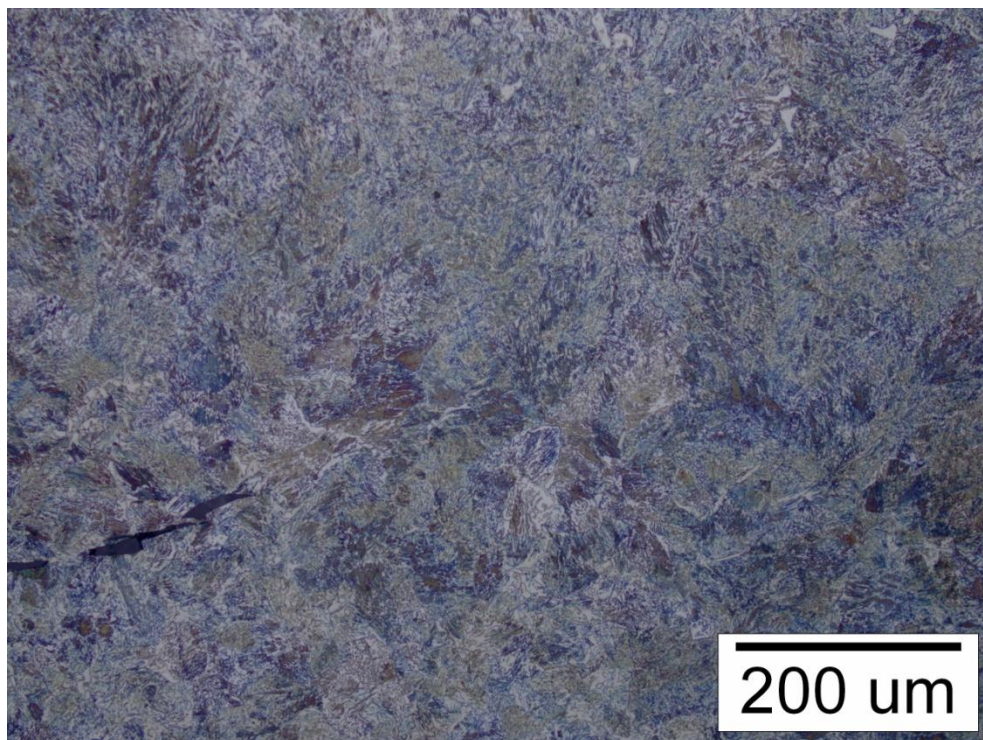


Slika 54. Isto kao slika 53. uz veće povećanje

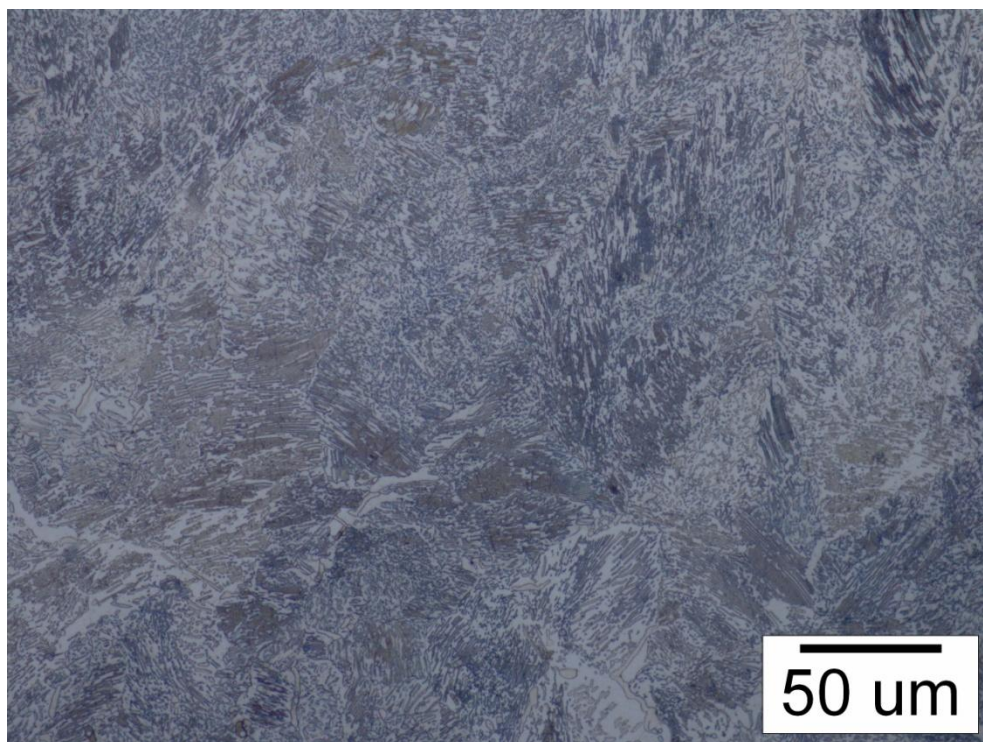


Slika 55. Feritna zrna (svijetla), isprekidane lamele eutektoidnog karbida u perlitnim zrnima i karbidi po granicama zrna

Mikrostruktura na poziciji 5 sastoji se skoro u potpunosti od perlita, a predočena je slikama 56. i 57.

