



## INHOUDSTAFEL

SAMENVATTING	3
SUMMARY	3
SOMMAIRE	3
DANKWOORD	4
VOORWOORD	4
<b>1. Inleiding</b>	<b>5</b>
1.1. <i>Probleemstelling</i>	5
1.2. <i>Doelstelling</i>	6
1.3. <i>Methode</i>	6
<b>2. Het onderwerp kroezenstaal algemeen</b>	<b>9</b>
2.1. <i>Inleiding</i>	9
2.2. <i>Het begrip kroezenstaal</i>	9
2.3. <i>De kwaliteit van kroezenstaal</i>	13
2.4. <i>Geschiedkundige ontwikkeling van kroezenstaal</i>	16
2.5. <i>Nomenclatuur</i>	19
<i>Verskillende Damastsoorten</i>	20
2.6. <i>Besluit</i>	22
<b>3. Technische beschouwing van kroezenstaalstructuur</b>	<b>23</b>
3.1. <i>Inleiding</i>	23
3.2. <i>Microstructuur van gewaterd kroezenstaal</i>	23
3.3. <i>Algemene metallurgie van ijzer en staal</i>	26
3.4. <i>Stolling van hypereutectoïde koolstofstaal</i>	29
3.4.1. <i>Microsegregatie</i>	31
3.4.2. <i>Band- en patroonvorming</i>	33
3.5. <i>Discussie</i>	39
3.6. <i>Besluit</i>	41
<b>4. Historisch onderzoek van productietechnieken</b>	<b>42</b>
4.1. <i>Inleiding</i>	42
4.1.1. <i>Kroezenstaal in de Indische regio</i>	42
4.1.2. <i>Kroezenstaal in de Centraal Aziatische regio</i>	43
4.2. <i>Review van historische- archeologische bronnen</i>	44
4.1.3. <i>Productietechnieken in de Indische regio</i>	44
4.1.4. <i>Centraal Azië</i>	47
4.3. <i>Besluit</i>	49
<b>5. Experimentele fase</b>	<b>51</b>
5.1. <i>Inleiding</i>	51
5.2. <i>Doelstelling van de experimentele fase</i>	55
5.3. <i>Werkwijze</i>	56
5.4. <i>Verslag van de Testenreeks</i>	60
5.5. <i>Besluit</i>	63
<b>6. Algemene conclusie</b>	<b>65</b>
<b>7. Bibliografie</b>	<b>66</b>
<b>8. Lexicon</b>	<b>69</b>
<b>9. Bijlagen</b>	<b>70</b>

## **SAMENVATTING**

Het scriptieonderzoek dat gevoerd werd voor het behalen van de eindtermen van het masterjaar in de opleiding Conservatie en Restauratie aan de Artesis hogeschool te Antwerpen, handelde over het onderwerp kroezenstaal en focuste zich op het kroezenstaal dat een cementietpatroon draagt op het geëtste staaloppervlak van historische objecten. Dit staal wordt in het dagelijkse leven en de literatuur vaak Damask, Wootz of Bulat genoemd. Er werd getracht te achterhalen hoe het dergelijk patroon ontstond en waar het afhankelijk van zou zijn. Studie van literaire en archeologische bronnen toonde aan dat het patroon verschillend was tussen staal uit verschillende geografische gebieden. Door experimentele en metallografische technieken werd getracht te achterhalen in hoeverre de eerste stap in het productieproces van het kroezenstaal, het eigenlijke smelten van het staal, een effect op dit cementietpatroon had.

## **SUMMARY**

This thesis to obtain the degree of Master of Conservation and Restoration at the Artesis University College, Antwerp, reports a project of crucible steel. The research focused on the wavy cementite pattern on the polished and etched surface of historic objects. In literature this steel is referred to as Damask, Wootz or Bulat steel. The physics of the forming of the pattern was studied. The literature and archaeological evidence showed that there was a direct relationship between the pattern and its geographical provenance. The effect of different melting techniques on the forming of the pattern was studied using experimental and metallographical techniques.

## **SOMMAIRE**

Le mémoire de recherche pour l'obtention des objectifs finaux du master en Conservation-Restoration traite l'acier au creuset et principalement l'acier au creuset présentant un motif de cémentite sur la surface gravée des objets historiques. Dans la vie quotidienne et dans la littérature cet acier est souvent appelé l'acier de Damas, le Wootz ou le Bulat. On a cherché à découvrir comment un tel motif se produisait et de quoi il pourrait dépendre. L'étude de sources littéraires et archéologiques a démontré que les motifs variaient selon la région géographique. En me servant de techniques expérimentales et métallographiques j'ai cherché à comprendre dans quelle mesure la première étape du processus de production de l'acier au creuset, la fonte proprement dite, résultait dans ce motif de cémentite.

