

Werner Kochmann, Peter Paufler, Marianne Reibold, Alexandr A. Levin,
D.C. Meyer

Nanostrukturiertes Gefüge historischer Damaszener Säbel

Kurzmitteilung

Damaszener Klingen sind wegen der Schärfe ihrer Schneiden, der Schönheit ihrer Oberflächenverzerrungen und faszinierender Legenden über ihre Herstellung berühmt geworden (z.B. [1]). Sie wurden aus Rohmaterial indischer Herkunft (sog. ‚wootz‘) hergestellt, wobei sowohl dessen genaue chemische Zusammensetzung als auch Details der nachfolgenden thermomechanischen Behandlung lange Zeit wohlgehetetes Geheimnis der einschlägigen Schmiede blieb. Erst durch eine Reihe materialwissenschaftlicher Untersuchungen an Originalproben aus Museen und Privatsammlungen sowie durch systematische Versuchsreihen zur Nachahmung dieser Stähle (vgl. z.B.[2-4]) sind die Rezepturen zur Herstellung teilweise wiederentdeckt worden. Dennoch sind einige Fragen bis heute unzureichend beantwortet geblieben. Dazu gehört die Frage nach der Begründung für die ausgefeilte Herstellungsvorschrift des Stahls bzw. nach deren Wirkung auf das Gefüge, das bekanntlich seinerseits materialwissenschaftlicher Angelpunkt für ein grundlegendes Verständnis der Stahleigenschaften ist.

In vorangegangenen Arbeiten haben wir am Beispiel einer Probe des Damaszener Säbels Nr. 10 (Nummerierung nach Zschokke [5]), der auf den Schmied Asad Ullah aus dem 17.Jahrhundert zurückgeht und einem von uns (W.K.) freundlicherweise aus dem Bernischen Historischen Museum zur Verfügung gestellt wurde, den Phasenbestand mit Methoden hochauflösender Elektronenmikroskopie (Philips CM200 FEG) und Röntgendiffraktometrie (Seifert FPM HZG-4) untersucht [6-8]. Dabei wurden Gefügebestandteile gefunden, über die bisher in diesen Stählen noch nicht berichtet worden ist. Es handelt sich um nanoskaligen Zementit Fe_3C , den wir wegen seiner Geometrie als Nanodraht bezeichnen wollen. Er unterscheidet sich von den bekannten Zementitnadeln durch wesentlich kleineren Durchmesser. Abb. 1 zeigt einen Längs- und Abb. 2 einen Querschnitt. Die Drähte sind bereichs-

weise parallel angeordnet. Die übrigen Gefügebestandteile entsprechen weitgehend denen, die bereits von den Autoren [2,9-12] beschrieben worden sind.

Die aus optischer Emissionsspektrometrie abgeleitete Elementzusammensetzung ergab einen Gehalt an Nichteisenbestandteilen von (in Gew.%) C 2.24, Si 0.04, Mn 0.02, P 0.11, S 0.04, Cr <0.01, Ni 0.05, Mo <0.01, Al 0.05, Co 0.05, Cu 0.17, Nb <0.05, Ti <0.01, V 0.02, W <0.01, Pb <0.01, Sn <0.01, Ca <<0.01, Ce <<0.01, B <<0.01, wobei der geschätzte Fehler 0.08 Gew.% für C und 0.01 Gew.% für den Rest beträgt. Dies sind Mittelwerte über Gebiete der Abmessung einiger Millimeter. Elektronenmikrostrahlanalyse mit lateraler Auflösung von Mikrometern zeigte stärkere lokale Schwankungen um



Abb. 1: Parallele Reihung von Nanodrähten, die abschnittsweise stufenförmige Richtungsänderungen aufweisen.

den Mittelwert. In einer für die Elektronenmikroskopie abgedünnten Probe wurde mittels energiedispersiver qualitativer Röntgenelementanalyse Fe, C, B, Nd, Ce, Sm und Th nachgewiesen. Seltenerd-elemente sind bereits von W. Kochmann vorausgesagt worden, nachdem er an einem Wootz von Sachse eine schwache γ -Strahlungsemission beobachtet hatte [13]. Er ordnete diese Radioaktivität dem Thorium zu als Bestandteil der Monazit-Gruppe von Mineralen (RPO_4 , das auch ThO_2 und SiO_2 enthalten kann, R Seltenerdmetall [10,14]), die vermutlich von indischen Metallurgen dem Wootz als Phosphorquelle zugemischt wurden. Die Anwesenheit von Ce ist auch von [10] beobachtet worden.

Nach 24-stündiger Glühung bei 800°C und langsamer Abkühlung verschwinden die Nanodrähte, während die großen Zementitkörner erhalten bleiben [8]. Aus Berichten über den Verlust mechanischer Eigenschaften nach Glühung kann man schließen, dass die Nanodrähte eine wichtige Komponente dieser Eigenschaften sind.