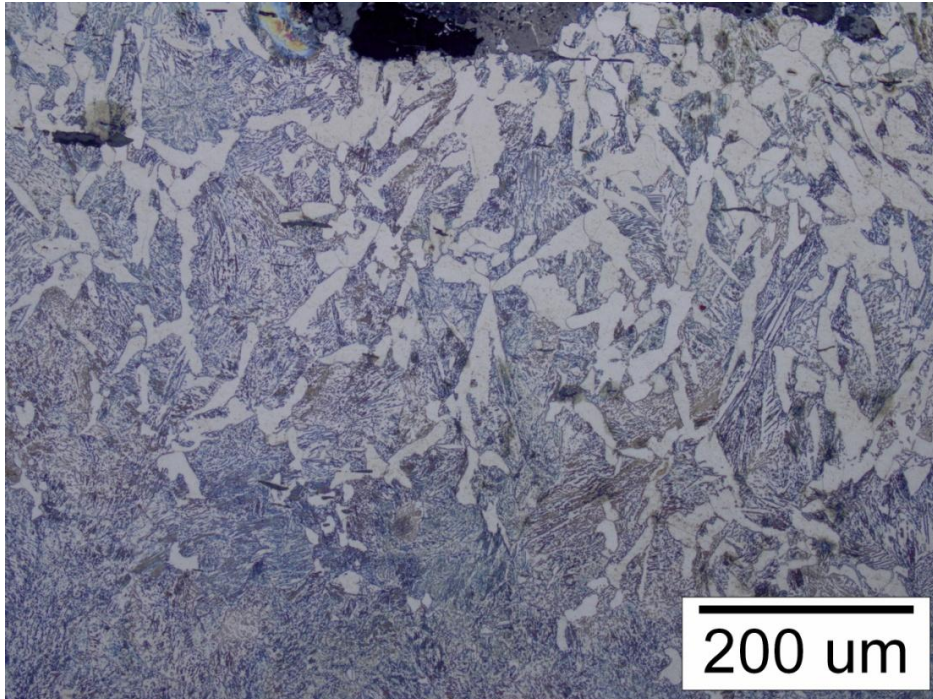


Slika 56. Mikrostruktura na poziciji 5

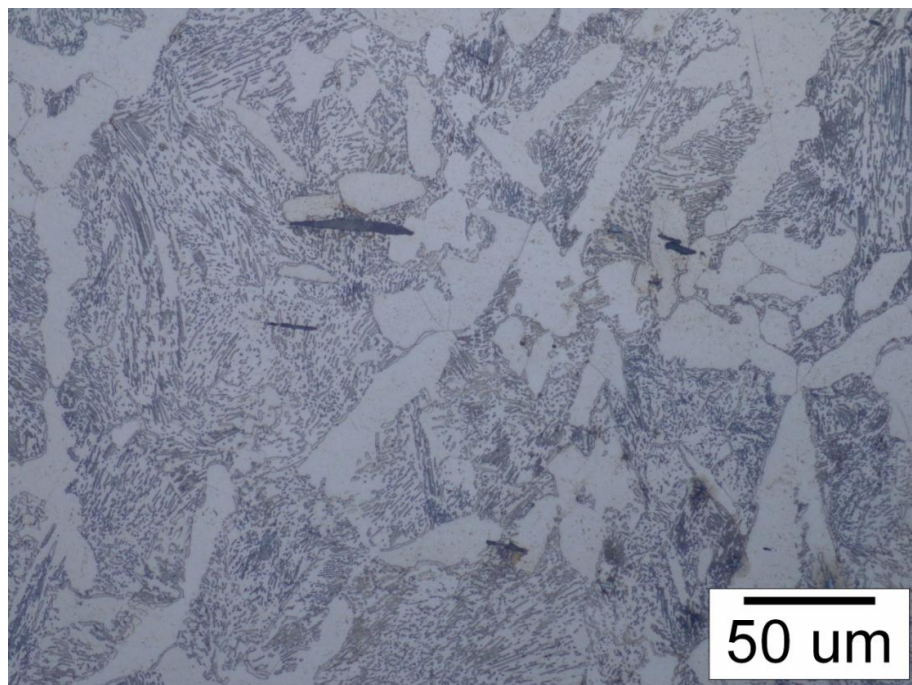


Slika 57. Isto kao slika 56., uz veće povećanje

Mikrostruktura na poziciji 6 prikazana je na slikama 58. i 59. Uz rub je feritno perlitna, s udaljenošću od ruba povećava se udio perlita. Osim ferita i perlita, u mikrostrukтури su prisutni i izduženi uključci.