## **DANKWOORD**

Deze scriptie is het resultaat van een academiejaar lang en intensief met het onderwerp bezig te zijn. Tijdens deze zoektocht heb ik enorm veel hulp gekregen van zeer veel verschillende mensen. Ik ben mijn vrienden van het Belgisch Smedersgilde enorm dankbaar voor de fijne tijden en interessante discussies, met in het bijzonder Philip, Raf, Patrick, Bruno en Stefaan. Ook de interesse in mijn onderzoek op het DonFogg forum en de online gesprekken daar met onder andere Greg Obach, Niko Heyninen, Jan Yselstein, Dimitry M, Joke, Cyrus en Rick Furrer hebben me van veel nieuwe inzichten voorzien. Verder hebben Natasha, Lieve Mermans, Herman Van Loon van Dovre N.V., Piet De Gryse en Elke Otten van het legermuseum, Yannick bastiaensen, Etienne Aernoudt, mijn familie, Dimitri Gyselinck, Pieter Sprangers, Ann Feuerbach, Alan Williams, Achim Wirtz en Tom de Cleen me op een speciale manier geholpen. In het bijzonder wil ik Gotscha Lagidse en Zaqro Nonikashvili bedanken voor hun uitzonderlijk inspirerend meesterschap dat ze zo vrij met me hebben gedeeld. Last but not least verdienen mijn promotor en copromotoren een vermelding. Mijn promotor en studiobegeleider Patrick Storme voor alles wat ik de voorbije vier jaar heb geleerd, al zijn hulp en zijn engagement. Mijn copromotor Dirk Anthierens voor het naleeswerk en zijn hulp bij het opzetten van het geheel. Seerp Visser voor het overdragen van zijn uitzonderlijk enthousiasme, de toffe tijden en de praktische hulp gedurende de laatste zes jaar. Bedankt allemaal.

## **VOORWOORD**

Sinds zes jaar ben ik gefascineerd door zo ongeveer alles wat met ijzer en staal te maken heeft. Deze interesse is ontstaan op de avondschool smeden die ik vijf jaar heb gevolgd aan de Koninklijke academie van Antwerpen.

Ik heb me tijdens mijn studies van de restauratie en conservatie dan ook toegespitst op dit materiaal en begon te beseffen dat, hoe meer ik dit materiaal probeerde te begrijpen, hoe uitgebreider alles bleek te zijn. Al gauw kwam ik in contact met het kroezenstaal, waar over het algemeen een soort geheimzinnige onzekerheid rond bleek te hangen. Het feit dat er bij dit onderwerp nog zaken onduidelijk waren, triggerde bij mij de wens om hier meer over te weten te komen.

Tijdens de zoektocht die ik dit academiejaar heb gevoerd rond het kroezenstaal kwam ik in contact met veel verschillende interessante mensen, met veel interessante inzichten. Eén uitspraak van Jan IJselstein, een Amerikaanse smid die veel bezig is met kroezenstaal en waar ik veel mee communiceerde is me bijgebleven: 'The wootz project will force you to really know the high carbon steel metallurgy, that is the reward'.

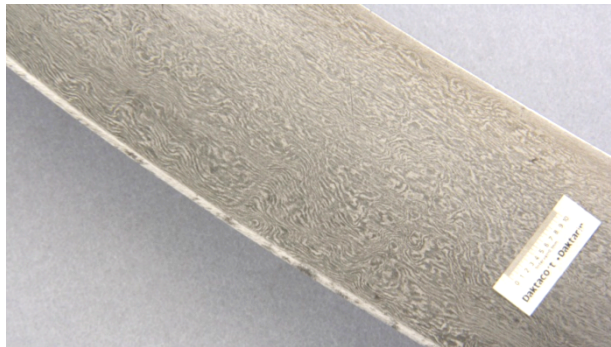
## 1. INLEIDING

In de inleiding wordt de probleemstelling van dit scriptieonderzoek beschreven en de onderzoeksvraag geformuleerd. Nadien worden de verschillende doelstellingen van het onderzoek besproken. Tenslotte worden de verschillende gebruikte onderzoekstechnieken geduid.

### 1.1. PROBLEEMSTELLING

Sinds ongeveer het begin van onze jaartelling werd er in het Oosten een soort staal gemaakt met merkwaardige eigenschappen. Dit staal werd vooral vervaardigd in India, Sri Lanka, later ook in Turkmenistan en Uzbekistan. Het staal werd samen met koolstofhoudende materie gesmolten in kroezen, waarin men het liet stollen tot een homogene 'ingot' met een betrekkelijk hoog koolstofgehalte. Van dit staal werden vooral wapens en gereedschappen gemaakt.

Buiten de superieure mechanische eigenschappen van dit staal is er bij stukken van hoge kwaliteit een patroon van verschillende ijzer-koolstof fasen met het blote oog zichtbaar op het geëtste oppervlak van het object. De fasen die daardoor zichtbaar zijn, zijn afwisselend een taaie staalmatrix en groepen hard cementiet. Het is opvallend dat objecten met een patroon van zeer grote clusters van deze cementietfase afkomstig zijn uit Centraal Azië, terwijl stukken met een fijner patroon vooral uit India lijken te komen. De naam gewaterd kroezenstaal duidt op het patroon van dergelijk staal dat eruit ziet als licht golvend water.



