

Primjena nanomaterijala u prošlosti

Ilić Galić, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:207785>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: prof. fizike

ANA ILIĆ

Diplomski rad

PRIMJENA NANOMATERIJALA
U PROŠLOSTI

Voditelj diplomskog rada: Prof. dr. sc. Antun Tonejc

Ocjena diplomskog
rada:

Povjerenstvo:

izvršeno (5)

1.

Antun Tonejc

Antun Tonejc

Maja Plaminić

2.

Maja Plaminić

Tihomir Vukelja

3.

Tihomir Vukelja

Datum polaganja:

15.07.2009

Zagreb, 2009

SADRŽAJ

ZAHVALA	1
UVOD	2
OPTIČKA SVOJSTVA NANOMATERIJALA	
Metalni nanokristali u glazurama povijesne lončarije	4
Moderne analize glazura	5
Rimsko staklo	10
Bojanje kose	11
Misterij posuđa iz Hessiana	12
MEHANIČKA SVOJSTVA NANOMATERIJALA	
Misteriozni mač iz Srbije	14
Mačevi iz Damaska	20
Utjecaj na zdravlje dobro/loše	34
METODIČKI DIO	38
ZAKLJUČAK	40
REFERENCE	42

*Mojoj majci za beskrajno
strpljenje, podršku i ljubav...*

ZAHVALA

...te cijeloj mojoj obitelji što su mi omogućili školovanje.

Veliko hvala mentoru prof. dr. sc. Antunu Tonejcu na pomoći prilikom odabira teme i izrade diplomskog rada.

Svim profesorima koji su mi predavali, a posebno dipl.ing. Planinki Pećini i doc. dr. sc. Tihomiru Vukelji, što su uvijek imali vremena za mene.

Svim kolegama i kolegicama, a posebno Stipi, za potporu kad je bilo najteže...

Prijateljstva i znanje koje sam na fakultetu stekla, neprocjenjive su vrijednosti i zauvijek ću ih sebično čuvati...

I za kraj, hvala Marinu što je bio i ostao uz mene, znam da nije bilo lako...

UVOD

Nanometar je milijarditi dio metra. To je kao da usporedite veličinu špekule i Zemlje. Dobrodošli u svijet nanotehnologije.

U zadnjih dvadesetak godina, zahvaljujući razvoju nanotehnologije, uspjelo se objasniti mnoga izvanredna fizička svojstva, pogotovo optička i mehanička, nekih proizvoda koji su se koristili već prije nekoliko tisuća godina, i pokazalo se da se zasnivaju na svojstvima nanočestica odnosno nanokristala.

Najvažnija stvar koju treba znati o nanotehnologiji jest, što se već iz naziva naslućuje, da se radi o svojstvima materijala nanometarskih dimenzija. Nano, predmetak koji na grčkom znači "patuljak", stenografska je kratica za nanometar, milijarditi dio metra, udaljenost tako sićušnu da je nema smisla uspoređivati ni sa čim u običnom svijetu. Nanometar je osamdeset tisuća puta tanji od ljudske vlasi. Nanotehnologija fascinira znanstvenike zbog otkrića da materijali kakve poznajemo pokazuju bitno drugačija svojstva kada su smanjeni u nano veličine. Primjerice, inertni materijali poput platine postaju katalizatori, stabilni materijali poput aluminijska postanu zapaljivi, čvrsti materijal poput zlata na sobnoj temperaturi u nano veličini postaje tekućina, a izolatori postaju vodiči kao što je to slučaj kod silikona. Takve nove mogućnosti mogu se izjednačiti s otkrivanjem novih materijala, a nude ljudskom rodu potpuno nove kombinacije za napredak znanosti.

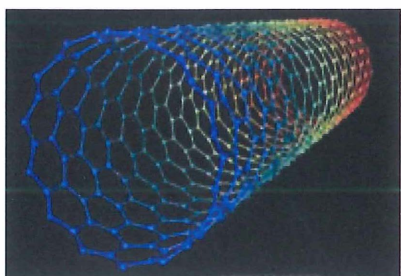
To je primamljiva zamisao: stvoriti materijal savršenih svojstava prilagođujući njegovu atomsku strukturu. Znanstvenici su već razvili precizne instrumente, poput mikroskopa koji prodire u atom i pretražuje ga, te kojim se mogu promatrati i pomicati pojedinačni atomi pomoću izvanredno naoštrena vrha širine samo jednog atoma.

"Nanotehnologija će biti poput otkrića plastike", govori Paul Alivisatos, pomoćnik direktora fizikalnih znanosti u novom centru za nanoprodukciju pri Državnom laboratoriju Lawrence Berkeley. "Bit će je posvuda: i u skalpelima kojima se liječnici koriste na operacijama kao i u tkaninama kojima se odijevamo." Alivisatos već sada posjeduje par Gapovih nanohlača otpornih na mrlje, izrađenih od vlakana obrađenih nanopolimerom s fluorom. "Jutros sam po njima prolio kavu, a ona se samo otkotrljala."

Iako su obećanja nanotehnologije uglavnom još uvijek neostvarena, ulaganja na tom polju u naglom su porastu. Američka je vlada u 2005. godini istraživanjima na području nanotehnologije dodijelila više od milijardu dolara.

Iz dana u dan viđat ćemo sve veći proboj nanotehnologije u sve sfere života, pa novac za istraživanje više nije niti će biti problem, pogotovo u današnjem ozračju kada mnogi u nanotehnologiji vide spas za brojne ljudske probleme.

Premda nanotehnologiju smatramo modernom znanošću, ona ima svoju dugu povijest: glazura kojom se presvlačilo keramičko posuđe za kuhanje u biti je nanobakar i nanosrebro, a u tim posudama je hrana ostajala duže svježa. Brodsko drvo se štitilo od gljivica i brzog propadanja premazivanjem posebnom bakrenom emulzijom. Još bi se moglo puno toga nabrojiti. Nanotehnologija je suvremen pristup nekim drevnim metodama obrade pojedinih materijala.



Stara i zaboravljena priča na novi i drugačiji način.

U ovom diplomskom radu naglasak je na primjeni nanotehnologije u prošlosti, sve od drevnog Egipta (400 g. prije Krista), preko rimskog lončarstva do mača iz Damaska (16-17 st.).

[1-3]

OPTIČKA SVOJSTVA

Renesansna nanotehnologija

Metalni nanokristali u glazurama povijesne lončarije

Uvod

Nedavno istraživanje⁴ pokazalo je da glazura na keramikama iz doba talijanske i srednjovjekovne renesanse sadrži metalne nanočestice, raspršene u sklopu staklene matrice keramičke glazure. Sjaj je nekad bio najznačajnija dekorativna tehnika srednjovjekovnog i renesansnog lončarstva. Površina koja se sjaji pokazuje neobične optičke efekte kao što su metalna refleksija i odsjaj u duginim bojama. Moderna ispitivanja su pokazala da se renesansno lončarstvo ustvari baziralo na nanotehnologiji.

U ovom izvješću⁵ navode se nalazi jedne studije o glazurama, bojama i sjaju nekoliko uzoraka koji pripadaju lončariji Deruta i Gubbia iz 16. stoljeća.

Dekoracije u sjaju su dostigle svoj maksimalni razvoj prvo u Španjolskoj od 14. do 16. stoljeća sa proizvodnjom u Paterni i Manisesu, a kasnije u Italiji od 15. do 16. stoljeća sa manufakturama u Deruti i Gubbiju, gdje je sjaj korišten u dekoraciji najfinijih polikromatskih primjeraka lončarije talijanske renesanse.

Sjaj je pripremljen procesom takozvanog "trećeg paljenja" nanošenjem tankog sloja kristala bakra i srebra na površinu prethodno glazirane i dekorirane lončarije. Nanošenje je izvršeno četkicom preko mješavine srebra, bakra, i željezne soli ili oksida, zajedno sa octom i drugim sporednim sastojcima. Temperatura je tada otprilike povišena na 600°C uz malo smanjenje atmosferskog tlaka.

U takvim uvjetima:

- a) glazura je omekšana
- b) od početnih sastojaka ostali su samo metalno srebro i bakar
- c) metal je deponiran unutar vanjskog sloja glazure, kao da je na neki način tamo bio zarobljen.

Iznenađujuće je da je nedavni rad⁵ pokazao kako se sjaj sastoji od heterogenog sloja metalno-staklenog filma, debljine nekoliko stotina nanometara, analogan onom modelu koji se nalazi u modernim metalno-staklenim nanostrukturama, koji su dobiveni ionskom implementacijom, ionskom razmjenom ili sol-gel metodom na čistoj matrici silikata. Optička svojstva sjaja su povezana sa specifičnom nanostrukturom naslaga srebra i bakra. Bez obzira na to, očekuje se da sjaj ovisi o omjeru čestica bakra i srebra, o prirodi glazure, kao i interakciji sa postojećim

bojama. Kao što je već rečeno, u ovom radu se razgovara o rezultatima istraživanja koja su obavljena na nekoliko sjajnih uzoraka talijanske renesansne lončarije iz Derute i Gubbija. Svi primjerci pokazuju tipične olovne glazure s dodatkom kositra, dekorirane sa plavim crtežima i zlatnim sjajem. Međutim, neke od njih također pokazuju bogate i polikromatske dekoracije sa plavim i žuto-narančastim crtežima, zajedno sa zlatnim, crvenim i sjajem nalik bakru. Ovi uzorci, koji pripadaju renesansnoj keramici iz Gubbija (16. stoljeće), pokazuju interesantan slučaj dva različita pokušaja proizvodnje refleksije sjaja i duginih boja, koji je preklapljen na prethodno pigmentiranu bazu. Prvi primjer jeoubičajeno proziran sloj sjaja koji se ističe na plavom geometrijskom crtežu; drugi je (neuspjela) dekoracija sjajem koja se ističe na žuto narančastom cvijetu. Studija široko potvrđuje da je sjaj sastavljen od heterogeno rasprostranjenih nanokristala bakra i srebra i pokazuje da su stari majstori stalno eksperimentirali sa novim efektima u dekoraciji.

Moderne analize glazura

Glazure su prvenstveno istraživali koristeći SEM-EDX (skenirajući elektronski mikroskop s rendgenskom energijskom disperzivnom spektrometrijom), TEM-EDX-SAED (transmisijska elektronska mikroskopija s EDX i selektivnom elektronskom difrakcijom) kao i spektroskopiju ultra-ljubičaste i vidljive svjetlosti. Ispitivanja su pokazala slijedeće rezultate:

1) Glazure

Analiza svih primjeraka glazura pokazuje da su tipična mješavina olovnih glazura, koju su koristili talijanski majstori u lončarstvu u 15. i 16. stoljeću.

Tipični kemijski sastav glazura bio je: SiO_2 , 45-64 wt.%; PbO , 15-35 wt.%, Na_2O , 1-3 wt.%, K_2O , 5-9 wt.%, Al_2O_3 , 2-5 wt.%, CaO , 1-5 wt.%; MgO , 0-0.5 wt.%, FeO , 0.5-2.5 wt.%; SnO_2 , 5-9 wt.%. (w.t-weight percent-težinski postotak)

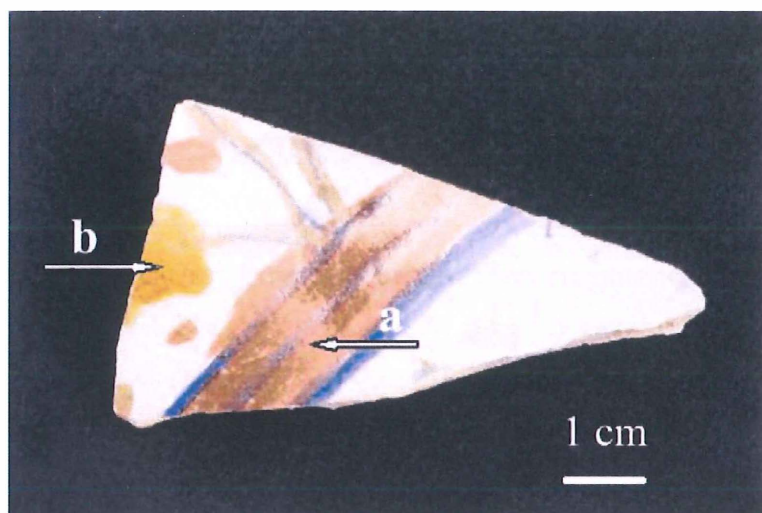
Upoređujući ove glazure sa tipičnim glazurama sjajne španjolsko-islamske lončarije 14. i 15. stoljeća uočava se nizak udio olovnog oksida i relativno veća količina lužina.

2) Boje

Svi ispitani uzorci pokazuju briljantni zlatni sjaj i plave geometrijske crteže. Neki od njih su polikromatski i pokazuju sjaj različitih boja. Primjerice slika br.1 prikazuje jedan od uzoraka posuđa iz 16-og stoljeća iz Gubbija koji sadrži zlatni, crveni i sjaj poput bakra, zajedno sa plavim crtežima i žuto-narančastom dekoracijom od koje se sastoji cvijet. Iako je to slabo vidljivo na slici, sjajne refleksije i dugine boje su u potpunosti postignute kada su primijenjene preko bijele boje. Briljantni sjaj (poput bakra), dobiven je primjenom na plavu podlogu. Isto tako, žuto-narančasti cvijet na

slici 1. pokazuje jasno sjajnu metalnu refleksiju samo na rubovima. Očigledno, sjajna smjesa je pripremljena preko čitavog obojenog cvijeta. Međutim, sjaj se održao jedino oko cvijeta na prostoru čiste glazure, gdje ne postoji žuta pigmentacija.