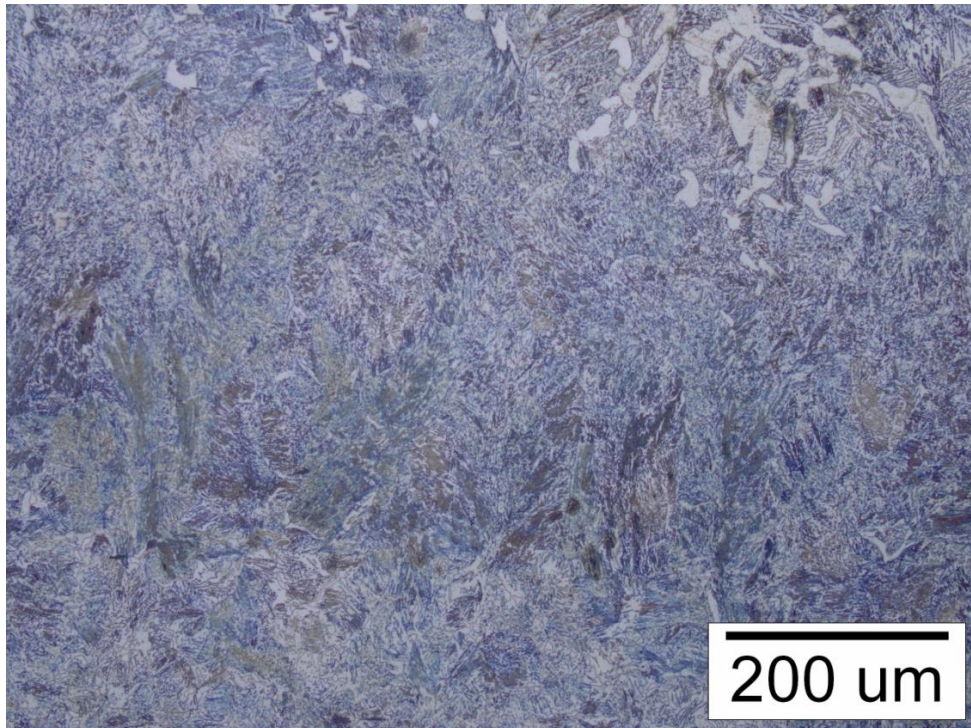


Slika 58. Mikrostruktura na poziciji 6

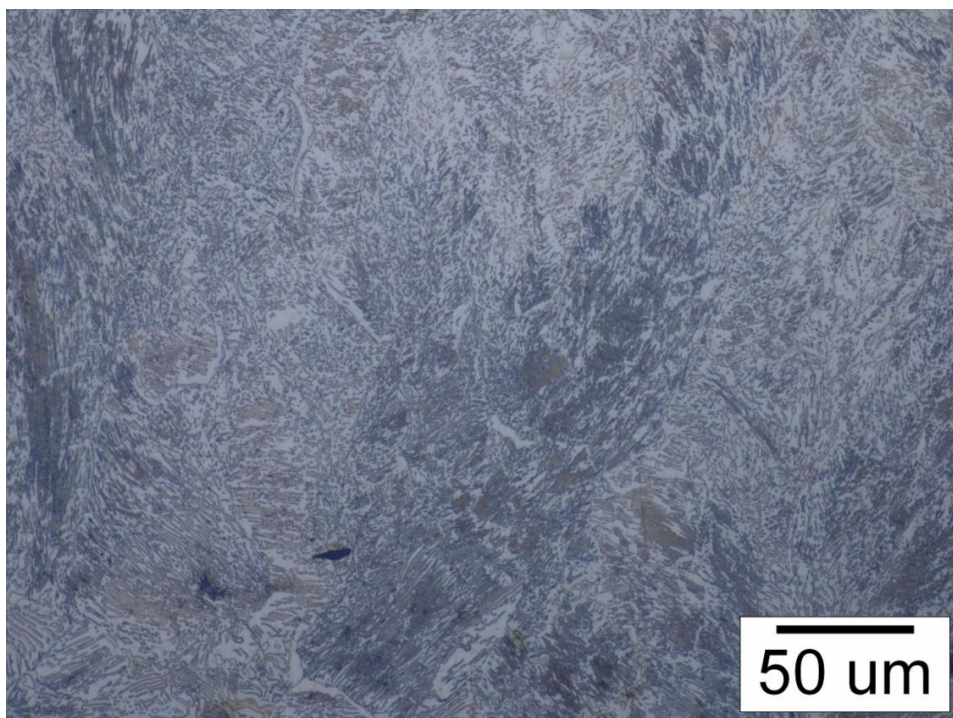


Slika 59. Isto kao slika 58., uz veće povećanje

Feritno-perlitna mikrostruktura s gornjeg ruba, postupno prelazi u potpuno perlitnu, prikazanu na slici 60. Na slici 61. vidi se da je i ovdje poprilično narušena pravilna lamelarna struktura perlita.

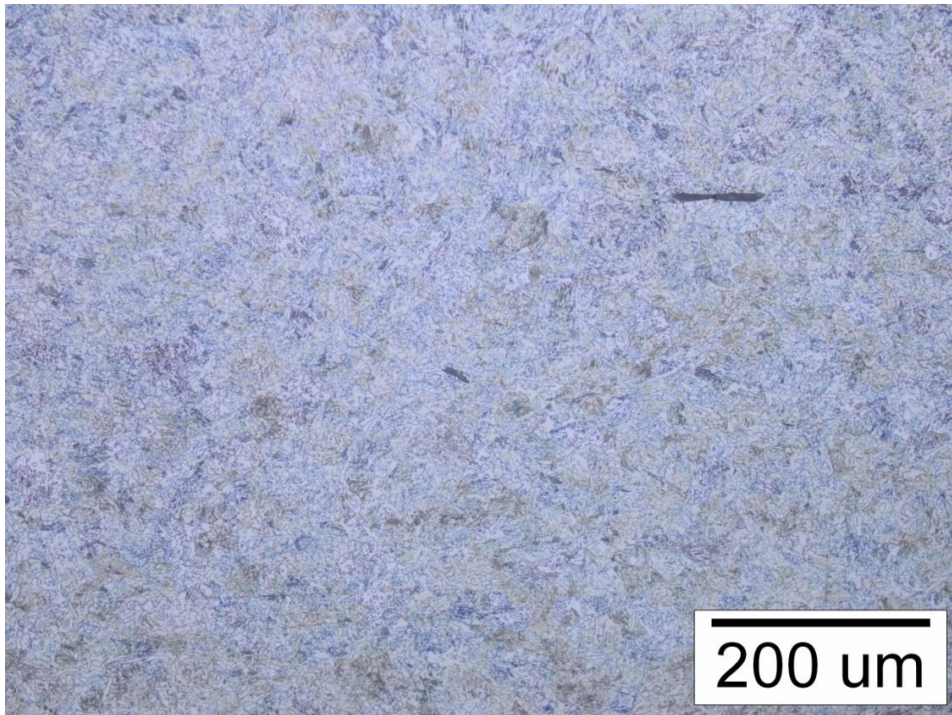


Slika 60. Mikrostruktura na poziciji 7

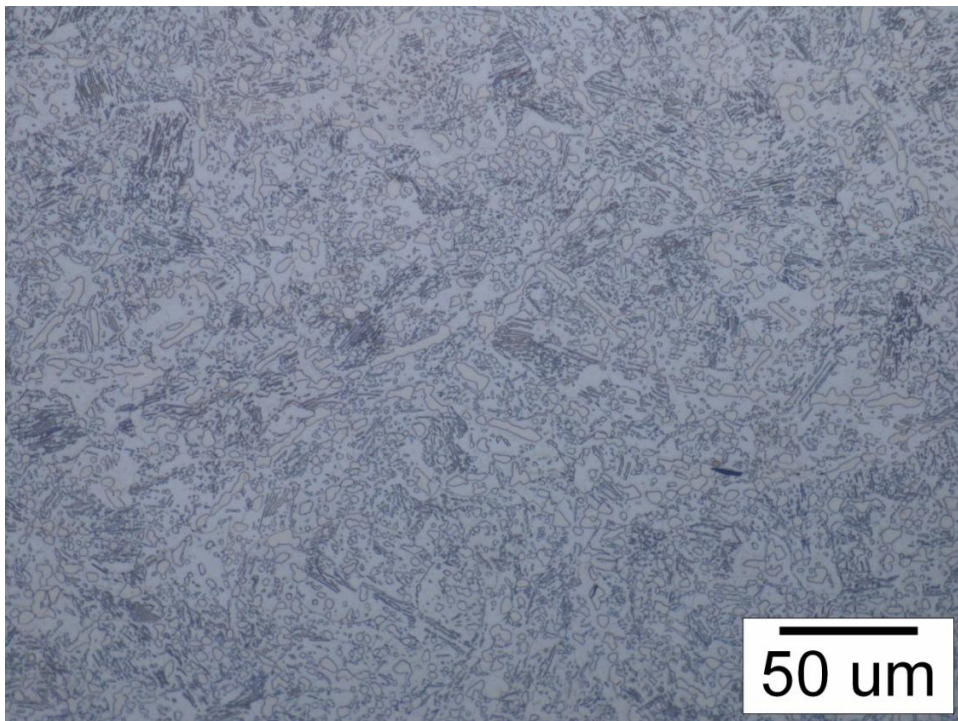


Slika 61. Isto kao slika 60., uz veće povećanje

Još niže prema donjem rubu, na poziciji 8, mikrostruktura se sastoji od sferoidiziranih karbida u feritnoj osnovi. Mjestimice se vide izduženi uključci, slike 62. i 63.