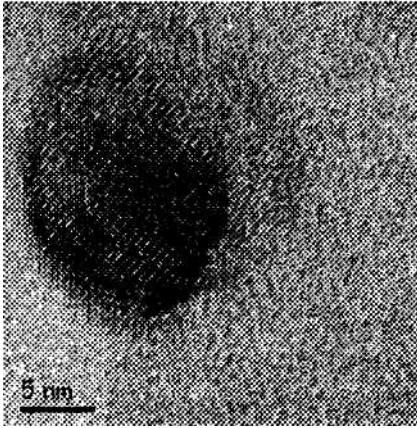


Abb. 2: Nanodraht im Querschnitt. Die Beugungskontraste entsprechen der Struktur von Fe_3C .

Ausgehend von einem Vorschlag Kochmanns [13] und angeregt durch neuere Berichte über die Entstehung von Kohlenstoffnanoröhren (z.B. [14]) wurde eine Probe des Säbels in HCl aufgelöst und die Rückstände elektronenmikroskopisch untersucht. Die eisenhaltigen Phasen sollten sich lösen während reiner Kohlenstoff unlöslich ist. Tatsächlich konnten in den Rückständen erstmals Nanoröhren gefunden werden. Abb. 3 zeigt ein Beispiel.

Über einen möglichen Zusammenhang mit den Nanodrähten besteht indessen noch keine Klarheit. Es könnte sein, dass die Kohlenstoffnanoröhren im Säbel von Anfang an vorhanden sind und wegen des geringeren Kontrastes neben den Drähten nicht zu sehen waren. Als zweite Möglichkeit könnte es sich bei den Drähten um gefüllte

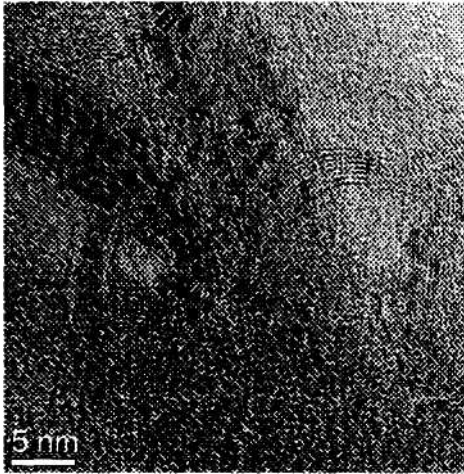


Abb.3: HRTEM-Aufnahme von Nanoröhren im Rückstand einer Probe des Damaszener Säbels Nr. 10 nach Auflösung in HCl. Die kontrastgebenden Röhren zeigen typische Verbiegungen.

C-Nanoröhren gehandelt haben, aus denen der Zementit dann durch das Lösungsmittel entfernt worden ist.

Der geringe Kontrast gegenüber dem Zementit könnte auch hier die Anwesenheit der Kohlenstoffnanoröhren überdeckt haben. Schließlich gibt es auch Angaben anderer Autoren, wonach sich auf C-haltigen Nanodrähten an der Oberfläche Kohlenstoff anreichern kann, der dabei die Struktur der Nanoröhren annimmt. Der Lösungsvorgang müsste dann ebenfalls das Verlassen des Zementits durch die Maschen des C-Käfigs ermöglichen.

ichen.

Die Kohlenstoffnanoröhren könnten das fehlende Bindeglied zwischen unverständenen Rezepturen der Herstellung und den ungewöhnlichen mechanischen Eigenschaften dieser Stähle bilden.

Weitere Untersuchungen dazu sind in Vorbereitung.

Literaturangaben

- [1] M. Sachse, Damaszener Stahl, Stähleisen, Düsseldorf (1993)
- [2] N. Belaiew, J.Iron and Steel Inst. 97 (1918) 417
- [3] O.D. Sherby, J.Wadsworth, Scientific American 252 (1985) 94
- [4] J.D. Verhoeven, Scientific American 284 (1) (2001) 74
- [5] B. Zschokke, Revue de Metallurgie 21 (1924) 635
- [6] W. Kochmann, M. Reibold, R. Goldberg, W. Hauffe, A.A. Levin, D.C. Meyer, T. Stephan, H. Müller, A. Belger, P. Paufler, J. Alloys Comp. 372 (2004) L15.
- [7] A.A. Levin, D.C. Meyer, M. Reibold, W. Kochmann, N.Pätzke, P. Paufler, Crystal Res. Technol. 40 (2005) 905.
- [8] M. Reibold, A.A. Levin, D.C. Meyer, P. Paufler, W. Kochmann, Z.f. Materialk. (2006) (im Druck)
- [9] K. Harnecker, Stahl u.Eisen 44(1924)1409

- [10]D.T. Peterson, H.H.Baker, J.D.Verhoeven, Mat.Char. 24 (1990) 355
- [11]J.D.Verhoeven, steel research 73(2002)356
- [12]J.D.Verhoeven, L.L.Jones, Metallography 20(1987)153
- [13]W. Kochmann, Schreiben an das Krupp-Forschungsinstitut, Essen, vom 19.04.1993 [14]L.A. Chernozatonskii, V.P. Val'chuk, N.A. Kiselev, O.I. Lebedev, A.B. Ormont, D.N. Zakharov, Carbon 35 (1997)749