Afb. 1 Oppervlak van een gewaterd kroezenstalen sabel

Er is reeds veel onderzoek gedaan naar de microstructuren, productiecentra en materialen die gebruikt werden voor dit type staal, maar er is betrekkelijk weinig bekend over de vorming van het patroon, en waar dit afhankelijk van kan zijn. Dat laatste is waarschijnlijk een gevolg van het feit dat de techniek in de 20ste eeuw is uitgestorven en nu alleen terug wordt uitgezocht door enthousiastelingen, voornamelijk uit eigen interesse en dus niet voor commerciële doeleinden. Indien men echter meer inzicht in de vorming van deze patronen kan verkrijgen, kan dit mogelijk gekoppeld worden aan bepaalde productieprocessen, die

verschillend waren voor verschillende streken. Zo waren de kroezen die gebruikt werden in het productieproces in Centraal Azië bijvoorbeeld hoog en groot, terwijl men in India gebruik maakte van eivormige kroezen, de afkoeltijd van het smelt in Centraal Azië was zeer langzaam, terwijl in India soms de kroes uit het vuur werd genomen om het zo snel te laten afkoelen.

Indien bepaald zou kunnen worden welke productiestappen welk effect op het uiteindelijke patroon hebben, kan deze informatie een rol spelen om de herkomst van voorwerpen die gemaakt zijn van kroezenstaal geografisch te bepalen. Vele van dergelijke waardevolle objecten hebben een erg ingewikkelde geschiedenis doordat ze als bruidschat, oorlogsbuit of erfenis van eigenaar of zelfs cultuur veranderden. Het cementietpatroon bevat waardevolle informatie dat tot nu toe betrekkelijk weinig aandacht kreeg. In deze scriptie ligt het zwaartepunt van de studie op de invloed van de eerste productiestap, het eigenlijke smelten van het staal, op het uiteindelijke patroon.

**Onderzoeksvraag:** In welke mate is het patroon dat te zien is op het oppervlak van gewaterde kroezenstalen objecten afhankelijk van het initiële stollingstraject van het staal?

## **1.2. DOELSTELLING**

De doelstelling van deze scriptie is tweërlei. Enerzijds wordt er meer inzicht in het onderwerp verkregen door een uitgebreide literatuurstudie over kroezenstaal te maken. Anderzijds wordt de eerste stap van het productieproces, het eigenlijke smelten van het staal, verder onderzocht en wordt bekeken wat het effect van de afkoelsnelheid van het staal is op de vorming van een uiteindelijk cementietpatroon op de oppervlakte van het kroezenstaal.

## **1.3. METHODE**

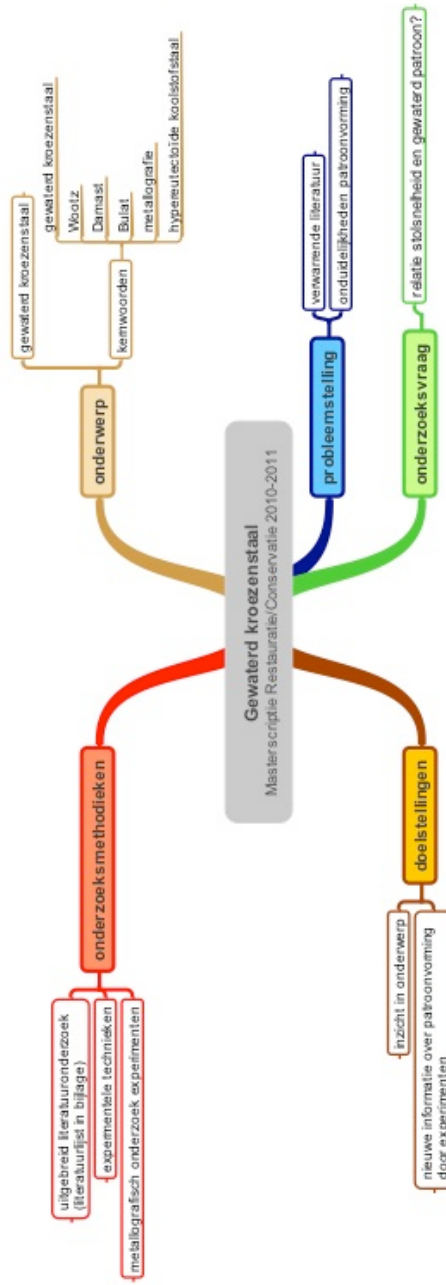
Bij de literatuurstudie werden bronnen gebruikt die werden aangereikt door vakspecialisten zoals Ann Feuerbach (HOFSTRA University), Alan Williams van de Wallace Collection in Londen en Elke Otten van het Legermuseum te Brussel. Verder werden alle bronnen die werden gevonden in wetenschappelijke databases (Jstor en Science Direct) geraadpleegd. Uit communicatie met moderne praktiserende smeden die het productieproces terug trachten toe te passen werden ook heel wat bruikbare bronnen afgeleid. Ten slotte werden via de 'sneeuwbalmethode' interessante artikels en boekpassages uit verwijzingen in eerder verschenen werken opgezocht.