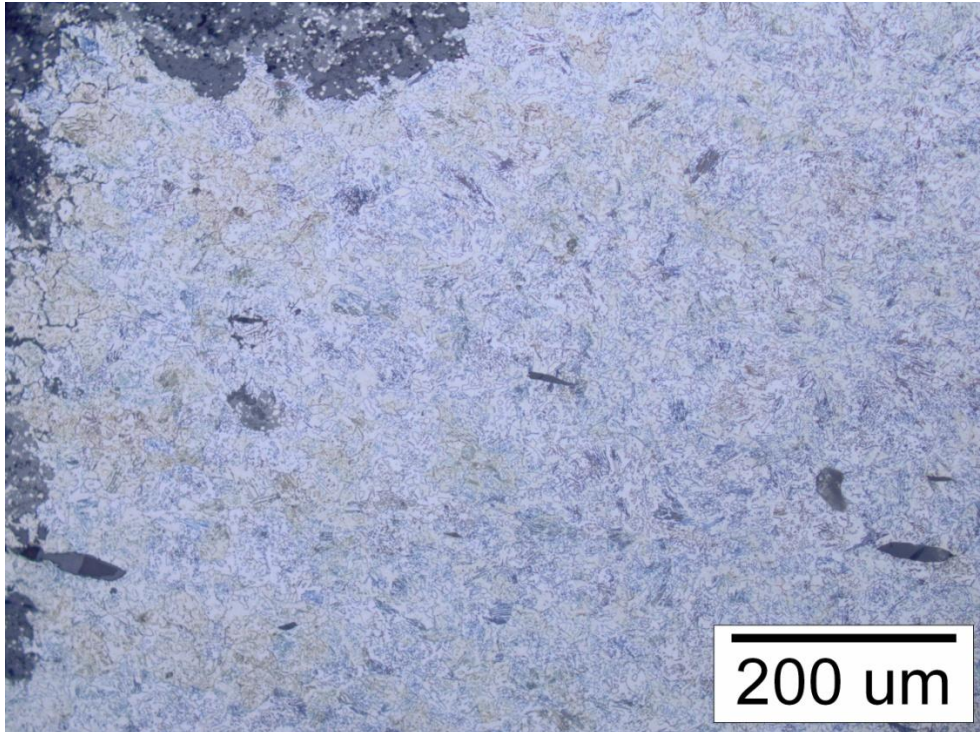


Slika 62. Mikrostruktura na poziciji 8

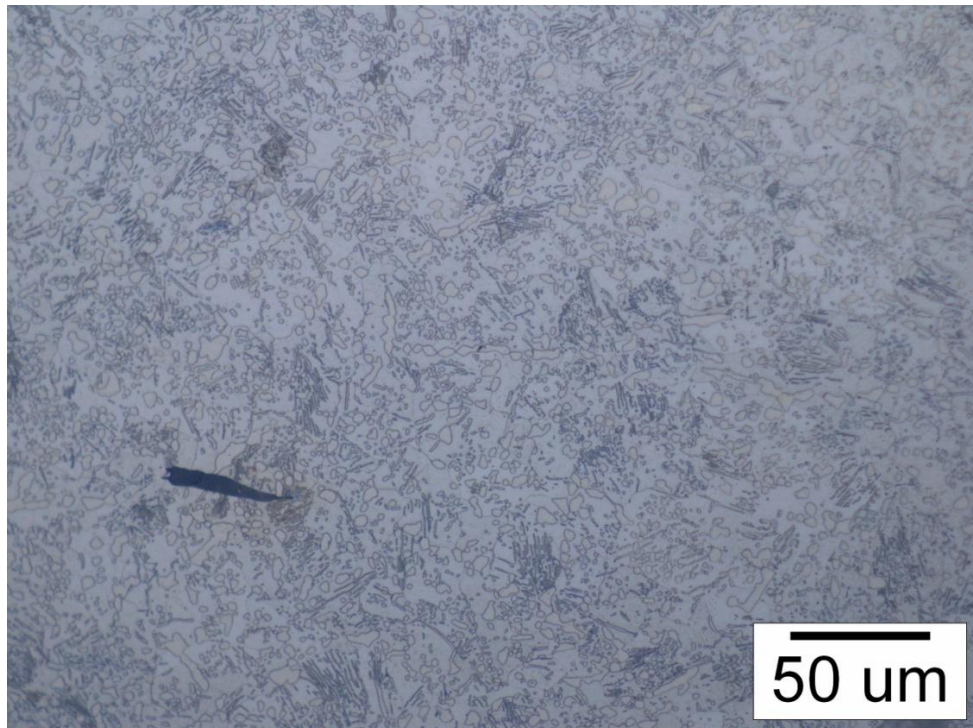


Slika 63. Isto kao slika 62., uz veće povećanje

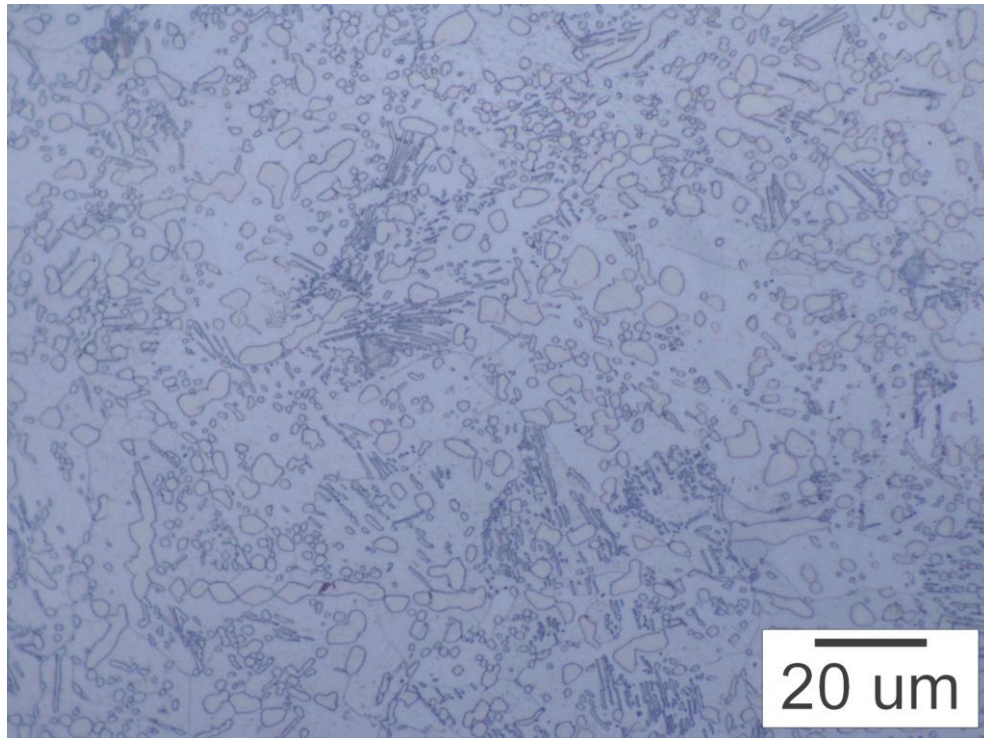
Na slikama 64., 65. i 66. prikazana je mikrostruktura na poziciji 9. Sastoji se od skoro potpuno sferoidiziranih karbida u feritnoj osnovi. Samo mjestimice mogu se uočiti ostaci perlitne, lamelarne strukture. Također se vide uključci i korozijski produkti.