Naime, žuta boja usporava stvaranje sjaja i otklanja kristale dioksida kositra, koji se uobičajeno nalazi u glazurama. Kao što će se kasnije pokazati, plavi pigment je emajl, dok je narančasto-žuti olovni antimonid. Oba pigmenta su se često koristila za ukrašavanje srednjovjekovne i renesansne keramike.



Slika 1. Uzorak iz 16 st. (Gubbio)

2a) Plavi emajl

Emajl je umjetna pigmentacija, koja se sastoji od kalij-silikatnog stakla uz mali sadržaj kobalt oksida. Prema starim receptima emajl se pripremao tako da se prvo napravila smjesa ruda Co, Fe, Ni i As. Tokom žarenja nestaje većina arsena, dok se kobalt, nikel i željezo oksid pojavljuju pomiješani sa silicijskim pijeskom. Još od starih vremena, emajl je korišten za bojanje i dekoraciju čaša, a stakleni kobalt u obliku prašine su koristili kao pigmentaciju mnogi talijanski slikari u 14. i 15. stoljeću.

Plavi emajl se uspješno analizirati pomoću SEM-EDX-a na poprečnom presjeku emajla i opažani su elementi Fe, Co i Ni. Ni i Co su tipični elementi pigmentacije, dok Fe može biti podjednako sastavni dio i glazure i pigmentacije. Prisustvo Fe u emajlu može se pripisati ostacima željeznog oksida iz smjese koja je nanosena na površinu kako bi se proizvela naslaga sjaja.

SEM-EDX spektar pokazuje pik Cu, ali samo u onim predjelima gdje je sjaj bio poviše pigmentacije, dok se arsen nije mogao lako naći. Međutim, pažljivim SEM promatranjem otkrili su se kristali Ca-Pb-As ($\text{Ca:Pb:As} \approx 30:30:40 \%$), koji često

pokazuju vezu sa plavim emajlom. Veličina kristala arsena iznosi do 10 μm i pokazuje tipičnu heksagonsku strukturu. Pojavljivanje kristala arsena možemo pripisati nedovoljno dugom žarenju.

2b) Žuto-narančasti olovo-antimonid

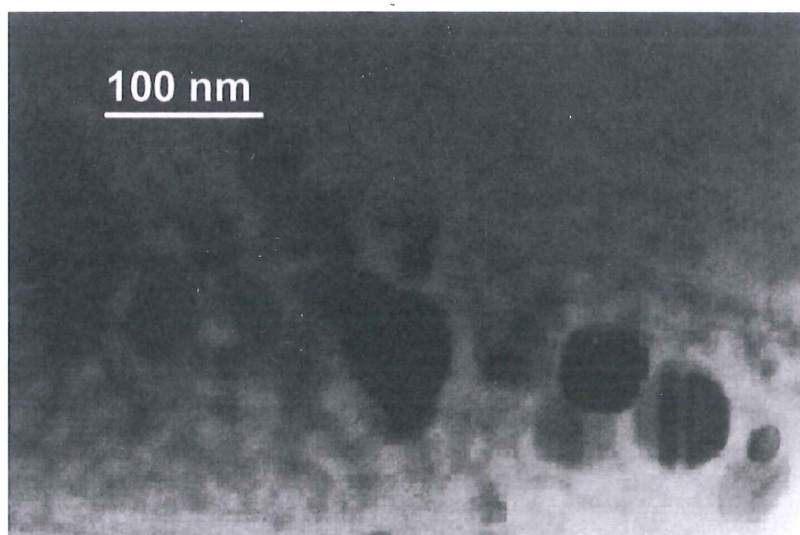
Žuta boja uslijed prisustva olova poznata i kao Giallo di Napoli, je često korištena u manufakturi talijanske renesansne keramike, kao što je izvijestio Piccolpasso. To je umjetna pigmentacija koja se proizvodila u različitim periodima; od 15 stoljeća prije Krista bila je jedina žuta boja u antičkom i mesopotamijskom staklu. Smatra se da se smjesa oksida žarila/pekla na visokim temperaturama. Dobivena boja se mjenjala od žute do narančaste ovisno o primjenjenom omjeru oksida.

3) Sjaj

Sjaj je prisutan na svim ispitanim uzorcima. Svi fragmenti imaju na sebi zlatni sjaj, dok neki od njih kao jedan koji je opisan na slici 1, također pokazuje crvene i poput bakra metalne odsjaje. Kao što je prethodno spomenuto, iznenađujuće je otkriće da se sjaj pojavljuje uslijed veoma tankog heterogenog sloja metalnih nanokristala, koji su raspršeni na staklenoj matrici glazure.

U spomenutom radu⁵ zahvaljujući slikama "sjajnih" slojeva dobivenih TEM-om, možemo potvrditi da je sjaj nanostrukturne metalne prirode, što u slučaju zlatnog sjaja pokazuju dobro odvojeni skoro sferični nanokristali srebra i bakra, različitog promjera, veličine približno između 5 i 50-100 nm. Kao što je već spomenuto, kristaliti srebra i bakra su dobro odvojeni. Općenito, nanokristali srebra grupiraju se zajedno, stvarajući grozdove među velikim brojem kristalita bakra, i prosječno su većih dimenzija od bakra.

Na slici 2. veći i tamniji kristali su srebro, dok su ostali bakar. Slika također pokazuje da je homogena raspodjela nanokristala sa prosječnim polumjerom ~ 10 nm. Prisustvo nanokristala bakra i srebra može se također identificirati spektroskopijom ultra-ljubičaste i vidljive svjetlosti.



Slika 2 TEM slika nanokristala srebra i bakra

3a) Nanošenje sjaja preko plavog emajla

Dobro formirana zlatna i poput bakra sjajna dekoracija uobičajeno su se pronalazili u spomenutim primjercima iznad plavih geometrijskih crteža. Kako je već diskutirano, pigmentacije emajla se sastoje od kalij-silikatnog stakla sa nešto kobalta. Staklena priroda omogućava lako raspršenje emajla u glazuri, od čega i potiče njegova tipična boja, a koja ne mijenja druga svojstva. Količina kobalt oksida potrebnog za dobivanje plave boje je veoma niska, utvrđeno je da je dovoljno 0.01 masenih % CoO.

Pored toga, vidljivi i ultra-ljubičasti spektar, koji se odnosi na predio gdje se zlatni sjaj nalazi iznad plavog crteža, nadalje potvrđuje prirodu nanokristala sjaja. Potpuno su evidentna podjednako tipična svojstva zlatnog sjaja i plave boje karakteristične za nano srebro i nano bakar.

3b) Sjaj uslijed raspodjele antimonata

U slučaju narančasto-žutog cvijeta, efekt sjaja nije postignut preko cvijeta već samo preko bijele glazure, odmah u blizini obojenog dijela. U stvari kada se pažljivo ispita žuti cvijet uočljivo je da se pokušalo i na cvijetu, ali bezuspješno.

BSE-SEM promatranjem nalazi se da je ponekad malo srebrnih kristala prisutno u predjelu žutog cvijeta, ali samo u rijetkim i malim područjima koja su potpuno oslobođena olovo-antimonid kristala. Kao što je već rečeno, olovo-antimonid kristali su jako veliki (oko 10 μm) i duboko prodiru u glazuru. Njihovo prodiranje očigledno proizvodi značajne promjene na površini glazure, usporavajući proces stvaranja sjaja.

3c) Razmatranja o formiranju sjaja

Pronađeno je da struktura, veličina i raspodjela veličine nanokristala većinom ovisi o prirodi iona i njihovoj interakciji sa matricom i okolinom, dok je svojstvo spajanja određeno temperaturom te elektronskim, termičkim i strukturnim svojstvima stakla i iona. Usprkos složenoj prirodi mehanizma formiranja nanokristala, čini se sasvim razumno da se prvi korak u formiranju sjaja sastoji od ionske razmjene između alkalnih iona prisutnih u glazuri i srebra i iona bakra u smjesi sjaja. Drugi bi korak onda mogao biti smanjivanje iona, proizvedeno termičkim postupkom žarenja i/ili snižavanjem temperature.

Trenutno, za ionsku razmjenu srebro-natrij i bakar-natrij zabilježeno je da se dogodila efikasno na površini stakla koje je utopljeno u smjesu rastaljene soli.

To vrijedi čak i za nisku koncentraciju soli i tehniku ionske razmjene koja je uspješno primjenjena kako bi se dobila specijalna stakla sa visoko specifičnim svojstvima, tako što će se zamijeniti alkalni ioni sa drugim monovaletnim kationima.

4) Zaključak

Glazura pokazuje tipičnu mješavinu koju su koristili talijanski majstori za nanošenje sjaja sa prisustvom relativno veće količine alkala, kada se uspoređi sa glazurama španjolsko-islamske sjajne lončarije. Za sjaj je potvrđeno da ga karakterizira heterogenska raspodjela nanokristala srebra i bakra koja, međutim pokazuje predjele lokalne homogenosti. TEM slike pokazuju da su nanokristali srebra dobro razdvojeni od bakrenih nanokristala, i da imaju kvazi-sferični oblik, sa prosječnim promjerom većim od promjera bakrenih nanokristala.

Kada su u pitanju žute boje dekoracije koje su dobivene velikim olovo-antimonid kristalima, tada je formiranje nanokristala sjaja jako uspoređeno. Tako je zlatni sjaj uspio samo na rubovima žute dekoracije, tamo gdje veliki antimon kristali nisu bili prisutni. Nekoliko kristala srebra je promatrano SEM-om i TEM-om, među žutom bojom kristala na površini glazure. Međutim, njegova veoma niska gustoća ne dozvoljava formiranje nikakvog efekta metalnog sjaja.

RIMSKO STAKLO

Puhanje stakla

Najveći događaj u povijesti izrade stakla je otkriće da se ono može napuhavati. Ovo otkriće je pojednostavnilo i ubrzalo proces izrade posuđa od stakla, koje se prije sastojalo od pripremanja kalupa i lijevanja. I dok je prije staklo bilo čisti luksuz, ovim je otkrićem postalo dostupno i najsiriromašnijim stanovnicima. Puhanje stakla je gotovo sigurno nastalo u Sirijsko-Palestinskoj regiji u 1. st. prije Krista. Najraniji pronalasci potječu iz područja Izraela, Ein Gedija i Jeruzalema. U Ein Gediju napuhana boca pronađena je na groblju, dok je iskopavanje starog grada u Jeruzalemu otkrilo ruševine nekadašnje staklarske radionice. Otkriće puhanja stakla očito se dogodilo u prvoj polovici 1. st. prije Krista. Mnogi najstariji napuhani objekti od stakla služili su za čuvanje parfema.

Ukrašavanje stakla

Posude od stakla u Rimskom svijetu ukrašavale su se hladnom ili vrućom tehnikom, ili kombinacijom obje.

Vruća tehnika

Puhanje stakla u već dekoriranom kalupu bilo je dosta važno otkriće, jer je to značilo da se posuda može proizvesti i ukrasiti u istom procesu. Ovo je omogućilo masovnu proizvodnju staklenih predmeta koji su bili vizualno identični. Posude u sjajnim bojama, kao što su plava, zelena, smeđa, žuta, crvena ili ljubičasta ukrašene prugama i ispupčenjima kontrastnim bojama, bile su glavne značajke talijanske industrije u 1. st.

Hladna tehnika

Za razliku od vruće tehnike, ukrašavanje hladnom tehnikom, kao što je slikanje ili emajl, rezbarenje ili graviranje, moglo se primjenjivati tek kad se posuda oblikovala i ohladila. Postojale su dvije vrste bojanja stakla: ukrašavanje vodenim bojama, temperom ili uljem, i ova tehnika se zove „hladno bojanje“. U drugoj, boja se dobiva tako da se u prah zdrobljeno staklo rastali na površini dok se predmet grije i postupak se naziva „*emajliranje*“. Dekorativno rezbarenje i graviranje je obično bilo zastupljeno kod rimskog ukrašavanja.

Hladna i vruća tehnika, *cameo* staklo

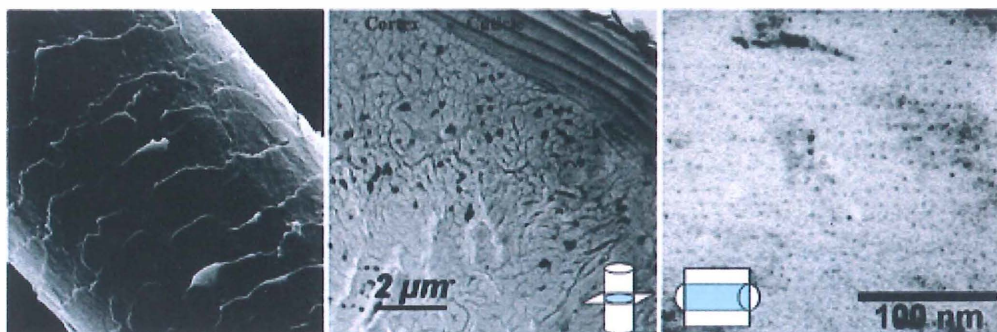
Istodobno upotrebljavanje hladne i vruće tehnike na rimskim zdjelama bio je luksuz. Njihov osnovni oblik sastojao se od dva ili više slojeva stakla u različitim bojama (obično proziran tamno plavi iznutra i neproziran bijeli izvana), a zatim se vanjski sloj ručno obrađivao i ukrašavao. Cameo oblik uključuje šalice, vrčeve, zdjele, amfore i parfemske bočice⁶.