In september 2010 werd in het district Krasnojarsk te Rusland een studie gedaan naar hedendaagse productietechnieken van kroezenstaal. In dit district leefde Basov, een

gerenommeerd metallurg en wapensmid. Basov stierf in het dorp Cheremshanka omstreeks 1999, en was een pionier op het vlak van de kroezenstaalproductie. Hij was de eerste (gekende) persoon in Rusland na bijna 100 jaar terug gewaterd kroezenstaal te maken en te smeden. In 1992 verkocht hij een patent voor het maken van kroezenstaal in coquilles aan het Russische leger. Tijdens de studie in Rusland werden plaatselijke smeden, waaronder leerlingen van Basov, bevraagd naar hun ervaringen met het smelten en smeden van kroezenstaal. Ter plaatse nam ik samen met een tolk een interview af van zijn weduwe, Natascha. Uit dit interview bleek dat zij zelf niets van de werkwijze van Basov kende, maar ze liet wel alle informatie die ze van haar man had kopiëren. Deze bronnen werden als relevante informatie aan het desbetreffende deel van de scriptie toegevoegd.

Voor het technische luik werd er veel gecommuniceerd met specialisten in de metallurgie, onder andere ir. Dirk Anthierens van de ingenieursopleiding te Antwerpen, Achim Wirtz (Duitsland) en Gregory Obach (Canada), Niko Hyninen (Finland). Aanvullend werden de hoogovens van Arcelor in Gent, de kachelgieterij Dovre N.V. te Weelde en het metaalverwerkingsbedrijf Metallo Chemique N.V. te Beerse bezocht. Deze firma's hebben uiteraard veel praktische ervaring met ijzer en staal en deze contacten leverden veel praktische handigheden en inzichten op. In november 2010 werd een kroezenstaalsymposium met een workshop georganiseerd waarop Zaqro Nonikashvili, een Georgische kroezenstaalspecialist, zijn werkwijze toonde. Tijdens dit symposium werden ideeën en inzichten gecommuniceerd en bediscussieerd met de aanwezige specialisten en werden er nieuwe contacten gelegd.

Om uit te zoeken welk effect het stoltraject van het staal op het patroon heeft, werd een serie tests opgezet waarbij staal met eenzelfde analyse werd hersmolten om het nadien op verschillende manieren terug te laten stollen. De microstructuren die ontstonden bij het stollen werden metallografisch onderzocht. Op de volgende pagina is het volledige onderzoeksproject in een schema samengevat.





## **2. HET ONDERWERP KROEZENSTAAL ALGEMEEN**

### **2.1. INLEIDING**

In dit deel wordt het concept kroezenstaal algemeen uitgelegd. Er wordt kort aangehaald wat er speciaal aan het kroezenstaal en zijn samenstelling is, en waarom het in de geschiedenis superieur aan het meeste pre-industriële Europese staal was. Het verschil tussen gewoon en gewaterd kroezenstaal wordt besproken. Nadien worden de hoogtepunten uit de geschiedenis van het kroezenstaal toegelicht. Ten slotte wordt er aan de hand van studie van de literatuur vervolgens de verwarring die rond de naamgeving van het onderwerp bestaat aangekaart en worden verschillende aanverwante staalsoorten besproken.

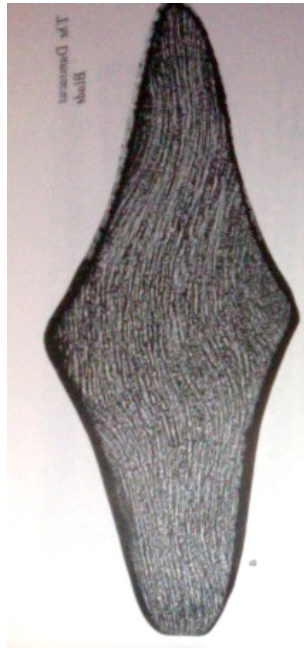
### **2.2. HET BEGRIP KROEZENSTAAL**

Kroezenstaal is de gekozen verzamelterm voor het staal dat op historische wijze in kroezen werd vervaardigd. Kroezenstaal kan worden samengevat als, historisch gezien, een bijzonder zuiver koolstofstaal met weinig slakinsluitels. Het staal heeft deze zuiverheid te danken aan het feit dat het staal, voordat het gesmeed werd, volledig gesmolten werd in een kroes. Een derde karakteristieke eigenschap van het onderzochte kroezenstaal is dat het bestaat uit een 'overperlitische' of hypereutectoïde samenstelling. Dit betekent dat er meer dan 0,8% koolstof in het staal aanwezig is, wat aanleiding geeft tot het vormen van specifieke microstructuren. Het koolstofgehalte is uniform doorheen het staal, waarmee niet wordt uitgesloten dat verschillende microstructuren wel verschillen van koolstofgehalte.