Slika 64. Mikrostruktura na poziciji 9



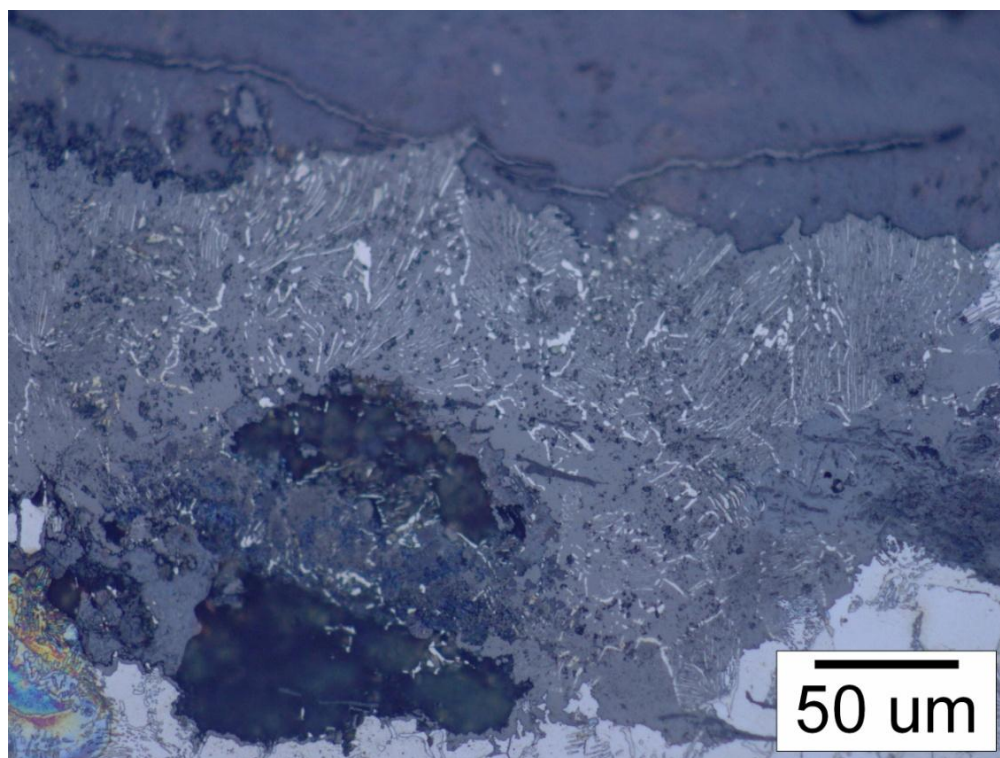
Slika 65. Isto kao slika 64., uz veće povećanje



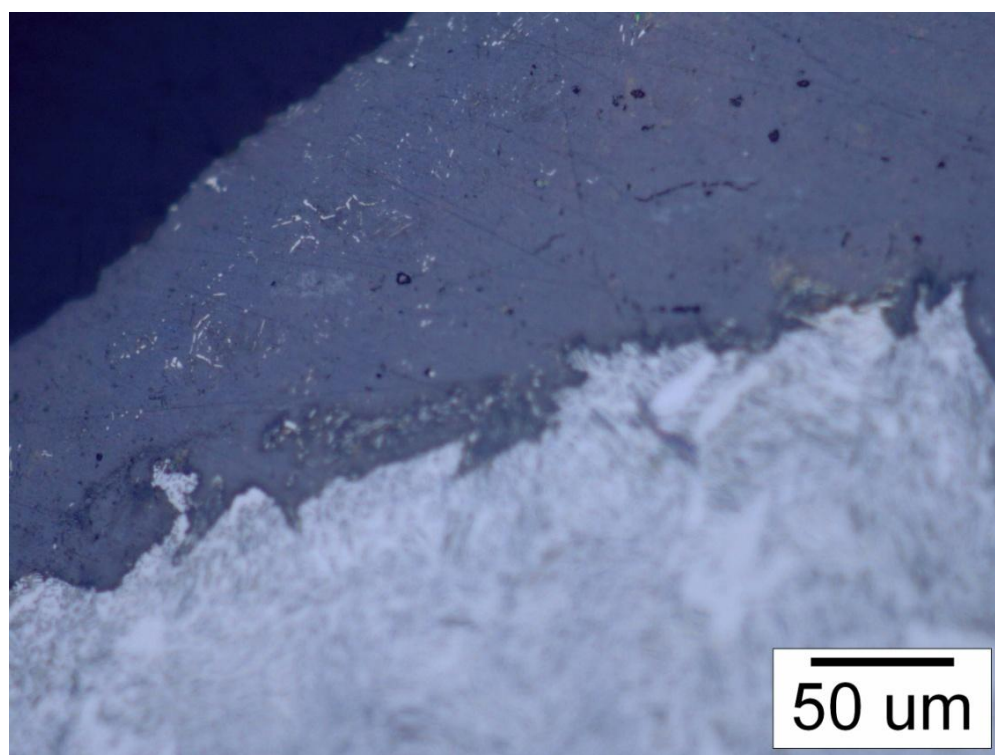
Slika 66. Karbidi u feritnoj osnovi na poziciji 9

Na slikama 67. i 68. prikazani su slojevi korozijskih produkata na površini uzorka. Svijetle nakupine u sloju ostaci su eutektoidnih i sekundarnih karbida. Ovo je dobar primjer za ono što se podrazumijeva pod pojmom *duh mikrostruktura*.

Radi se o ostacima originalne mikrostrukture u sloju korozije, tj. fazama koje nisu uništene korozijom.