Bojanje kose

Prije više od 4000 god. u drevnom Egiptu koristila se crna boja za praktički trajno bojanje kose. Recept se sastojao od mješavine olovnog oksida (PbO) i kalcijevog hidroksida (Ca(OH)_2) s malim dodatkom vode kako bi se dobila smjesa koja bi se mazala na kosu. Suvremena ispitivanja su pokazala da se u kosi nalaze nanokristali olovnog sulfida (PbS), veličine oko 5 nm, po strukturi vrlo slična galenitu, slika 3. Smatra se da je olovni oksid reagirao sa sumporom iz aminokiseline prisutnih u keratinu (keratin je određena vrsta strukturnog proteina koji je glavni sastojak kose) stvarajući nanogalenit. Taj recept koristili su i stari Grci i Rimljani, a u nešto izmijenjenom obliku koristi se i danas.

„Za razliku od današnje moderne nanotehnologije, ovaj proces bojanja je koristio osnovnu kemiju i formiran je prije tisuću godina sa jeftinim, prirodnim materijalima“, rekao je Walter koji je i proveo istraživanje^{7,1}.

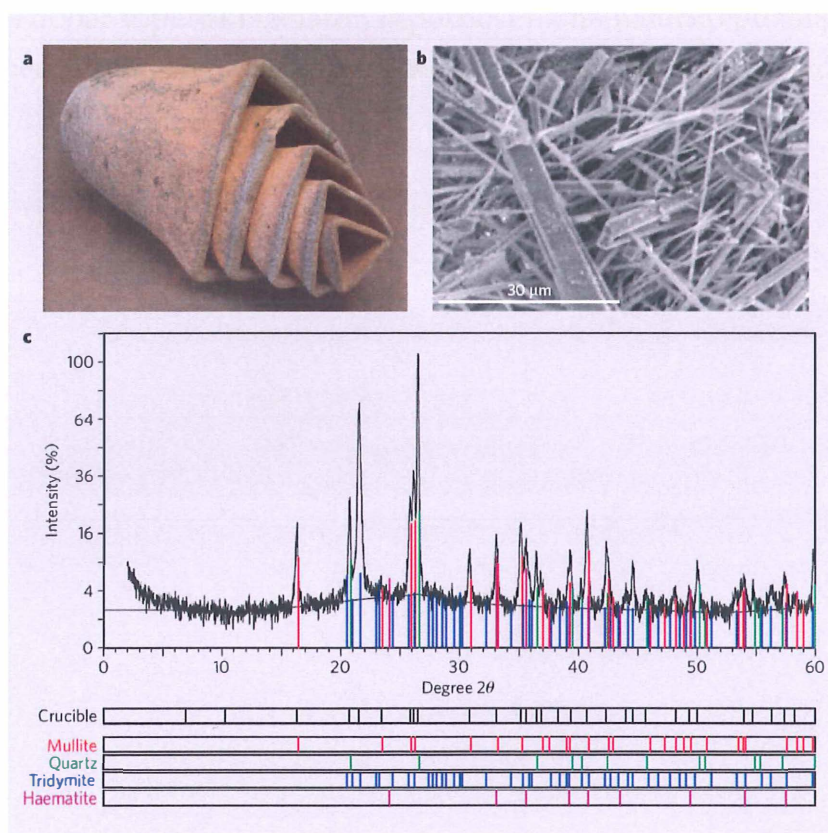
Ovo je možda i najraniji primjer upotrebe nanoznanosti u praktične svrhe.



Slika 3 EM slika uzdužnog i poprečnog presjeka obojane vlasi

Misterij posuđa iz Hessiana

Lonac za taljenje iz njemačke pokrajine Hesse koristili su kemičari, alkemičari, metalurgisti, kovači i mnogi dr., još od kasnog srednjeg vijeka. Ono što je odgovorno za njegovu iznimnu kvalitetu je nepoznato a nekoliko povijesnih pokušaja da se replicira, propali su. U novije doba⁸ se pokazalo da je tajna iznimnih svojstava u mulitu, aluminijskom silikatu koji se danas široko koristi u modernoj keramičkoj industriji. "Hessianski" lonac je izrađen u 15 stoljeću., i koristio se u Skandinaviji, Britaniji, Portugalu itd. Analizirano je 50-tak Hessianskih i ne-Hessianskih lonaca iz 10 arheoloških nalazišta u Europi i Americi u pokušaju da se objasne njegova izvanredna svojstva, ili kako je Robert Plot rekao⁸: „misterij Hessianskih lonaca“.



Slika 4 a) Serija trokutastih lončića koji pristaju jedan u drugi (Hesse), b) EM poprečnog presjeka nekorištenog lončića (povećanje 2000x), c) x-ray diffraction spectrum

Petrografske i kemijske analize su pokazale da se Hessiansko posuđe izrađivalo po standardnom receptu: malo gline je kaljeno zajedno s čistim kvarcnim pijeskom, zatim je oblikovano u lončić i zagrijavano na vrlo visokoj temperaturi. Keramičke matrice ovih lončića sadrže vrlo veliki udio alumijija ($36.9 \text{ w.t \% } \pm 0.39\text{s.d.}$), s dodatkom oko 2% alkalijskih i zemnoalkalijskih oksida. Postupak je davao lončićima iznimnu otpornost na visokim temperaturama. Vjeruje se da je ključ uspjeha proizvodnje Hessianskih lončića u zagrijavanju na vrlo visokoj temperaturi u peći. SEM i XRD otkrili su prisustvo mulita i tridimita, koji najvjerojatnije kristaliziraju prilikom procesa razgradnje kaolina na temperaturi između 1100°C i 1200°C . Ove temperature bile su neuobičajene u Europi. Mullite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{13}$) se i danas koristi u modernim keramikama, uključujući i za zgrade i optičke materijale, te za termalnu zaštitu sistema. Neke značajke mulita su: nizak termički koeficijent istezanja, vrlo dobar toplinski izolator, otpornost na mehaničko puzanje, čvrstoća na visokim temperaturama, te izvanredna stabilnost u agresivnoj kemijskoj okolini.

MEHANIČKA SVOJSTVA

Misteriozni mač iz Srbije

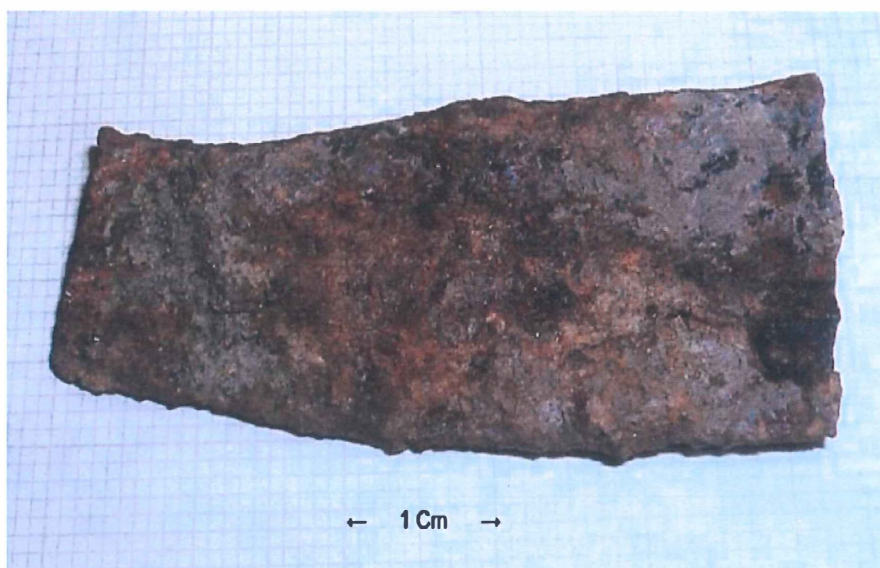
Rimska oštrica mača pronađena u Srbiji, koja datira iz perioda između 1. – 4. st. ima jako neobičnu mikrostrukturu koja nije u skladu sa karakteristikama željeza iz Rimskog doba. Analizom oštrice provedenom na Sveučilištu Lehigh u Americi i na Tehničkom fakultetu u Novom Sadu u Srbiji utvrđeno je da je metalnog (kovinastog) izgleda, magnetizirana i da ima vanjski sloj crvene rđe. Nakon što je metalografski obrađena, pokazalo se da sadrži brojne unutarnje faze i napuknuća. Čak i nakon intenzivnog jetkanja, nije se razvila tipična ugljična mikrostruktura. Elektronsko mikroskopska analiza, te klasična energetska disperzivna analiza su pokazale da je uzorak u osnovi željezo iako je njegova mikrotvrdoća prejaka za tipično rimsko željezo. Tada je dobio ime "misteriozno željezo". Analiza svih prikupljenih podataka dovela je do ideje da je to u biti rimski željezni fosil, gdje je željezo oksidiralo zbog izloženosti visokoj temperaturi, vjerojatno u nekom požaru, a oštrica je zadržala svoj oblik. Naknadna energetska disperzivna analiza potvrdila je da se oštrica sastoji od FeO i Fe_3O_4 . Tako je misterija željeznog fosila bar djelomično riješena. Još postoji i pretpostavka "o utjecaju vatre".

Uvod

Početkom 2006, Sebastian Balos dobio je od Tehničkog fakulteta u Novom Sadu 7 zarđalih rimskih oštrica koplja za proučavanje. Nakon početnih istraživanja zamolio je Alana Pensea i Arlena Benscoteru sa sveučilišta Lehigh da pregledaju njegove nalaze, od kojih su neki bili jako zagonetni. Njihova početna metalografija potvrdila je nalaze Balosa, i tijekom narednih mjeseci proveden je cijeli niz iscrpnih istraživanja i dodatnih testiranja da bi se otkrilo nešto o specifičnoj prirodi neobičnih uzoraka željeza. Sami istraživači ovaj su proces nazvali istraživanje misterioznog željeza. Tada je Srbija pripadala rimskoj provinciji Miziji koja je priključena Rimskom carstvu 29. godine prije Krista i tako postala dio Više Mizije do 96 godine poslije Krista. Oko 400. godine taj prostor postaje dio Ostrogotskog carstva. To su bila turbulentna vremena sa puno promjena vladara koji su se borili za prevlast i brojnih bitki općenito. Kao rezultat ove burne povijesti mnogi predmeti iz rimskog i kasnorimskog vremena mogu se još danas naći po arheološkim iskopinama u Srbiji. Za oštrice iz ovog istraživanja⁹ se vjeruje da potječu iz vremena

između 1– 4. stoljeća. Predmeti su pronađeni u blizini mjesta Hrtkovci u pokrajini Vojvodina, 30-ak km zapadno od Beograda. Jedan od njih je prikazan na slici 5.

U početku su uzorci oštrica bili podijeljeni tako da se poprečni presjek oštrice može pregledati putem metalografije. Kemijska analiza koja je prethodno napravljena na jednoj od oštrica pokazala je da je udio ugljika 0.18 % sa 0.2 Si, 0.08 Mn i 0.021 % S. Gledajući ovaj sastav možemo pretpostaviti da se tipična željezna mikrostruktura s malim udjelom ugljika mogla dobiti tradicionalnim procesima metalografije. Nakon poliranja nizom Si-C abrazivnih papira i dijamantnog sloja od 6 i 1 μm , površina je poprimila izgled željezne strukture sa slojevima crvene rđe po površini.

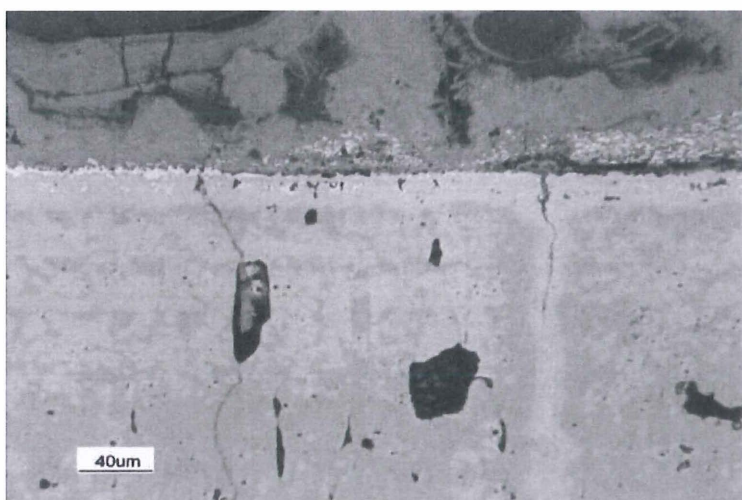


Slika 5 Uzorak "misterioznog željeza"

Ispolirana mikrostruktura

Uzorak ima pukotine u zardalim dijelovima i poprečne pukotine od kojih se neke protežu do pola a neke kroz cijeli uzorak. Iako uzorak još nije izjetkan nazire se debela mikrostrukturna orijentacija. Na slici 6. koja je jače povećana možemo vidjeti veće izdužene strukture kao i jedva vidljivu dvofaznu podstrukturu svijetlih zaobljenih skupina sa malo tamnijom matricom. Matrica se također sastoji od nekoliko nepravilnih praznina sa poprečnim pukotinama. Svijetli sloj i nekoliko dodatnih polikristalnih slojeva mogu se vidjeti na površini oštrice.