Het gemiddelde koolstofgehalte van historisch kroezenstaal varieert van 1,2 tot 1,8% koolstof [1]. Om volledig te zijn moet hierbij vermeld worden dat er ook objecten zijn met een onderperlitisch of hypoeutectoïde samenstelling. Deze objecten kunnen ook een gewaterd patroon bezitten, dat wat vager en simpeler overkomt dan de overperlitische varianten. Het patroon op de onderperlitische kroezenstalen wordt gevormd volgens een heel ander principe, en wordt in dit scriptieonderzoek slechts kort vermeld.

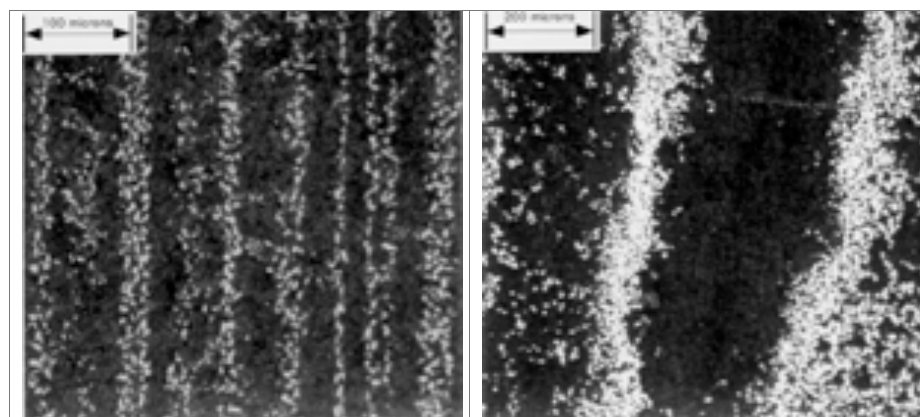
Het kroezenstaal bezit de mogelijkheid om bij zeer voorzichtige smeed- en warmtebehandelingen een patroon aan de oppervlakte van het gesmede stuk te tonen in de vorm van meanderende lijnen, zichtbaar na etsen van het stuk. Dit patroon is de ordening van microstructuren van het staal, dat door zijn speciale configuratie met het blote oog zichtbaar is. De patronen worden slechts zichtbaar indien het staal geëtsd wordt, en zijn niets anders dan verschillende fasen binnen het staal. Deze fasen worden in groepen teruggevonden, waardoor het van op afstand (met het blote oog) lijkt alsof ze groepen of

'banden' vormen. Bijgevolg wordt er gesproken over 'gebande' microstructuren. Deze banden manifesteren zich in de lengte van de smeedrichting.



Afb. 2: Doorsnede van dolkpunt met gebande microstructuren [2]

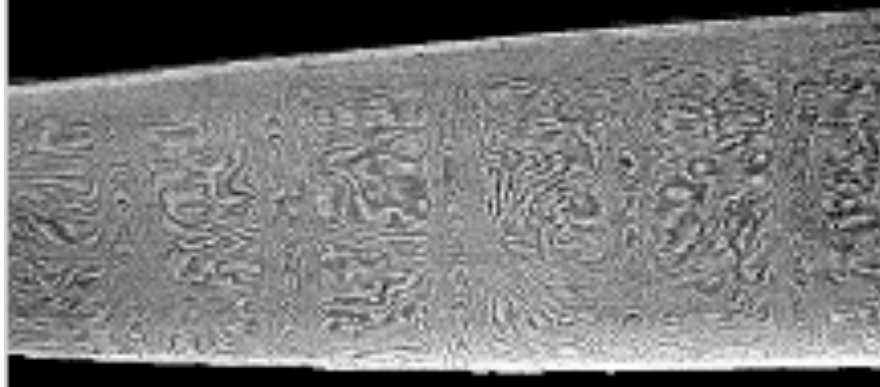
De microstructuren die dit patroon vormen zijn afwisselingen van bolvormig cementiet of ijzercarbide ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) in een matrix van andere staalstructuren. Deze andere staalstructuren kunnen naargelang de finale warmtebehandeling (eventueel afwisselend) ferritisch, perlitisch, martensitisch of sorbitisch (getemperd martensiet) zijn [3, 4].



Afb. 3: Microstructuur van gewaterd kroezenstaal [5].