Slika 67. Eutektoidni i sekundarni karbidi u oksidnom sloju na površini uzorka



Slika 68. Ostaci karbida u oksidnom sloju

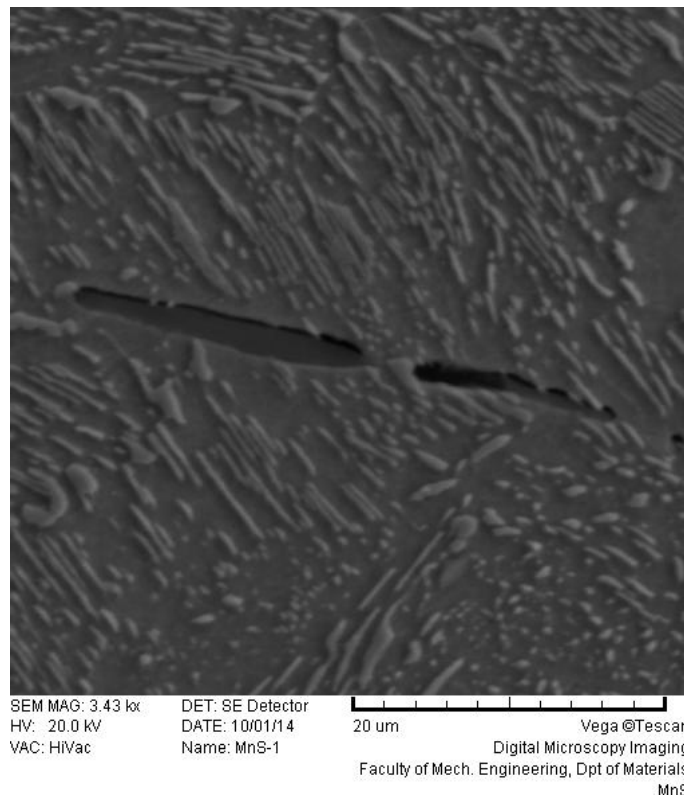
4.3. Analiza mikrostrukture na elektronskom mikroskopu

Analiza je provedena na pretražnom elektronskom mikroskopu (SEM) u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Uzorak se smješta u komoru mikroskopa te se pravilnim pomicanjem fokusiranog snopa elektrona po površini uzorka formira slika. Koristi se za proučavanje strukture te uz pomoć EDS detektora, za određivanje kemijskog sastava osnovnog materijala i uključaka.

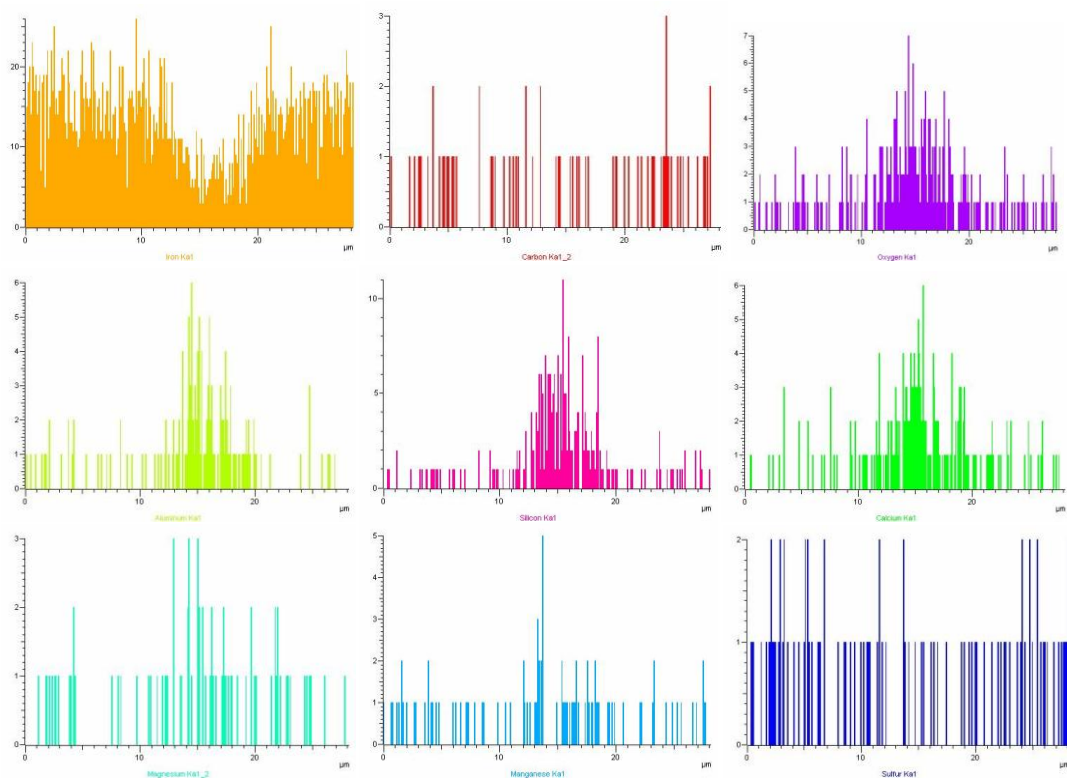
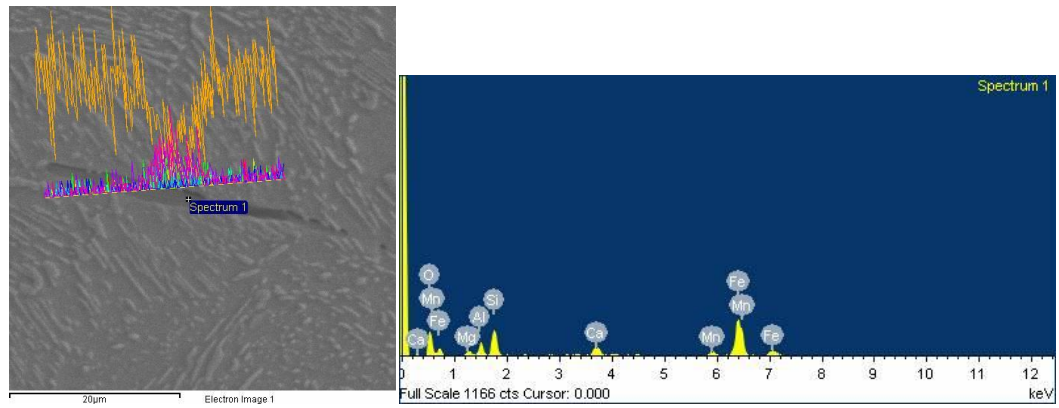
Na slici 69. prikazan je uključak na kome je provedena linijska EDS analiza. Rezultati analize prikazani su na slici 70.