Kao što možemo vidjeti na slici 6, u uzorku se nalaze dodatne fine pukotine i neke skoro neoštećene inkluzije. Također se vide i dodatne faze i na sučelju osnovnog predmeta sa slojem rđe na površini, a i unutar strukture matrice. Faza na sučelju se po svoj prilici proteže do nekih pukotina. Na području sučelja između sloja rđe i područja dvije faze nazire se i treća, svijetla faza, djelomično uglaste a djelomično igličaste orijentacije. Također se vide praznine koje su ostale od inkluzija. Izgled ovih mikrostrukturnih detalja nije bio očekivan. Umjesto prisutnosti nekih inkluzija i možda nekih karbida, ispolirana struktura je kompleksna, puna višestrukih faza, širokih pukotina i šupljina.



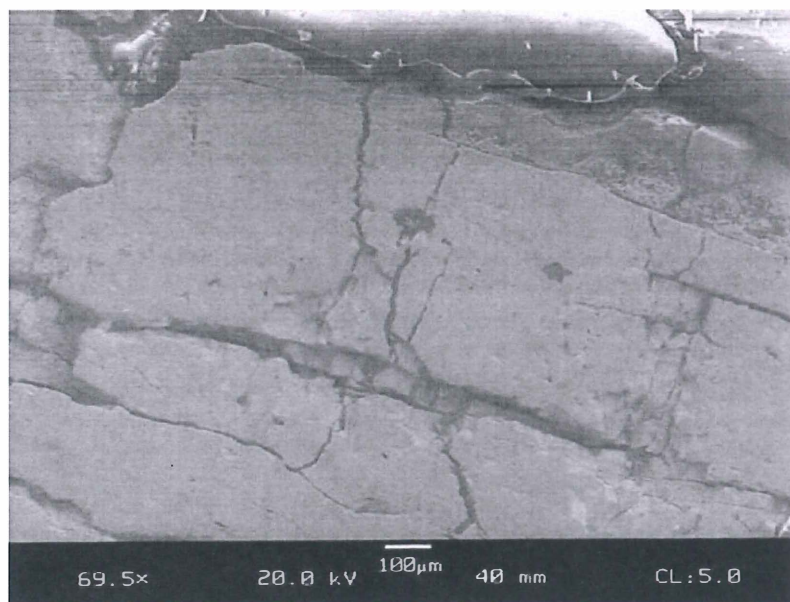
Slika 6 Uvećana slika ispoliranog i ne-jetkanog uzorka

Mikrostruktura nakon jetkanja

Nakon početnog jetkanja nisu se razvile nikakve mikrostrukturalne karakteristike. Dodatno jetkanje sa FeCl_3 također nije rezultiralo tipičnom čeličnom mikrostrukturom sa niskim udjelom ugljika. Višeminutno jetkanje u $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ rezultiralo je znatnom promjenom u izgledu uzorka. Elektrolitno jetkanje dalo je isti rezultat. Jetkanjem se dobila uočljiva struktura sa tamnim granicama izduženih zrna koje se transversalno šire od površina oštrica prema unutra i završavaju uzdužnom linijom manjih zrna u blokovima. Veći komadi materijala su se odijelili i ispali ili su odstranjeni jetkanjem. U mikrostrukтури nije bilo druge faze osim u bijelim vrpčama (trakama) sa finim zrnastim granicama i na površinskom sloju rđe. Površina vertikalnih zrna je gruba i hrapava. U ovom stadiju istraživanja je već postalo očigledno da ovo nije tipična mikrostruktura koju su na rimskim željeznim predmetima istraživali drugi znanstvenici, uključujući i jednog od autora. Da bi se riješila ova zagonetka, bile su potrebne dodatne analitičke tehnike.

Skeniranje elektronskim mikroskopom

Jetkanje uzorka, kao što se i moglo očekivati nakon rezultata svjetlosno metalografske analize, proizvelo je znatno naboraniju površinu sa različitim mikrostrukturnim karakteristikama. Sloj rđe je hrapav (izdubljen) i nagrižen a dio oštrice koji je ispod ima fine (glatke) pukotine i udubljenja po kojima bi se moglo zaključiti da je tu bila faza koja je odstranjena jetkanjem. Ovo se slaže sa nekim aspektima mikrostrukture, ali ne vidi se prisustvo agresivnije distribucije materijala druge faze u tom podsloju. Na slici 7 možemo vidjeti manje uvećan prikaz izjetkane strukture na kojoj je očigledan efekt loma (frakture) na uzorku, i uzdužno i poprečno od oštrice. Također se proučavao i utjecaj intenzivnog jetkanja materijala na unutrašnjim sučeljima. Dodatni učinak jetkanja je brazdasto korodiranje ispolirane površine.



Slika 7 TEM jetkanog uzorka

Elektronska disperzivna rentgensko kemijska analiza

Mikrostrukturalna ispitivanja nisu potvrdila prvotnu kemijsku analizu koja je pokazivala da je uzorak, uz iznimku malo jačeg udjela ugljika, tipično staro (antičko) željezo. Da bi se provjerila ova analiza, napravljene su dvije elektronsko disperzivne rentgensko kemijske analize zajedno sa dodatnim ispitivanjima elektronskim mikroskopom. Posebno su zanimljiva bila višefazna područja koja se mogu vidjeti na neizjetkanoj površini uzorka koju možemo vidjeti na slici 6. Pokazalo se da je osnovni sastavni dio željezo sa samo tragovima drugih elemenata. Našli su i mali udio ugljika. Ova analiza koja je u biti bila dosljedna prijašnjim analizama nije pomogla da se razjasne rezultati istraživanja svjetlosnim ili elektronskim mikroskopom.

Rekapitulacija

Jasno je da u ovom stadiju istraživanja rimske željezne oštrice nisu ono što se na početku mislilo. Iako je cjelokupni izgled predmeta, uključujući vanjski sloj rđe i metalni izgled nakon poliranja i jetkanja, dosljedan ovoj pretpostavci, otpor jetkanju, neobična mikrostruktura i velika tvrdoća govore protiv nje.

Prijedlog i njegova potvrda

Prijedlog rješenja ove misterije, gledajući prikupljene podatke, je da je predmet stvarno oštrica iz Rimskog doba, ali da to više nije željezo. Ovaj predmet je u stvari fosil starorimske oštrice. Ako pogledamo fosile pretpovijesnih biljaka i životinja vidjet ćemo da su im oblici poprilično dobro očuvani ali su im kosti i organske tvari za vrijeme dok su bili pod zemljom zamijenili minerali. Dakle forma im se održala ali ne i sadržaj. Jedan od tipičnih primjera ovakvih fosila je okamenjeno drvo. Ono zadržava vanjski izgled drveta, ali ne i samo drvo kao materijal. Pretpostavlja se da je uslijed nekog procesa željezo iz oštrice oksidiralo. Ovo objašnjava i zašto su oštrice zadržale izvorni oblik, njihov otpor jetkanju, neobičnu unutarnju strukturu i unutarnje lomove. Sve se ovo može vidjeti na skenirajućim slikama dobivenih pomoću svjetlosnog i elektronskog mikroskopa.

Najvjerojatniji oksid je Fe_3O_4 jer je oštrica bila lagano magnetizirana. Metalni izgled tog oksida dodatno je utjecalo njegovom klasificiranju kao željezo.

Sljedeće pitanje na koje bi trebalo odgovoriti je kako je rimska željezna oštrica oksidirala? Znanstvenici pretpostavljaju da se pretvorba mogla dogoditi samo u slučaju ako je oštrica bila izložena vrućoj vatri. Kako su FeO i Fe_3O_4 tipični visokotemperaturni oksidi, ne bi mogli nastati regularnim procesom rđanja koji se vidi na površini predmeta. Struktura koja se vidi u metalografskoj analizi bi u tom slučaju bila mješavina različitih oksida nastalih progresivnom preobrazbom željezne strukture od vanjske površine oštrice prema njenom unutarnjem dijelu. Agresivno jetkanje uzrokovalo je kristalografsku orijentaciju udubina. Ovo rješenje problema još ostavlja neka pitanja otvorena; posebno prisustvo ugljika, ali čak i to može bit rezultat vatre nastale paljenjem drveta ili drvenog ugljena.

Pretpostavka je kako je u jednom trenutku u povijesti, oružje od kojeg su dio i naše oštrice, bilo slučajno ili namjerno uništeno spaljivanjem. Vatra je bila takva da su čelične oštrice promijenjene ali karakter im nije bio u potpunosti uništen. Vjerojatno nikad nećemo saznati kakvi su to točno bili uvjeti, iako bi arheološko istraživanje njihovog nalazišta moglo pomoći u rješavanju misterije i pružiti nam uvid u kontekst nastanka mističnog željeza. Također, navodno su oštrice nađene na groblju, iako to nije potvrđeno. Dok su se Rimljani koristili kremiranjem i ukopavanjem, Ostrogoti su imali samo kremiranje, pogotovo za vođe višeg statusa. Lomača za kremiranje gdje su se palila tijela sa njihovim zemaljskim dobrima i oružjem za korištenje u zagrobnom životu mogla je proizvesti temperaturu potrebnu da željezo oksidira. Ako je ova pretpostavka točna, onda ovo nisu mistične rimske oštrice i njihovo podrijetlo je još uvijek misterija.

Zaključak

Iscrpna analiza željezne oštrice iz rimskog doba pronađene u Srbiji pokazala je, suprotno očekivanjima, da se u biti radi o fosilu. U jednom trenutku u povijesti željezo je oksidiralo i istovremeno zadržalo oblik i cijeli vanjski izgled prvotne oštrice. Gledajući vrstu nastalih oksida pretpostavlja se da se preobrazba dogodila u požaru.

Mačevi iz Damaska

Čelik iz Damaska-sablja stvaratelj islamske civilizacije

Drevna tehnologija i moderna alkemija



U knjizi Walter Scotta opisana je scena iz Listopada 1192 g., kada su se sreli Rikard Lavljeg Srca i Saladin Saracenski na kraju Trećeg Križarskog rata. Scott je zamislio kako ova dva čovjeka pokazuju oružje, Rikard je rukovao dobrim engleskim širokim mačem a Saladin sa sabljom od Damask čelika,

savijene i ravne oštrice, koja se nije sjajila poput mačeva Franaka, već je u suprotnom bila monotone plave boje, označena sa 10 milijuna vijugavih linija. Damask oštrice su tako fleksibilne da čovjek može uzeti ručicu u jednu ruku i vrh mača u drugu, zatim saviti mač oko svog tijela te otpustiti oštricu, koja će se vratiti nazad u originalan oblik.

Čelik iz Damaska: razumijevanje alkemije

Legendarni mač poznat kao čelik iz Damaska zastrašio je europske napadače na „Svetu zemlju“ Islamske civilizacije tijekom Križarskih ratova (1095-1270 g).

Kovači u Europi su pokušali približno izraditi čelik, koristeći se tehnikom zavarivanja uzoraka naizmjenično složenih slojeva čelika i željeza, savijajući i okrećući metal tokom kovanja. (Zavarivanje uzoraka je tehnika koju su koristili majstori mačeva svuda u svijetu, uključujući i Kelte u 6. st. prije Krista, Vikinge u 11. st. prije Krista . i japanske iz 13. st. prije Krista). U nekim slučajevima europski kovači su urezivali oštricu ili bi obložili površinu oštrice sa srebrom ili bakrom ("filigranski" rad) kako bi imitirali karakteristične vodene linije oštrice čelika iz Damaska. Europski kovači nikad nisu uspjeli reproducirati solidnu osnovu čelika iz Damaska, i tajnu njihovog kovanja su izgubili i sami Islamski kovači sredinom 18. st¹⁰.

Mitovi i legende

Cijenjen zbog svoje raznolike valovite površine, koju su pjesnici povezivali sa tragovima koji mravi ostavljaju i vodom koja se meškolji, mač je bio oružje najveće kvalitete. U mislima starih Arapa, kultura mača je bila bogata i raznovrsna, otkrivajući njihov karakter, psihološki ukus i pristup životu. Postojali su brojni mitovi i legende¹¹ koji su se odnosili na mačeve iz Damaska, većinom na njihovu bez premca fleksibilnost i oštrinu poput britve.

Srednjovjekovni Europljani bili su toliko zaprepašteni i zaintrigirani sa mačevima iz Damaska, da su se raširili mitovi o njihovom nastanku. Prema enciklopediji o mačevima postoji jedna legenda da se metal kovao nakon što se sirovina pomiješala sa žitaricama, zatim su se hranile kokoši a nakon toga ostaci su se topili kako bi se izdvojio čelik. Još jedna legenda kaže da je oštrica hlađena tako što bi se provlačila kroz tijelo mišićavog roba kako bi se osiguralo da se njegova snaga pretvori u metal. Drugi su vjerovali da je snaga mača iz Damaska dolazila otuda što su oštricu uranjali u urin crvenokosog momka ili jarca koji je hranjen tri dana¹¹.

Wootz čelik

Ono što se danas zna o „istinskom“ ili „orijentalnom“ čeliku iz Damaska je da je načinjen od sirovine zvane wootz čelik. Wootz je posebna vrsta željeza/čelika proizveden na jugu i centralnom južnom dijelu Indije i Sri Lanke, negdje oko 300 g. prije Krista iz željezne rude u tamošnjim nalazištima. Wootz je izlučen od čiste željezne rude taljenjem u posebnim loncima za taljenje, tako što su izgorjele nečistoće i drugi sastojci, uključujući visok udio ugljika (oko 1.5 težinskih% – kovano željezo obično ima oko 1% udio ugljika). *Hipereutktoidni* nivo ugljika tih čelika (hipereutktoidni čelik je sa udjelom ugljika većim od 0,77%) igra ključnu ulogu u proizvodnji karakteristika površinskih uzoraka, jer je uzorak rezultat izlučivanja Fe_3C u takvim čelicima tijekom hlađenja. Kada su zapadni Europljani prvi put susreli oružja sa ovim uzorcima, prihvatili su naziv čelik iz Damaska. Wootz Damask mačevi koji posjeduju damaške uzorke najviše kvalitete su se proizvodili u 16. i 17. st.