Doordat deze banden betrekkelijk klein zijn en, al dan niet gewild, verstoord worden, kunnen deze worden gemanipuleerd en een systematisch patroon vertonen. Een van de bekendste van deze patronen is de zogenaamde *ladder van Mohammed* of het *Kirk Narduban* patroon. Dit patroon wordt gemaakt door haaks op de lengte van het staal verticale lijnen aan te brengen in het warme staal waarin de gebande structuren in de lengterichting aanwezig zijn.

Dit gebeurt oftewel door deze erin te smeden met behulp van een hulpstuk (een botte beitel), oftewel deze door middel van mechanische bewerkingen aan te brengen. Eens deze lijnen weggewerkt zijn, zijn de langgerekte structuren plaatselijk verstoord, en wordt er een patroon van lijnen waargenomen, haaks op de lengte van het staal. De naam van het patroon is te danken aan het feit dat, met enige fantasie, deze lijnen als laddersporten geïnterpreteerd kunnen worden, een symbool in het Islamitische geloof [6].



Afb. 4: Ladder van Mohammed [7]

Het zal bij het technisch luik over de structuren van hypereutectoïde stalen blijken dat het verkrijgen van de hierboven beschreven microstructuur ingewikkeld is, en de vorming door veel variabelen beïnvloed kan worden. Ook al toont een stuk dat van kroezenstaal gemaakt is geen gewaterd patroon, zal het toch staal van hoge kwaliteit zijn, als gevolg van de samenstelling en bewerkingscyclussen.

Historisch gezien zal het voor lang niet alle objecten die gemaakt werden uit kroezenstaal nodig geweest zijn om een dergelijke microstructuur te tonen in de vorm van een patroon, ook al zou die (eventueel per toeval) aanwezig zijn. Er moet in acht genomen worden dat de museale stukken met prachtige patronen in vele gevallen de overgebleven topstukken zijn, maar dat vroeger zéér veel alledaagse zaken en gereedschap uit dit staal vervaardigd werden. Onder dergelijke alledaagse voorwerpen vallen bijvoorbeeld bijlen en beitels [8, 9], snaren voor instrumenten [9, 10] en 'hooka' (waterpijp) kommetjes [11]. Er zijn aanwijzingen dat het Indisch kroezenstaal gebruikt werd voor Chinese kompassen. Kompasnaalden moeten van zuiver staal gemaakt moeten worden om goed te kunnen werken [12]. In Ghattihosahalli in het Chitradurga district in Karnataka, India, werd een onderzoek gedaan naar grote slakbergen en ander afval van ijzer en kroezenstaalproductie. De totale jaarproductie kroezenstaal werd geschat op 1250 kg per jaar. Er werd aangetoond dat geen enkel deel van dit kroezenstaal gebruikt werd voor de productie van wapens, en enkel gebruikt werd voor gereedschappen, waarbij een gewaterd patroon overbodig is [13].

Het onderzoek zal beperkt worden tot het specifieke kroezenstaal dat wél een patroon aan de oppervlakte toont. In deze scriptie zal hiervoor de term 'gewaterd kroezenstaal' gebruikt worden, refererend naar de typische lijnen op het geëtste stuk, die doen denken aan golvend water.

Er wordt in veel, zowel oudere als moderne, literatuur aangenomen dat gewaterd kroezenstalen objecten gesmeed werden uit Indisch kroezenstaal. Deze stellingen zijn afkomstig uit enkele historische teksten die tijdens dit onderzoek niet geraadpleegd konden worden. Archeologische vondsten tonen aan dat er reeds in de zesde eeuw sprake was van kroezenstaalproductie in Turkmenistan, Centraal Azië, dus wordt deze stelling niet als betrouwbaar beschouwd. Deze mening wordt ook door dr. Ann Feuerbach gedeeld en beschreven een artikel waar zij een tekst van de Islamitische geleerde Al-Beruni van rond het jaar 1000 aanhaalt. In deze tekst wordt er door Al-Beruni beschreven hoe zowel Indische als niet Indische zwaarden van kroezenstaal gesmeed worden [14].

De mooiste voorbeelden van gewaterd kroezenstalen objecten stammen uit het oude Perzië en beschikken over een zeer contrastrijk en grof patroon van cementietgroepen. Het zou te kortzichtig zijn om aan te nemen dat ook deze stukken met ingevoerd Indisch staal gesmeed zijn, mede door het verschil in contrast en grootte van patroon lijkt het meer aanneembaar dat deze stukken uit een ander type kroezenstaal gesmeed werden.

Omdat het Islamitische en Zoroastische geloof, dat in deze regio vooral beoefend werd, het begraven van materiële bezittingen bij doden verbiedt, is het vaak moeilijk om gewaterd kroezenstalen objecten te plaatsen en te dateren. Daarbij waren de stukken met de mooiste patronen vroeger, en nu nog steeds, fortuinen waard, en werden deze niet zomaar afgedankt. De herkomst van het staal dat gebruikt werd voor het smeden van gewaterd kroezenstaalstukken is bijgevolg zeer moeilijk te achterhalen, en hier zou meer onderzoek wenselijk zijn. Om hier een eerste stap in te zetten werd er in de loop van het academiejaar een testreeks opgezet om de relatie tussen patroon en productietechniek beter te begrijpen (zie deel: 5. Testenreeks).