Na temelju rezultata može se zaključiti da, u odnosu na osnovni materijal, u uključku ima puno više Al, Si, Ca i O, a puno manje Fe. Magnezija i mangana ima neznatno više nego u osnovnom materijalu, a udio sumpora i ugljika je isti kao u osnovnom materijalu.

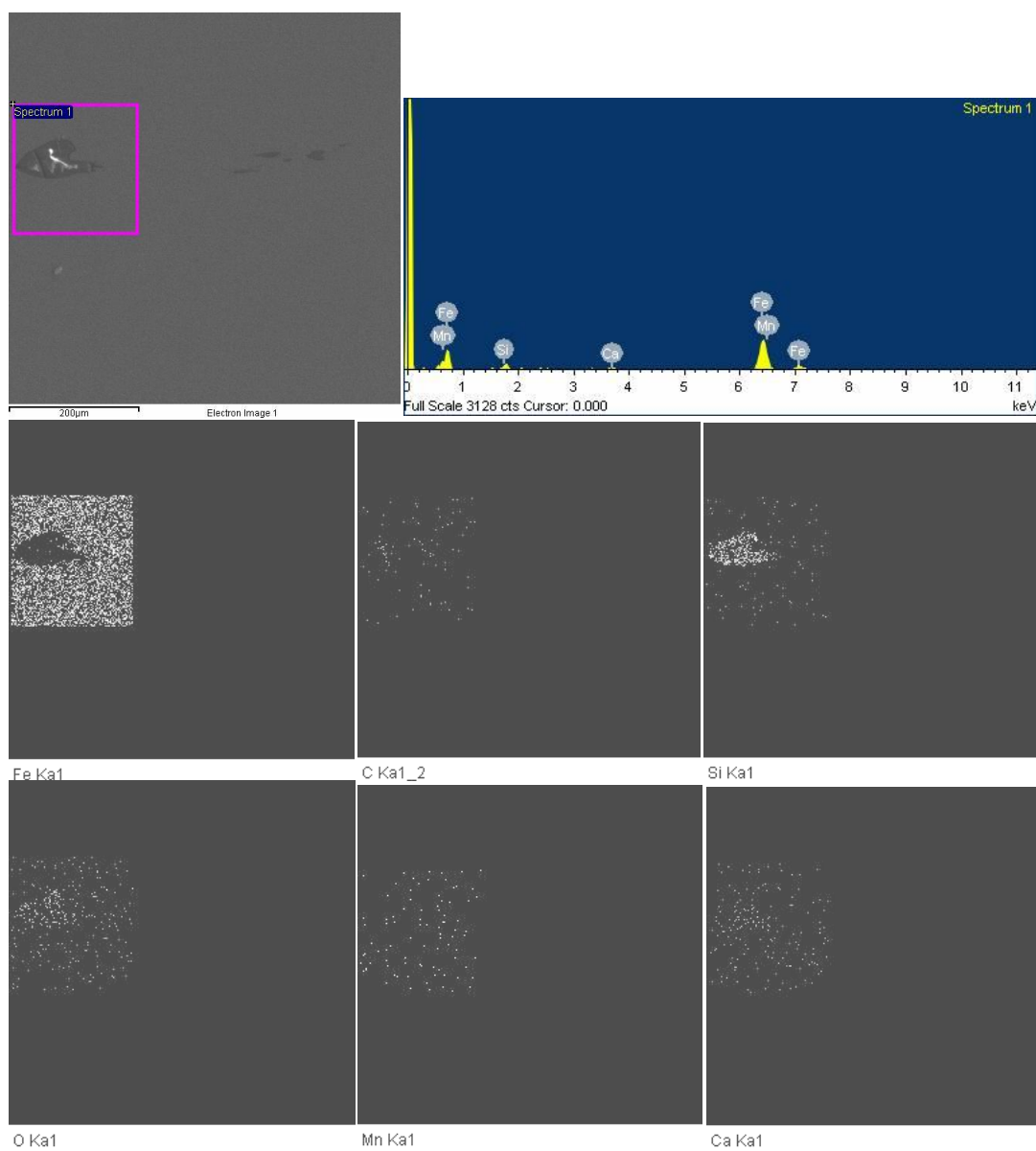
Na slici 71. prikazani su rezultati površinske EDS analize. Sadržaj silicija i kisika u uključku je puno veći, a sadržaj željeza puno manji u odnosu na osnovni materijal. Ugljika i mangana ima podjednako, a kalcija neznatno više u uključku.



Slika 69. Izgled uključka analiziranog SEM-om



Slika 70. SEM analiza, EDS spektar i rezultati analize komponenata u aluminosilikatnom uključku



Slika 71. SEM analiza, EDS spektar i rezultati analize komponenata u silikatnom uključku

4.4. Mjerenje mikrotvrdoće

Mikrotvrdoća analiziranog uzorka izmjerena je u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Mikrotvrdoća je određena metodom po Vickersu na uređaju WILSON-WOLPERT TUKON 2100 B proizvođača INSTRON. Izvršena su mjerenja s opterećenjem od 1,96N.

S obzirom na vrlo heterogenu mikrostrukturu uzorka mikrotvrdoća je izmjerena na različitim pozicijama.

Dobiveni su sljedeći rezultati (srednje vrijednosti od tri mjerenja):

Mikrotvrdoća feritne faze na poziciji 1: 198 HV_{0,2}

Mikrotvrdoća perlitne faze na poziciji 1: 243 HV_{0,2}

Mikrotvrdoća perlitne faze na poziciji 6: 270 HV_{0,2}

Mikrotvrdoća perlitne faze na poziciji 8: 234 HV_{0,2}

5. Analiza rezultata

U svrhu karakterizacije mikrostrukture analiziran je poprečni presjek keltskog mača u poliranom i nagriženom stanju.

Analizirana je mikrostruktura osnovnog materijala i sloja korozije na površini mača. U osnovnom materijalu od velike važnosti je oblik, veličina, količina i raspored nemetalnih uključaka te fazni sastav osnovne mikrostrukture. U sloju korozije posebna pozornost se posvetila ostacima originalne mikrostrukture koji nisu uništeni korozijom. Uzorak je analiziran pomoću optičkog mikroskopa i EDS analizom pretražnim elektronskim mikroskopom.

Rezultati analize mogu dati podatke o rudi od koje je dobiven osnovni materijal, a mogu poslužiti u rekonstrukciji proizvodnog procesa korištenog pri dobivanju keltskog mača.