Veliki udio ugljika je ključ u procesu izrade. Visoki udio čini tanak rub i trajanje dugotrajnim; ali njegovo prisustvo u smjesi je nemoguće kontrolirati. Ako ima jako malo ugljika rezultat je kovano željezo, premekano za ove potrebe, a ako ima puno ugljika rezultat je lijevano željezo, jako krhko. Ako se proces ne obavi dobro, u čeliku se formiraju pločice cementita, oblik željeza kada je ono jako lomljivo. Nekako, islamski metalurzi su bili u mogućnosti kontrolirati upravo lomljivost i

kovati sirovinu u oružje za borbu, jednina sposobnost koja se nekako izgubila sredinom 18. st.

Unutarnja mikrostruktura wootz Damask mačeva koja posjeduje visoko kvalitetni damaški površinski uzorak je jedinstvena metalurška mikrostruktura. Ona se sastoji od lanaca (traka) malih (obično oko 6mm u promjeru) čestica Fe_3C (cementita) skupljenih oko centralne linije. Lanci imaju karakterističan razmak u prostoru od 30 do 70mm, te su sadržani u matrici čelika. Struktura čelične matrice varira ovisno o načinu na koji je kovač zagrijavanjem obrađivao oštricu, ali je općenito bila pearlitne strukture (pearlite je granularna kombinacija ferita i cementita i nalikuje otisku prsta). Lanci su smješteni u paralelu sa plohom kovanja oštrice. Manipuliranjem kuta površine oštrice u ovisnosti sa plohom kovanja, kovač može proizvesti lepezu kompleksnih uzoraka sjecišta lanaca na površini oštrice.

Poliranjem i jetkanjem (proces proizvodnje ornamenata na metalu uz pomoć korozivnog djelovanjem kiseline), Fe_3C čestice daju lancu privid bijele boje, dok se čelična matrica doima gotovo crna; tako stvarajući površinski uzorak¹²⁻¹⁵.

Ugljikove nanocjevčice u maču iz Damaska iz 17 st.

Reibold i njezin tim analizirali su mač iz Damaska napravljen od poznatog kovača Assada Ullaha u 17 st., koji je velikodušno doniran od strane povijesnog muzeja u Bernu, Švicarska¹⁶.

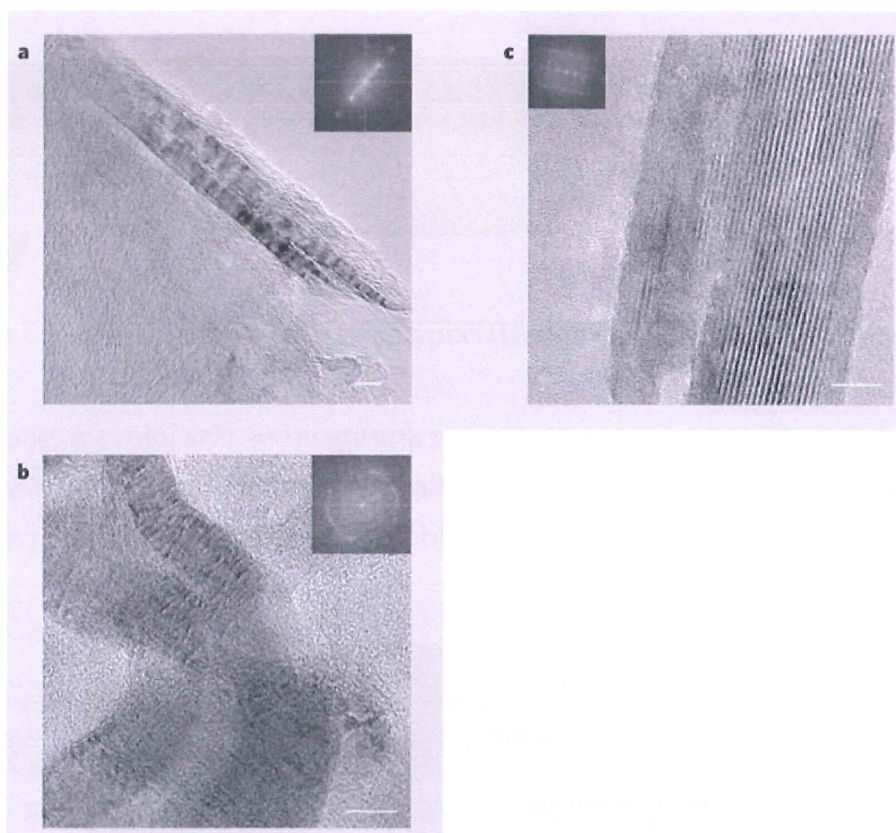
Oni su otopili dio mača u solnoj kiselini i proučavali elektronskim mikroskopom. Iznenadujuće, otkrili su da se željezo sastoji od ugljikovih nanocjevčica, svaka samo neznatno veća od pola nanometra.

Ugljikove nanocjevčice su cilindri napravljeni od heksagonski uređenih atoma ugljika. Oni su među najčvršćim poznatim materijalima i imaju veliku elastičnost i vučnu čvrstoću. U Reiboldovim analizama, nanocjevčice su štitile nanožice cementita (Fe_3C), krut i krhki spoj formiran od željeza i ugljika. To je ujedno i odgovor na njegova izvanredna svojstva: to je složeni materijal na nanometarskoj razini.

Nije sasvim jasno kako su drevni kovači proizvodili nanocjevčice, ali istraživači vjeruju da ključ leži u malim tragovima metala u wootzu uključujući vanadij, krom, mangan, kobalt i nikal. Izmjenjujući vruću i hladnu fazu tijekom izrade dolazi do razdvajanja nečistoća u ravnine. Zatim, one djeluju kao katalizator za formiranje ugljikovih nanocjevčica, što će zauzvrat unaprijediti stvaranje cementnih nanožica.

Postupnim poboljšanjem njihovih majstorskih vještina, ovi kovači koristili su nanotehnologiju najmanje 400 god. prije nego je ona postala znanstveno zanimljiva u 21 st. Rude za proizvodnju wootza dolazile su iz Indijskog rudnika koji je

osiromašen u 18 st. Kako su određene kombinacije metalnih nečistoća postale nedostatne, mogućnost proizvodnje mačeva iz Damaska je izgubljena. Danas, zahvaljujući modernoj znanosti, možemo eventualno biti u mogućnosti reproducirati ovo nadmoćno oružje, i još važnije jedinstveni čelik od kojih su bili oblikovani.



Slika 7 TEM slika ugljikovih nanocjevčica u originalnom maču iz Damaska nakon otapanja u solnoj kiselini

Reproduciranje Wootz Damask mačeva

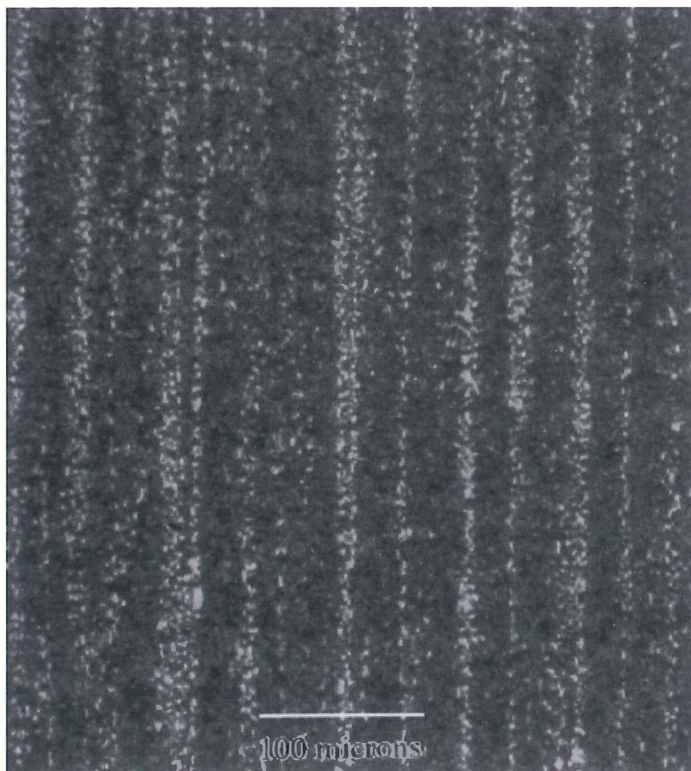
U novijim radovima¹⁵ razvijena je tehnika proizvodnje oštrica koje odgovaraju najboljim muzejskim primjercima wootz Damask oštrica po površinskom uzorku kao i unutrašnjoj mikrostrukturi. Na slici 8. prikazana je jedna od novih oštrica napravljena od strane jednog od autora, A.H. Pendraya, na kojoj su vidljive karakteristike damaškog površinskog uzorka. Posebno je izrađena kako bi posjedovala poznati uzorak nazvan "Muamedove ljestve" koji se pojavljuje na mnogim muzejskim mačevima i oštricama visoke kvalitete. Kružni uzorak između

'ljestava' je često nazivan "ružinim" uzorkom, te se često nalazio na visokokvalitetnima muzejskim oštricama. Longitudinalno polje sa pridruženog komada ove oštrice je također prikazano, te ono prikazuje poredane lance nakupljenih čestica cementita tipičnih u muzejskim oštricama bolje kvalitete.



Slika 8 Reproducirana oštrica sa specifičnim "Muhamedovim uzorkom"

Tehnika je, u svojoj srži, jednostavna reprodukcija opće metode opisane od strane ranijih istraživača¹⁵. Mali čelični odljevak određenog sastava ($\text{Fe}+1.5\text{C}$) se proizvodi u zatvorenoj posudi te se zatim kuje u oblik oštrice.



Slika 9 Uzdužni presjek oštrice

Ipak, neki ključni faktoru su opisani. Oni uključuju zapise o vremenu/temperaturi pripravljanja odljevka, temperaturu kovačkih radnji, te vrstu i razine elemenata nečistoća u Fe+1.5C čeliku. Izgleda kako je najvažniji faktor vrsta elemenata nečistoće u čeličnom odljevku. Noviji rad je pokazao kako se lanci nakupljenih Fe₃C čestica mogu proizvesti u oštrocama dodatkom jako malih količina (0.03% ili manje) jednog ili više elemenata koji formiraju karbide, kao npr. V, Mo, Cr, Mn i Nb. Čini se kako su elementi vanadij i molibden najučinkovitiji u izazivanju nastanka lanaca. Očigledno pitanje koje ovi zaključci nameću je: „Da li su ovi elementi također prisutni na nižim razinama u wootz Damask mačevima 16-18.st.“

Mačevi

Glavni problem kod izvođenja znanstvenih eksperimenata na wootz Damask mačevima je nemogućnost pribavljanja primjeraka za proučavanje. Takve studije zahtijevaju da se oštrice režu u dijelove u svrhu mikroskopskog proučavanja, a manji dijelovi moraju biti žrtvovani u svrhu destruktivnih kemijskih analiza. Rijedak primjer donacije wootz damaških oštrica muzejske kvalitete u svrhu znanstvene studije je zabilježen godine 1924. u radu Zschokkea. Poznati istraživač i kolekcionar Henri Moser, prikupio je kolekciju od nekih 2000 damaških oštrica, te je donirao dva bodeža i četiri mača Zschokkeu za proučavanje. Moserova kolekcija danas je izložena u Povijesnom muzeju u švicarskom Bernu skupa sa preostalim dijelovima četiriju mačeva iz Zschokkeove studije. Nedavno, Ernst Kläy iz muzeja u Bernu je donirao manji primjerak svakog od mačeva za daljnje studije.

Opisat ćemo rezultate ispitivanja ovih četiriju uzoraka. Također, četiri nove wootz damaške oštrice su pribavljene (starost svake se procjenjuje na nekoliko stoljeća), te su i one uključene u studiju. Dakle, sve oštrice koje su proučavane su više od 200 godina stare, te se pretpostavlja kako su izrađene od wootz čelika. Ove oštrice se nazivaju originalnim wootz damaškim oštrocama kako bi ih se odijelilo od rekonstruiranih wootz damaških oštrica koje su napravljene tehnikama koje su razvili autori članka¹⁵.

Zschokkeovi mačevi

Zschokke je za četiri mača u svojoj studiji koristio šifre od 7 do 10, a ista šifra će se koristiti i ovdje. Mačevi su originalno bili široku oko 30mm. Uzorci koji su ovdje predstavljeni su bili otprilike 18mm široki, 88mm dugački, te su imali oštri rub za rezanje. Površine uzoraka su dovršene poliranjem sa finim SiC papirom, a potom

jetkanjem u željezo kloridu. Kontrast površine uzoraka je naglašen primjenom željezo klorida opetovanim trljanjem uz pomoć tkanine. Mač 9 posjeduje najspecifičniji uzorak. Komadi su rezani od jednog kraja svakog od uzoraka sa tankom dijamantnom pilom. Komad od 2 cm je odrezan za kemijsku analizu, dok je komad od 8mm korišten za analizu mikrostrukture. Kemijska analiza je provedena koristeći EM na kalibriranom stroju u Nucor Steel korporaciji. Tablica 1 pokazuje kemijsku analizu, skupa sa vrijednostima koje su predstavljene u Zchokkeovom radu. Podudarnost Zchokkeove analize iz 1924. i današnjih podataka je relativno dobra¹⁵.