### 2.3. DE KWALITEIT VAN KROEZENSTAAL

Om voorwerpen te maken die hard of snijdend moeten zijn is ijzer niet erg geschikt. Zuiver ijzer is veel zachter dan men op het eerste zicht zou verwachten, en is pas bruikbaar voor gereedschappen of wapens indien het gelegeerd wordt met koolstof. In combinatie met koolstof wordt het ijzer harder en is het beter scherp te houden, maar het wordt ook brozer.

De ingenieuze smelt-, smeed- en warmtebehandelingstappen die nodig zijn voor het maken van een object uit gewaterd kroezenstaal zorgen ervoor dat er veel zeer harde deeltjes, het cementiet wordt gevormd in het staal. Deze harde deeltjes zijn door bewerkingen bolvormig, en zitten omvat in een zachtere, taaiere matrix, waardoor er aan de snede van een werktuig of wapen van dit staal stukjes van deze harde deeltjes aanwezig zijn. De snede is bijgevolg zeer goed scherp te krijgen- en te houden, want de harde deeltjes fungeren als zaagtandjes met een lange standtijd. Doordat de massa waarin ze zijn ingebed taai is, is het stuk tegelijkertijd toch minder bros dan men zou verwachten. In deel 3 van deze scriptie wordt uitgelegd hoe dit komt, en hoe deze structuur tot stand komt. Hieraan moet de, in die tijd, uitzonderlijke zuiverheid van het staal nog aan toegevoegd worden, dat reeds in de inleiding beschreven werd. Hieronder wordt het verschil met het Europese staal gekaderd.

Voor de industriële revolutie was er in Europa slechts één manier gekend om van zacht ijzer staal voor gereedschappen en wapens te maken. Deze manier bestond er in ijzer in een koolstofrijke omgeving te gloeien voor een lange tijd, zodat het ijzer langzaam koolstof opneemt uit deze omgeving. Dit diffusieproces is langzaam, koolstof diffundeert met zo'n 3 mm per uur op 900°C, en kan voor elke staalsoort bij elke temperatuur berekend worden met behulp van de Wet van Fick.

Wet van Fick

$$D = D_0 \exp \left( -\frac{Q_d}{RT} \right)$$

Waarbij

D= Diffusie coëfficiënt

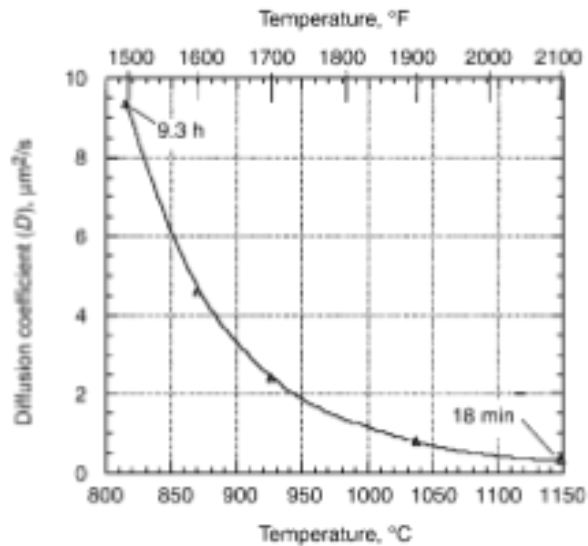
D<sub>0</sub>= Maximum diffusie coëfficiënt

Q<sub>d</sub>= Activatie energie

T= Temperatuur in Kelvin

R= Gasconstante

De maximum diffusiecoëfficiënt en de activatie energie zijn afhankelijk van de elementen [15]. Grafiek 1 maakt duidelijk dat deze diffusie erg afhankelijk is van de temperatuur, en toont de tijd die nodig is bij een bepaalde temperatuur voor koolstof om 1 mm in de austenitische fase te diffunderen.



Grafiek 1: Diffusie van koolstof in austenitisch ijzer [16]

De hierboven beschreven techniek kan gebruikt worden voor het verkrijgen van hoogwaardig staal, maar er moet voldoende gegloeid worden bij hoge temperatuur.

Vroeger was het ijzer vaak niet erg zuiver. Er waren grof genoemd twee verschillende processen om ijzer uit erts te extraheren, wat op beide wijzen resulteert in niet-homogeen ijzer met relatief veel slakinsluitel. De eerste variant bestond erin ijzer uit erts in reducerende atmosfeer samen te laten klitten tot een sponsachtige massa, en zoveel mogelijk slak tijdig af te tappen uit de oven. Dit proces is dat van de laagoven en was in Europa in gebruik tot de 18<sup>de</sup> eeuw, toen er in Zweden laagovens bestonden die loupes tot 900 kg per stook fabriceerden. De loupe uit een laagoven was zoals reeds gezegd sponsachtig en bevatte veel slakinsluitels. Deze loupe moest bijgevolg meermaals uitgesmeed en gevouwen worden, waardoor onzuiverheden breken, smelten en uitgedreven worden tijdens de plastische bewerking. Het uitsmeden en vouwen heeft op deze manier een zuiverende werking [17].