Na poliranom uzorku detektirani su uključci, koji su izduženi, a prema boji i obliku odgovaraju uključcima manganovog sulfida (svijetlo sivi) i silikatnim uključcima (tamno sivi). Silikatni uključci potječu iz željezne rude i implementirani su u metalnu matricu. Uključci koji se nalaze bliže oštrici mača manji su od uključaka koji se nalaze dalje od oštrice. To je sigurno posljedica intenzivnije termomehaničke obrade ovog dijela mača (kovanje) zbog postizanja oblika oštrice.

Već u poliranom stanju u korozijskom sloju vide se ostaci originalne mikrostrukture. Prema njihovom obliku i rasporedu najvjerojatnije se radi o eutektoidnim karbidima.

U nagriženom stanju otkrivena je mikrostruktura osnovnog materijala. Uočena su dva karakteristična područja, jedno s feritno-perlitnom mikrostrukturom, a drugo s potpuno perlitnom mikrostrukturom. Na temelju toga može se s velikom sigurnošću zaključiti da je pri izradi mača provedeno pougljičavanje i da dio mača s perlitnom mikrostrukturom sadrži oko 0,8 %C. U područje s feritno-perlitnom mikrostrukturom ugljik nije difundirao i tu ga ima manje od 0,8 %. U jednom dijelu feritno-perlitne mikrostrukture kristalna zrna ferita i perlita su relativno sitna, pravilnog oblika i ujednačena. S većom udaljenošću od oštrice, kristalna zrna ferita i perlita postaju krupnija i nepravilnijeg oblika.

U monofaznom perlitnom području eutektoidni cementit uglavnom nema lamelarni oblik već je u sferoidnom obliku. To je najvjerojatnije posljedica termomehaničke obrade.

Iako je bilo je za očekivati da na oštrici mača bude najviše ugljika to se nije pokazalo. Postoji mogućnost da je korozija uništila veći dio oštrice sve do dijela u koji nije difundirao ugljik. Ako je i bilo martenzita na samoj oštrici mača, on je također uništen korozijom. Zbog visokog stupnja korozije teško je zaključiti kakav je bio originalni oblik mača i koliko duboko je korozija uništila osnovni materijal na pojedinim dijelovima.

Rezultati linijske i površinske analize pokazali su da se uključci međusobno razlikuju po sastavu. U nekim uključcima ima dosta Al, Si, Ca i O, a u drugima samo Si, Ca i O. u svim uključcima ima puno manje željeza u odnosu na osnovni materijal. Ugljika i mangana ima podjednako u uključcima i u osnovnom materijalu.

Mjerenje mikrotvrdoće provedeno je u feritnoj i perlitnoj fazi. Mikrotvrdoća feritne faze je 198 HV_{0,2}, a mikrotvrdoća perlita je između 234 HV_{0,2} i 270 HV_{0,2}. Niže tvrdoće perlita dobivene su u zrnima sa sferoidiziranim eutektoidnim cementitom.

6. Zaključak

Na temelju provedene analize može se zaključiti sljedeće:

Po cijelom osnovnom materijalu ima puno nemetalni uključaka koji se razlikuju po veličini i obliku. Najvjerojatnije potječu iz rude, razlikuju se po sastavu, a oblik im ovisi o stupnju termomehaničke obrade.

Rub uzorka potpuno je prekriven slojem korozijskih produkata. Mjestimice se u njima mogu vidjeti ostaci originalne mikrostrukture, tzv. *duh mikrostrukture*. Radi se o lamelama eutektoidnog cementita koji je odolijevao koroziji kroz dugi niz godina.

Mikrostruktura osnovnog materijala je dosta heterogena. Mjestimice se vidi feritno-perlitno područje sa sitnim ujednačenim kristalnim zrnima koja oblikom i veličinom jako sličje normaliziranoj mikrostrukturi. Na nekim mjestima zrna su puno krupnija i nepravilnijeg oblika. Dio presjeka ima monofaznu perlitnu mikrostrukturu. U području koje je bliže sredini mača eutektodini cementit nije u lamelarnom već u sferoidnom obliku.

Zbog velike zahvaćenosti korozijom teško je zaključiti koliko je korozija zahvatila osnovni materijal u pojedinim dijelovima mača i kakva je bila početna mikrostruktura na oštrici mača.

Mikrotvrdoća feritne faze je 198 HV_{0,2}. Mikrotvrdoća perlitne faze s lamelarnim cementitom je 270 HV_{0,2}, a mikrotvrdoća perlita sa sferoidiziranim eutektoidnim karbidom je 234 HV_{0,2}.

Na fazni sastav, oblik i veličinu zrna utječe početni sastav rude, pougljičavanje i termomehanička obrada.

LITERATURA

- [1] Durand – Charre M., Microstructure of Steels and Cast Irons, Paris 2003.
- [2] Spiel L., Getting to know special steel, Milano 2001.
- [3] Matković T., Fizikalna metalurgija I, Sisak 2009.
- [4] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8c/Chinese_Fining_and_Blast_Furnace.jpg
- [5] https://hr.wikipedia.org/wiki/Latenska_kultura#/media/File:Hallstatt_LaTene.png
- [6] http://www.edunet.ch/classes/marin/la_tene.htm
- [7] https://hr.wikipedia.org/wiki/Plitko_ognji%C5%A1te
- [8] http://www.gfos.unios.hr/portal/images/stories/studij/strucni/metalne-konstrukcije/1_proizvodnja%20celika%20metalografija.pdf
- [9] Glavaš Z., Dolić N., Metalurgija željeza, Sisak 2014.
- [10] Gabrić I., Šitić S., Materijali I, Split 2012.
- [11] https://hr.wikipedia.org/wiki/Frana%C4%8Dka#/media/File:Carolingian_Empire_map_1895.jpg
- [12] http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/10%20NN%20Posebni%20_novi_%20materijali%20i%20svojstva.pdf
- [13] https://en.wikipedia.org/wiki/Japanese_swordsmithing#/media/File:Tamahagan_e.jpg
- [14] <http://www.swordsofnorthshire.com/blog/the-ancient-japanese-methods-of-sword-making.html>
- [15] Yaso M., Takaiwa T., Minagi Y., Study of microstructures on cross section of japanese sword, 2009.
- [16] <https://sr.scribd.com/doc/148822493/Seminarski-Rad-Mikroskopi#scribd>
- [17] Ghiara G., Piccardo P., Microstructural Features in Corroded Celtic Iron Age Sword Blades, 2014.
- [18] <http://www.olympus-ims.com/en/applications/nmi-analysis/>

PRILOZI

II. CD-R disk