Tablica 1. Usporedba sadašnje kemijske analize sa Zschokkes analizom								
	Mač 7		Mač 8		Mač 9		Mač 10	
Materij	Sadašnji	Zschokk	Sadašnji	Zschokk	Sadašnji	Zschokk	Sadašnji	Zschokk
C	1,71	1,87	0,65	0,60	1,41	1,34	1,79	1,73
Mn	150,00	50,00	1,60	1,59	<100	190,00	300,00	280,00
P	1,01	1,27	1,975	2,52	980,00	1,08	1,33	1,72
S	95,00	30,00	215,00	320,00	60,00	80,00	160,00	200,00
Si	350,00	490,00	1,15	1,19	500,00	620,00	500,00	620,00
Analiza je predstavljena u ppm težine osim za C koji je u % težine								

Mač 8 je *hipoeutktoid* (čelik koji sadrži manje od 0,77% ugljika), te kao takav ne može biti pravi wootz damaški čelik, jer kod takvih čelika ne dolazi do formiranja Fe₃C čestica kod hlađenja. Metalografska ispitivanja potvrđuju ovu teoriju. Stoga, ovaj mač ne smatramo pravim wootz Damask mačem u narednoj diskusiji.

Sva tri wootz Damask mača su imali razmak lanaca od 40-50mm. Mač 7 sadrži grafitna vlakna koja se ne vide u mikrografima. Mač 10 sadrži mješavinu velikih i malih čestica u pojasima. Mač 9 u mikrografima pokazuje najizraženije pojase, te čini najatraktivniji damaški uzorak. Lanci su najizraženiji jer ova oštrica sadrži najmanje Fe₃C čestica smještenih između lanaca karbida. Ipak, zanimljivo je kako je Zschokke ocjenjivao kvalitetu damaških mačeva, te prozvaao mač 10 kao „najljepši i najvrjedniji od proučavanih primjeraka“. Tri druge oštrice muzejske kvalitete su proučavane i lanci karbida izgledaju slični kao kod mača 9, izraženiji nego je to slučaj sa mačevima 7 i 10, te bez krupnijih čestica cementita kao kod mača 10. Podaci za test tvrdoće metodom "Rockwell C" su uzimani duž središnjice poprečnog presjeka kod sva četiri mača kako bi ih se u potpunosti opisalo. Zabilježena je velika varijacija u tvrdoći. Pokazuje se da je tvrdoća u svezi sa matričnom mikrostrukturom. Matrična

mikrostruktura oštrica je prolazila kroz preobrazbu od *pearlitne* na tankom rubu do razvedene *eutectoid ferritne + cementitne* strukture na debljem kraju (debljina = 3-4mm). Ove strukture odgovaraju nedavnim kinetičkim studijama *eutectoid* reakcije u *hypereutectoid* čelicima. Studije pokazuju kako u dvofaznim (*austenite* + Fe_3C) čelicima *razvedena eutectoid transformacija* (DET) dominira kod polaganijeg hlađenja, a *pearlitna* reakcija dominira kod bržeg hlađenja. DET dolazi do izražaja kada se gustoća Fe_3C čestica u transformiranim *austenitima* (*austenite* – metalna, nemagnetizirana kruta mješavina željeza i slitinskog elementa) povećava. Dakle, matrične mikrostrukture pokazuju kako oštrice hlađene zrakom imaju dominantno *pearlitnu* strukturu oko površine oštrog ruba koji se brže hladio. Dominacija DET matrične strukture u mačevima 7 i 10 je vjerojatno rezultat veće koncentracije Fe_3C čestica unutar lanaca prisutnih kod ovih mačeva.

Radi jedinstvene povijesne vrijednosti ovih oštrica, napravljena je relativno oprezna studija kako bi se opisala morfologija čestica karbida koji sačinjavaju lance koji tvore damaške uzorke. Izložene površine na 2cm dugim uzorcima na kojima se obavljala emisijska spektroskopija su pričvršćene, polirane, te jetkane. Ove površine, zajedno sa poprečnim i longitudinalnim presjecima mača su pripremljene sličnom metalografijom, tada su ispitane visokorazlučujućom digitalnom kamerom. Software za analizu slike je korišten kako bi se odredila prosječna površina, te maksimalni i minimalni promjer čestica Fe_3C (Tablica II). Tri regije su promatrane za svako zabilježeno mjerenje. Prosjek najvećih 20 nepovezanih čestica u ispitnom uzorku od 500-600 čestica je zabilježen kod svake regije, a tablica prikazuje prosjek od tri mjerenja prosječnih vrijednosti. Rezultat predstavlja kvantitativnu mjeru za anizotropiju oblika čestica.

Kod mačeva 7 i 10, čestice su uglavnom spljoštene (plate-shaped: u obliku tanjura, ploče) sa tankim dijelom u ravnini sa ravninom kovanja oštrica mačeva. Posljedično, površina čestica na izloženoj površini mača je općenito veća nego na presjecima. Standardna devijacija podataka je konstanto bila reda veličine 20-25%, tako da su razlike u prosječnim površinama na tri promatrane površine problematične, dok su razlike u minimalnim i maksimalnim promjerima značajne. Za oštrice 7 i 10, maksimalni/minimalni omjer prosjeka čestica je oko 3 na transverzalnim kao i longitudinalnim presjecima, te oko 2 na izloženim površinama mačeva. Omjeri su malo manji za oštricu 9, opisujući kuglasti oblik čestica i opaža se kako izdužene čestice nemaju široki dio poravnane sa ravninom kovanja, kao što je to slučaj kod oštrica 7 i 10.

Tablica 2. Prikaz veličina čestica Fe ₃ C				
		Područje		
Mač	Veličina	Izložena površina	Long.	Trans.
7	Promjer	13/7.4	16/4.6	10/3.230
	(max./min.)	88	69	
	Površina			
9	Promjer	11/5.7	12./5.6	11./3.9
	(max./min.)	59	65	41
	Površina			
10 mali	Promjer	13/6.6	16/ 4.8	15.4.9.
	(max./min.)	76	62	63
	Površina			
10 veliki	Promjer	54./27	44/14	46/15
	(max./min.)	1,300	590	640
	Površina			
Promjer je u mm.,površina u mm ²				

Kрупnije čestice kod oštice 10 predstavljaju značajno veće područje na izloženoj površini mača te naglašavaju Damask uzorak. Ovo naglašavanje nije nađeno na primjerku reproduciranom i obrađenom za ovu studiju.

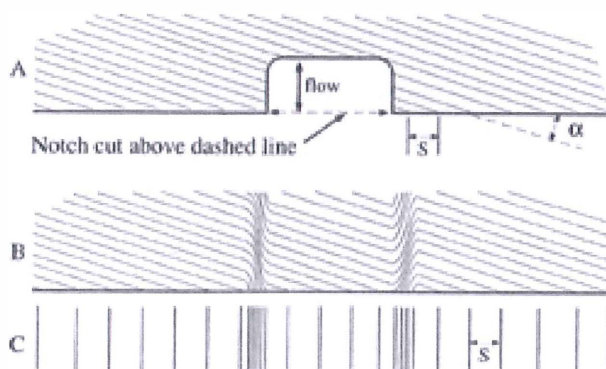
„Ljestve uzorak“

Wootz Damask mačevi sa najljepšim površinskim uzorkom često sadrže uzorak 'Muhamedovih ljestava', sličan onom na oštici sa slike 8 i Zschokkeovom Maču 9. Razvijeno je nekoliko teorija o načinu na koji se ovaj uzorak "ljestava" razvio. Raniji autori, poput Zschokkea, podržavali su teoriju Tschernoffa koja kaže kako je navedeni uzorak rezultat radijalnih dendrita u čeličnim "kolačima" koji su poravnani duž oštice probijanjem i otvaranjem odljevka tijekom početnog koraka kovanja. Smith ističe da je ovakav proces malo vjerojatan i postavlja tezu kako je uzorak nastao urezivanjem ili brušenjem plitkih zareza na gotovo završenoj oštici, da bi potom oštrica bila poravnana (spljoštena) kovanjem – tehnika koju pripisuje Massalskom i De Luynesu. Panseri je eksperimentirao na ošticama varenim uzorkom kod kojih je radio transverzalne utore (ureze) na gotovo završenoj oštici urezujući i utiskujući sa alatom oblika dljeteta. Pokazao je kako obje tehnike rezultiraju uzorkom "ljestava", te je primijetio kako uzorci nastali kovanjem utora više nalikuju onima na wootz damaškim ošticama od onih nastalih urezivanjem utora. Pitanje o tome kako je uzorak ljestava proizveden je također analizirao Figiel koji je predstavio nekoliko odličnih fotografija raznih oštica sa uzorkom ljestava.

Kvalitativna ilustracija mehanizma formiranja "ljestava" koristeći tehniku urezivanja zareza je vidljiva na slici 10. Kada se 'a' povećava, međusobni razmak pojasa na površini se smanjuje. Sistematska varijacija kuta 'a' je upravo ono što izaziva oscilacijom razmaka pojasa na površini oštrice, te uzrokuje karakteristični valoviti damaški uzorak. Eksperimenti pokazuju kako se valovitost uzorka može dramatično povećati korištenjem zaobljene glave čekića koje pojačavaju varijacije u 'a'. Nakon urezivanja utora preko gotovo završene oštrice, naknadno kovanje tjera metal na dnu utora da ispuni utor.

Pravac kovanja je prikazan vertikalnom strijelicom na slici 10a. Ovaj tijek kovanja deformira pojas što uzrokuje povećavanje lokalnih 'a' kutova na površini oštrice na lokacijama ureza. Rezultirajuće smanjenje površinskog razmaka 'S' na te dvije lokacije prikazano je na slici 10c. Ako su utori široki, suženi razmaci među pojasma se pojavljuju uzduž dva 'zida' utora, a ne pri dnu, ovisno o dubini utora. Detalji uzorka ljestvi su kompleksna funkcija širine i dubine šupljine utora, te oblika šupljine.

Eksperimenti su provedeni na rekonstruiranim wootz Damask mačevima u kojima su uzorci ljestava i "ružini" uzorci proizvedeni koristeći obje metode; urezivanja utora i kovanja utora. Usporedba uzoraka ljestava proizvedenih brušenjem nasuprot onih proizvedenih kovanjem otkriva gotovo identične karakteristike. Dakle, ova studija može jedino zaključiti kako su drevni kovači proizvodili uzorak ljestava radeći paralelne utore duž površine gotovo završene oštrice, ili kovanjem ili rezanjem/brušenjem¹⁵.



Slika 10 a) Uzdužni presjek nakon "tehnike urezivanja zareza", b) iskrivljenost karbidnih lanaca, c) shematski prikaz razmaka među lancima nakon kovanja

Uloga nečistoća u formiranju lanaca

Glavni zaključak studija na rekonstruiranom wootz Damask čeliku je da formiranje u obliku lanaca ili pojasa kod ovih čelika nastaju kao posljedica mikrosegregacije malih koncentracija elemenata koji formiraju karbid od V, Mo, Cr, Mn i Nb, gdje su vanadij i molibden najučinkovitiji. Eksperimenti su pokazali kako je vanadij u razinama i od 40 ppmw (parts per million by weight) krajnje učinkovit u proizvodnji pojasa nakupljenih Fe_3C čestica. Podaci pokazuju kako svi hypereutectoid čelici sadrže vanadij na ovoj razini ili više, osim Voight mačeva. Ipak, Voight mačevi sadrže mangan na razini od 500 ppmw, a eksperimenti pokazuju kako se formiranje pojasa događa i na razini mangana od samo 200 ppmw. Tako, analize sedam originalnih wootz Damask mačeva se podudaraju sa teorijom koja kaže da niske razine elemenata koji formiraju karbide, očito najviše vanadija i u manjoj mjeri mangana, igraju ključnu ulogu u formiranju površinskih uzoraka na ovim oštrocima. Vjeruje se da je mikrosegregacija ovih elemenata tijekom stvrdnjivanja ta koja uzrokuje skupljanje Fe_3C čestica u pojas tijekom kovanja, što potom dovodi do stvaranja Damask uzoraka.

Kvaliteta postojećih Damask mačeva

Tijekom istraživanja proizvodnje rekonstruiranih wootz Damask čeličnih oštrica, postalo je evidentno kako je puno lakše kovati oštrice od malih odljevaka koji pokazuju malo ili nimalo Damask uzorka, nego proizvesti oštrice sa Damask uzorkom. Fe_3C čestice su još uvijek prisutne kod ovih oštrica, ali su nasumično raštrkane, a ne posložene u pojas. Takve oštrice su raširene u kolekcijama i često ih se naziva "granularnim oštrocima". Za proizvesti pojasnu strukturu potrebni su: pravilna kombinacija vremena/temperature plamena tijekom izrade odljevka, pravilni kemijski sastav (dodaci elemenata u tragovima), kao i ispravni termomehanički redoslijed tijekom proces kovanja. Relativno je lako napraviti odljevak koji kod kovanja neće davati uzorak.

Temeljeno na ovom iskustvu, čini se izgledno kako je odlomljeni komad čelika iz indijskog lonca za taljenje koji se uspješno iskovao u Damask oštricu vjerojatno bio jako mali; većina preživjelih wootz Damask oštrica vjerojatno imaju površinske uzorke loše kvalitete. Craddock je došao do ovog istog zaključka pomoću analize literature koja se bavi čelikom sa Damask uzorkom. Rezultati na četiri Moserove oštrice koje je proučavao Zschokke podupiru ovaj isti zaključak. Ove oštrice su

navodno predstavnici Damask oštrica dobre kvalitete sa istoka, a ipak, od njih četiri, samo mač 9 posjeduje visokokvalitetne Fe_3C pojase karakteristične za najbolje muzejske primjerke wootz Damask mačeva.

Zašto je umjetnost izgubljena?

Otkriće da je vanadij iznimno učinkovit kod proizvodnje vezivanja Fe_3C čestica u pojase kod čelika sa velikim udjelom ugljika je potpomognuto slučajnim korištenjem *Sorel metala* kao sirovog materijala za izradu malih odljevaka. Sorel metal je Fe-C slitina visoke čistoće, sadrži 3.9-4.7% C, proizvodi ga Rip Tinto Iron i Titanium America iz Chicaga. Slitina je proizvedena iz velikih naslaga *ilmenite* rude u mjestu Lac Tio na sjevernoj obali rijeke St. Lawrence. Analiza nekoliko uzoraka Sorel metala je pokazala kako kontinuirano sadrži nekoliko stotina ppmw nečistoće vanadija. Izgleda kako je nečistoća sadržana u rudi ilmenit. Ovo navodi na mogućnost kako su niske razine vanadija nađenog kod originalnih wootz Damask mačeva možda bili sadržani u naslagama rude u Indiji gdje se wootz čelik proizvodio.

Jedna od velikih misterija wootz damaškog čelika je razlog zbog kojeg je drevna vještina izrade tih oštrica izgubljena. Razine vanadija daju osnovu za teoriju. Temeljeno na istraživanjima, jasno je kako bi za proizvodnju Damask uzorka na wootz damaškoj oštrici muzejske kvalitete kovač morao ispuniti barem tri postavke. Prvo, wootz odljevak bi trebao dolaziti od rude koja sadrži značajne udjele određenih elemenata u tragovima, posebno Cr, Mo, Nb, Mn, ili V. Ova ideja je u skladu sa teorijom nekih autora koji vjeruju kako su oštrice sa dobrim uzorcima proizvedene samo iz wootz odljevaka napravljenih u južnoj Indiji, vjerojatno u okolini Hyderabad. Drugo, podaci u tablici potvrđuju prijašnje znanje da wootz damaške oštrice sa dobrim uzorkom sadrže visoki udio fosfora. Ovo znači da bi odljevci od ovih oštrica bili kratko grijani što objašnjava zašto Breantovi kovači 19.st. u Parizu, nisu mogli kovati wootz odljevke. Stoga, kao što je ranije pokazano, uspješno kovanje bi zahtijevalo razvoj tehnika toplinskog tretiranja koje otklanjaju ugljik sa površine kako bi se proizveo podatni površinski rub adekvatan u zadržavanju kratko grijanih regija u unutrašnjosti. Treće, kovač koji bi razvio tehniku toplinskog tretiranja koja dozvoljava kovanje kratko grijanih odljevka još uvijek ne bi garantirano znao proizvoditi površinske uzorke, jer se oni ne pojavljuju dok se de-karbonizirana površinska regija ne odbrusi sa mača; ovaj proces brušenja nije jednostavan.

Kovači koji bi proizveli visokokvalitetne oštrice bi najvjerojatnije zadržali proces izrade ovih oštrica kao pomno čuvanu tajnu koju bi prenosili svojim šegrtima. Kovači su mogli prenositi znanja što se tiče druge i treće točke svojim šegrtima, ali prva točka je nešto što nisu mogli. Nema razlike u fizičkom izgledu između odljevka sa prisutnim ispravnim elementima u tragovima i onoga bez ispravnog omjera istih. Pretpostavimo da tijekom nekoliko generacija svi odljevci iz Indije dolaze od jednog rudnog izvora, sa ispravnim omjerom elemenata u tragovima, te oštrice koje se proizvode sadrže dobre uzorke. Tada, nakon nekoliko stoljeća, izvor rude se možda iscrpio ili postao nedostupan kovačkoj zajednici; dakle, tehnika nije više funkcionirala. S vremenom, kovači koji su znali tehniku umrli su bez prenošenja iste na svoje šegrte, tako i da je kasnije sličan izvor rude pronađen, znanje nije više bilo tu da bi ga se iskoristilo. Moguća potvrda ove teorije mogla bi biti ispitana ako bi podaci o razinama elemenata koji stvaraju karbide u raznim naslagama rude u Indiji koja se koristila za proizvodnju wootz čelika bili dostupni.

„Nekad i danas“

Reputacija Damaska kao proizvođača finih mačeva lako je dostignuta, ne samo zbog ovako načinjenih oštrica, već i zbog toga što je grad bio centar trgovine mačeva na Srednjem Istoku –poslujući s mačevima od Perzije, Indije i Yemena. Oko 1000 godine, Arapi predstavljaju umjetnost pravljenja mačeva Toledu, u arapskom dijelu Španjolske, nakon čega je ovaj grad zaradio reputaciju kao proizvođač delikatnog čelika. Danas, ostaci te industrije još ostaju, tako što se proizvode mačevi za potrebe turista. U 14. st. se značajno zaustavila široka proizvodnja pravih Damask mačeva, kada je Tamerlane porušio Damask i povukao sve kovače mačeva sa sobom da rade za njegovu vojsku. Negdje oko 15. st. proizvodnja ovih izvanrednih mačeva je skoro prestala. Damask čelik, koji je nekad izazivao zavist i mitove među Europljanima, prestao je postojati. Danas, potomci velikih zanatlija koji su u srednjovjekovno vrijeme proizvodili veličanstvene mačeve za velike vojske proizvode replike rada njihovih predaka za neizmjerne turiste. Stoga je cijena od \$10,000 koja je tražena za jedan srednjovjekovni mač zaista bagatela– ukoliko je to bio uistinu autentičan Damask mač.

Mačevi iz Damaska se ne rade više. Odavno se izgubila tajna. Ima ih nekoliko preostalih, većinom u muzejima i rijetkim antikvarijatima.

Pjesnik Abu Tammam napisao je¹¹:

Istinitiji od riječi u knjizi je mač u svojim koricama,

Njegova oštrica je granica između ozbiljnosti i zabave.

Bijeli odsjaj mačeva, a ne crna tinta knjiga,

Čiste sumnje i nejasnoće i blijedog pogleda .

Arapi imaju izreku da su „mač i olovka bili ustavna potpora bilo koje države“, otuda značenje mača za narod.

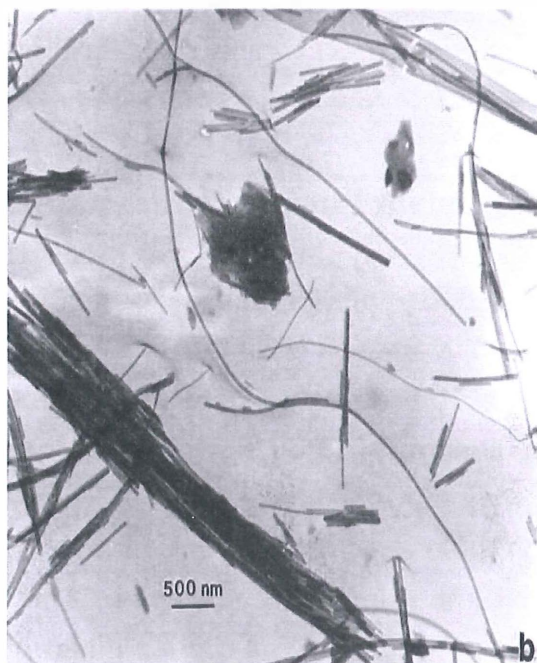
Utjecaj na zdravlje

Nanomaterijali u Starom Vijeku i danas : dobro, loše

Nanomaterijali kao što su silicijev-dioksid (SiO_2) i razni oblici azbesta spadaju među najstarije, prirodne nanočestice. Čađa spada među drevne nanočestice. Silica, azbest i čađa predstavljaju istaknute nanočestice kako u prošlosti, tako i u sadašnjosti, a vjerojatno i u budućnosti. Hematit (Fe_2O_3) i rutil (TiO_2) predstavljaju nanočestične materijale koji su imali važnu povijesnu vrijednost tisućama godina.

Unatoč tisućama raznih upotreba ovih i drugih nanomaterijala u proteklih 2000 god, njihova velika koncentracija u pojedinim područjima, uzrokovala je niz zdravstvenih bolesti i opasnosti, uključujući i smrt. Razne bolesti pluća rezultat su dugotrajnog udisanja čestica azbesta i drugih nanočestičnih materijala. Razne upale i rak pluća spadaju među ozbiljne zdravstvene probleme koji mogu uzrokovati smrt. U ovom članku²¹ dan je povijesni razvoj (u Antici) i zdravstveni problemi povezani sa brojem nanočestica, pogotovo azbesta, crnog ugljika, metalnih oksida i srebra. SEM i TEM pružaju mikrostrukturnu i nanostrukturnu karakterizaciju, a novija citotoksična analiza pruža indikacije dugotrajnih i potencijalnih zdravstvenih učinaka, posebno probleme s disanjem.

Chrysotile Asbestos



Azbest posjeduje niz korisnih svojstava: visoka čvrstoća, savitljivost, termička i električna otpornost, dobra izolacija, itd. Chrysotile spada u više od 95 % komercijalno upotrebljenog azbesta. Vlaknaste nanocjevčice predstavljaju višenamjenski nanomaterijal u povijesti, sa tisućama upotreba i primjena od 1000 prije Krista. Glavni rudnici Chrysotila pronađeni su u Kanadi, Zapadnoj Australiji, Rusiji i Južnoj Africi., dok su najraniji nađeni u Indiji, Cipru i Grčkoj. Chrysotile nanovlakna bila su ugrađena u:

paste za zube, izolacijske materijale i robu, papir, boje, peći, filtre, itd. Znatan raspon korištenja Chrysotilea počeo je poprimati negativan učinak u prvoj

polovici 20-og st., kada su nađena plućna oštećenja kod Engleskih tekstilnih radnika, a slično je bilo i sa radnicima brodogradilišta i drugih Američkih radnika tijekom II Svj. rata, kod kojih se pojavila epidemija u iduća dva desetljeća. Pritajeni period sa azbestom povezan mezoteliom je nekoliko desetljeća, obično 30-40 god., i nikada se ne pojavljuje prije 15-tak god. od izloženosti. Čak i danas, mezoteliom u U.S. prevladava među azbestom izloženim industrijskim radnicima. Milijarde, a vjerojatno stotine milijardi dolara u U.S. ulaže se u liječenje.

Ugljikove nanocjevčice

Nema podataka o primjeni u Antici, današnje upotrebe uključuju komponente za sport, opremu, automobilsku industriju. Može se pretpostaviti da su toksične ako se udahnu. Dugotrajne posljedice nisu poznate. Do sada nije zabilježen nijedan slučaj raka.

Crni ugljik

BC kao čađa, uglavnom od drveta, uzrokuje zdravstvene probleme od Antike do današnjih dana. 1775. god., Percival Potts, Engleski doktor bio je prvi koji je povezoao nanočestične materijale oko nas sa ljudskim bolestima. Kod dječaka koji su bili unajmljeni u dobi od 9-12 god. iz sirotišta između 13-18 st. kako bi pomagali oko dimnjačarskih poslova, pogotovo u Europi, razvio se poseban oblik raka, sve dok ta praksa nije prekinuta početkom 19 st. Mnogi radnici u „industriji ugljika“ boluju od nekog oblika plućne bolesti. Današnja upotreba: tinte, pojačanje tvrdoće lima u automobilskoj industriji.

Nanočestični metali i metalni oksidi

Srebro

Skoro sa prvom izradom srebrene posude oko 400 g. prije Krista, otkriveno je da voda nikad neće ishlapiti ako se čuva u njoj. Tijekom protekla 2 tisućljeća srebro, pogotovo nanosrebro ili koloidno srebro sa česticama dimenzije ~ 30nm, pronađeno je više od 650 primjena za liječenje infekcija prije 1938 god. Koloidno srebro (~ 30nm) otopljeno u čistoj vodi je lijek za malariju i novi oblik tuberkuloze pri koncentracijama od samo 10-20 ppm. Čestice srebra, a pogotovo nanosrebra bile su korištene, i još uvijek su, kao lijek ili prevencija od raznih bakterijskih i virusnih oboljenja. Potrošnja visokih koncentracija kroz dugi period uzrokuje da koža i kosa poprime srebrenkast izgled, kozmetičko stanje koje se naziva *argyris* ili *argyrim*. Istraživanja su otkrila akutne pojave i čak smrtnost kod oralnih i

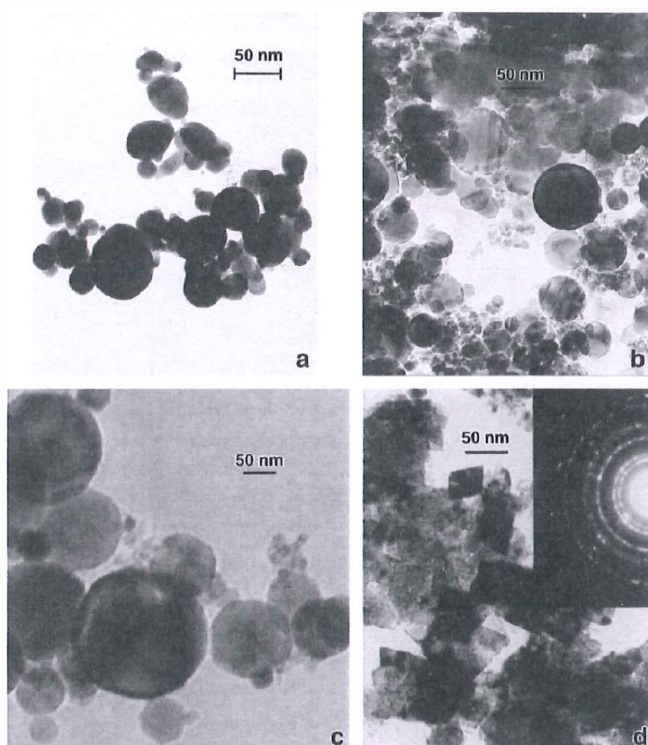
dermalnih primjena Ag kod životinja, dok udisanje čestica srebra uzrokuje akutne dišne probleme i kod ljudi i kod životinja.

Metalni oksidi. TiO_2 , Fe_2O_3 , NiO

Rutil (TiO_2) je pronađen u tintama za pisanje u Egiptu i Kini koje datiraju još iz 2500 g. prije Krista.

Površina obložena sa TiO_2 može poslužiti kao dezinfekcija.

Udisanje nanočestica TiO_2 je toksično, ali dermalne primjene kao što su kreme za zaštitu od sunca ne predstavljaju zdravstvene probleme osim slabih alergijskih reakcija.



Slika 13 TEM slika nanomaterijala a) Ag, b) TiO_2 , c) Fe_2O_3 , d) NiO

Riječ hematit (**Fe₂O₃**) vuče korijen iz grčke riječi *haima*, što znači krv. Stari Egipćani su ga koristili za izradu magičnih amajlija te u bojama i tintama. U Antici se koristio za bojanje lica u crveno, dok se danas koristi u kozmetičkoj industriji za izradu crvenih ruževa. Rudnici hematita u Americi datiraju još prije 2000 god. Hematit je u biti željezna ruda. Zauzima 90% proizvodnje željeza u U.S. Rudari su imali veći postotak plućnih oboljenja od ostalih ljudi, a nedavno citotoksično istraživanje je pokazalo veću učestalost stanične smrti za Fe₂O₃ od drugih metalnih oksida kao što su TiO₂, Al₂O₃. Također se mogu javiti kožne iritacije i grube alergijske reakcije.

NiO Današnja upotreba nanočestica NiO uključuje proizvodnju baterija i gorivih članaka, tintu za pisaće te kao katalizator. NiO u bilo kojem obliku je toksičan udisanjem i gutanjem, i može prouzročiti kožne alergije. Zna se da je bio uzrok raka pluća i nosa kod rudara pri kraju 19 st. Između 1918-1984 god., proizvedeno je približno 2.5 miliona m³ samo od rafinerije InCo u U.S.

METODIČKI DIO

U osnovnoškolskoj i srednjoškolskoj fizici ne obrađuju se nanomaterijali. Ja bih svakako htjela s učenicima porazgovarati o toj temi. Mislim da bi bila prikladna za naprednu nastavu u četvrtom razredu srednje škole, kada učenici već vladaju svim znanjima potrebnim za shvaćanje osnovnih koncepata i problema u području nanotehnologije. Smatram da bi učenici bili motivirani za izradu seminarskih, a pogotovo maturalnih radova s ovom temom zato što obuhvaća jedan moderan i uzbudljiv smjer razvoja znanosti. Svakako bi im bilo zanimljivo shvatiti i naučiti kako su ljudi od davnih vremena upotrebljavali i izrađivali nanomaterijale, iako ni sami nisu bili svjesni zašto ti materijali imaju sva ta „čudesna“ svojstva. Vjerujem da bi učenici bili fascinirani u kojoj mjeri se danas koriste nanomaterijali u svakodnevnom životu, iako oni o tome vjerojatno ni ne razmišljaju. Primjerice silicijski nanomaterijali se koriste u zubarskoj praksi, presvlačenje nanomaterijalima se koristi u širokom opsegu proizvoda od bicikala do teniskih loptica gdje smanjuju habanje i povećavaju elastičnost tih proizvoda. Posebno bi muškim učenicima bio zanimljiv dio teme o izradama mačeva, te kako su narodi koji su posjedovali znanje o izradi tih mačeva zbog njih dobivali ratove i mijenjali povijest. S druge strane, vjerujem da bi učenicama bilo zanimljiva primjena nanomaterijala u kozmetici (lakovi za nokte, kreme za sunčanje, *shimmeri*), a bilo bi ih korisno i upozoriti na kontroverze oko zdravstvene ispravnosti korištenja tih tehnologija u kozmetičke svrhe, o čemu se više govori u zaključku. Većina učenica u toj dobi ima iskustva u bojanju kose, a upravo je bojanje kose jedna od najranijih primjena nanomaterijala u takve praktične svrhe. Još jedan primjer takve praktične primjene su hlače čija tkanina sadrži nanovlakna. Iako se te hlače još nisu pojavile na hrvatskom tržištu, svakako bi ih bilo korisno imati za potrebe eksperimentalne demonstracije.

Korisnost ranog upoznavanja učenika s nanomaterijalima je očita, obzirom da će se u budućnosti primjena tih materijala sigurno povećavati i stoga je potrebno da buduće generacije znaju primjene i osnovna svojstva, ali i potencijalne negativne strane nanomaterijala. Naravno, sama činjenica da se nanomaterijali spominju tek na završnoj godini studija fizike govori da je ta tema kompleksna, te da bi učenicima bilo preteško ulaziti u detalje tehnologije izrade nanomaterijala, ali na informativnoj razini bi takvo upoznavanje bilo više nego korisno. Ako bi netko od učenika bio zainteresiran za detaljniji uvid u ovu temu, predložila bih izradu maturalnog rada o ovoj temi ili samostalni eksperiment. Rezultat rada na takvom eksperimentu može biti temelj izrade rada za državno natjecanje.

Bez obzira što se nanomaterijali ne spominju u srednjoškolskim knjigama, na Internetu se može naći mnoštvo, što stručnih što popularnih članaka i materijala koji mogu zadovoljiti potrebe za znanjem na više razina.

ZAKLJUČAK

Uz sve veću ekspanziju nanotehnologije i investiranje u razvoj nanomaterijala, posljednjih se godina sve češće postavlja pitanje: „Koliko je nanotehnologija opasna za ljudsko zdravlje?“ Dobro je poznato negativno djelovanje na ljudsko zdravlje azbestnih vlakna (osobe obolijevaju od tzv. azbestoze), a nanocjevčice i nanožice po dimenzijama su vrlo slične azbestnim vlaknima.

„Zašto su potencijalno opasni za zdravlje?“

Zato što čestice veličine do 70 nm mogu ulaziti u pluća, veličine oko 50 nm mogu prolaziti kroz stanice, a veličine oko 30 nm kroz jezgre stanica. Nema podataka o gibanju kroz ljudski organizam čestica manjih od 20 nm. Nanočestice i materijali mogu se udahnuti, progutati ili se mogu apsorbirati kroz kožu, a njihovo ponašanje unutar ljudskog tijela zasad nije poznato, zbog čega je nemoguće predvidjeti učinke na ljudsko zdravlje i okoliš.

Nanočestice susrećemo u svakodnevnom životu: kozmetički preparati (kreme za sunčanje, dezodoransi, paste za zube, šamponi, kreme protiv bora ili lakovi za nokte), hrana, deterdženti, tekstil, itd. Pokusi na miševima pokazuju da nanočestice oko 40-70 nm oštećuju jetra, srčane mišiće i uzrokuju anemičnost. Slično se ponašaju i nanočestice Cu veličine oko 24 nm. Procjenjuje se da je tipična gustoća nanočestica u zraku (u kubnom centimetru) ovisno o uvjetima sljedeća: prašina u uredima 1 do $4 \cdot 10^4$, prilikom lemljenja oko $4 \cdot 10^6$, a prilikom pušenja više od $1 \cdot 10^8$.

Velika kozmetička kuća L'Oreal šesta je na listi vlasnika patenata s područja nanotehnologije u SAD-u. Sa 192 prijavljena patenta, ova je tvrtka ispred 'teškaša' kao što su General Electric, Motorola, Eastman Kodak itd. Nano čestice koriste se u mnogim L'Orealovim proizvodima kao što su kreme za sunčanje, preparati za kosu, kreme za kožu, itd. S utrošenih oko 600 milijuna dolara na istraživanja, L'Oreal je vodeći u primjeni nanotehnologije na području kozmetike. Kompanija odbija otkriti brojke o prodaji pojedinih proizvoda i navodi da je još rano govoriti o tome koliki će odjek nanotehnologija imati u njihovu budućem razvoju. Ipak, L'Oreal je plasirao u prodaju sjenila za oči i lakove koji imaju 3D holografski efekt. Problem je u tome što su istraživanja vezana uz posljedice primjene nanotehnologije u samom začetku i što nema pouzdanih odgovora o dugoročnim posljedicama.

U L'Orealu tvrde da pažljivo testiraju svoje nanoprodukte i da nisu dosada našli potencijalne opasnosti. Također uvjeravaju javnost da nanočestice koje oni koriste mogu probiti kožu samo površinski, tako da ne mogu stići do krvotoka ili

ostalih ranjivih tkiva. No, u to nikako nisu i posve sigurni, jer istraživanja moraju biti daleko složenija i duljeg trajanja, nego to običavaju provoditi kozmetičke kuće. Što se tiče prednosti nanomaterijala, ekipa znanstvenika sa kalifornijskog sveučilišta u San Diegu objavila je da je razvila novi netoksični nanomaterijal koji bi liječnicima mogao pomoći u znatno efikasnijem dijagnosticiranju tumora te u sigurnijem apliciranju lijekova.

Oni bi mogli bolje naciljati tumor u tijelu ili pružiti mnogo efikasniju opciju liječenja raka. Mogli bi omogućiti dopremu lijeka na točno mjesto oboljelog tkiva", kaže Sailor, profesor kemije na kalifornijskom sveučilištu u San Diegu.

Studija profesora Sailora prva je u kojoj su tumori i organi bili prikazani korištenjem biorazgradivih silicijskih nanočestica u živim životinjama.

Predstavnici organizacije za zaštitu okoliša traže od vlasti u razvijenim zemljama veća ulaganja u istraživanje sigurnosti primjene nanotehnologije. Problem je u tome što se velike svote ulažu u razvoj nanotehnologije, a iznosi namijenjeni za istraživanje na području sigurnosti višestruko su manji. Tako je npr. američka vlada u proračunu za 2006 god. namijenila 1.1 milijardu dolara za istraživanja na području nanotehnologije, od čega samo 37 milijuna dolara je predviđeno za istraživanje sigurnosti.

Iako nove tehnologije mogu radikalno promijeniti industriju i svakodnevni život, obzirom na sve izraženije zabrinutosti oko etičkih, pravnih i zdravstvenih pitanja koja se postavljaju u vezi nanotehnologije Europska komisija usvojila je akcijski plan koji ima za cilj promovirati siguran rast nanotehnologije.

Europska komisija trenutačno radi na reviziji postojećih EU regulativa kako bi ustanovila jesu li potrebna posebna pravila o nanotehnologiji kojima bi se pokrili rizici vezani uz nanomaterijale ili se ti materijali mogu smatrati dijelom primjerice EU regulative o kemikalijama - REACH-a^{1,17-20}.

REFERENCE

1. <http://www.phy.hr/~atonejc/Nastava.html>, prof. dr. sc. Antun Tonejc, interna skripta, Fizika nanomaterijala
2. Jennifer Kahn, National Geographic, lipanj 2006
3. http://www.val.hr/index.php?option=com_content&view=article&id=819:na-notehnologija-u-sluzbi-zdravlja
4. Padovani S., et al., *Copper in glazes of Renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment*, Journal of Applied Physics (2003) 93 10058-10063.
5. I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti, G. Padeletti, *Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery*, Applied Surface Science 185 (2002) 206-216.
6. <http://www.novaesium.de/artikel/glas.htm>
7. P. Walter et al., *Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula*, Nano Letters 6 (2006) 2115-2219.
8. M.M. Torres et al., *Mullite and the mystery of Hessian wares*, Nature 444, 23 November 2006, 437-438.
9. S. Balos et al., *Roman mystery iron blades from Serbia*, Materials characterization 60 (2009) 271-276.
10. http://archaeology.about.com/od/ancientweapons/a/damascus_steel.htm
11. <http://www.thewordly.org/ArticlesPages/Articles2005/January05Articles/Damascus>
12. <http://www.nature.com/news/2006/061113/full/news>
13. <http://archaeology.about.com/od/wterms/g/wootz.htm>
14. http://en.wikipedia.org/wiki/Wootz_steel
15. J.D. Verhoeven et al., *The key role of impurities in ancient Damascus Steel Blades*, JOM (1998) 50 (9).
16. http://scienceblogs.com/notrocketscience/2008/09/carbon_nanotechnology_in_an
17. <http://www.poslovni.hr>, 7. ožujak. 2006 i 2. ožujak. 2009
18. <http://www.vjesnik.hr>, 18. i 19. lipanj. 2005
19. <http://www.business.hr>, 6. prosinac. 2005, 27. travanj. 2008 i 15. ožujak. 2009
20. <http://www.liderpress.hr>, 19. prosinac. 2005
21. L.E. Murr, *Nanoparticulate materials in antiquity: The good, the bad and the ugly*, Materials characterization 60 (2009) 261-270.