Afb. 5: Loupe



Afb. 6: Bewerkte loupe, één maal gevouwen

In het tweede proces werd het ijzer uit erts volledig gesmolten in een hoogoven, afgetapt en liet men het stollen. Dit gestolde ijzer, de zogenaamde Geuze, was gietijzer, wat betrekkelijk zuiver van verontreinigingen was. Dit gietijzer had een te hoog koolstofgehalte om gesmeed te kunnen worden, dus werd het teveel aan koolstof bij een volgende bewerking geoxideerd uit het ijzer. Dit gebeurde in de oxiderende vlam van een frishaard. Het resultaat was een stuk sponsachtig ijzer, dat uitgesmeed en gevouwen moest worden om het homogeen en gebruiksklaar te maken. Bij dit vouwen en smeden moest het ijzer beschermd worden door het af te sluiten van de atmosfeer. Dit gebeurde door het met flux<sup>1</sup> te bedekken, waarvoor men bijvoorbeeld wit zand<sup>2</sup> of borax gebruikte. Bij dit smeden bleven resten van de flux achter in het ijzer, waardoor de structuur van het uiteindelijke ijzer alsnog gelaagd met fluxinluitsels was. De inluitsels uit het laatst beschreven proces zijn wel vaak uniformer verdeeld en minder groot dan die van het eerste, en het proces was sneller en economischer.

Desalniettemin was men in Europa toch in staat zeer zuivere en hoogwaardige stalen te vervaardigen, doordat de beste smeden en metaalsmelters deze processen erg goed onder de knie hadden. Toch zal het duidelijk zijn dat het kroezenstaal proces op een veel simpelere en gemakkelijker herhaalbare methode zeer degelijk staal produceerde.

Volgende afbeeldingen tonen dezelfde kroezenstalen sabel, met gewaterd patroon, die op Afb. 7 rond gebogen is en met een koord met de punt aan het gevest gebonden is om het in positie te houden en de foto te nemen. Op Afb. 8 is dit koord losgemaakt, en is de sabel vanzelf terug in zijn oorspronkelijke rechte vorm gesprongen. Deze demonstratie toont de kwaliteit van het staal waarvan het gemaakt is.



Afb. 7: 18<sup>de</sup> eeuwse tulwar onder spanning [18]



Afb. 8: zelfde tulwar als Afb.7 zonder spanning [18]

---

<sup>1</sup> Een flux is een smeltend middel dat wordt toegevoegd, om zo in gesmolten toestand het metaal tegen oxidatie te beschermen, en verontreinigingen uit te drijven. Flux wordt ook gebruikt bij het solderen of lassen van metalen.

<sup>2</sup> Silicium verbindingen.

## 2.4. GESCHIEDKUNDIGE ONTWIKKELING VAN KROEZENSTAAL

Kroezenstaal werd volgens verschillende bronnen het eerst in India of Pakistan vervaardigd. De eerste zwaarden, vervaardigd uit kroezenstaal, zouden uit de eerste eeuwen van onze jaartelling en uit Pakistan stammen [13]. Volgens Ann Feuerbach zou het vroegst gedateerde object van kroezenstaal een dubbelzijdig geslepen zwaard, dat aan een heft geklonken is, zijn. Dit zwaard werd gedateerd als zijnde van 3-4<sup>de</sup> eeuw en gevonden in Klin Yar<sup>3</sup> [19]. Bronson maakt melding van kroezenstaalproductie in India rond het jaar 200 v.C. [20]. De eerste textuele vermelding wordt gemaakt door Plinius, die leefde van het jaar 23 tot 79 [1].

De Alexandrische schrijver Zosimos maakte vermelding van kroezenstaalproductie, wat erop wijst dat men in het westen van Centraal Azië deze techniek reeds vanaf de 3<sup>de</sup> eeuw na Christus moet gekend hebben [19]. Hij vermeldt hierbij dat Indiërs van dit staal magnifieke zwaarden maakte, maar dat deze door de Perzen verhandeld werden. In 326 v.C. zou Alexander de Grote van de Indische koning Porus 30 pond 'Indisch staal' gekregen hebben, maar het is niet duidelijk of het hier over wootz gaat, dan wel over een ander soort staal [21].

In een recent artikel werden door Alan Williams verscheidene middeleeuwse Vikingzwaarden met de inscriptie 'VLFBERHT' onderzocht. Enkele ervan hebben een microstructuur die typisch is voor kroezenstaal, en zijn bovendien zonder slakinsluitels. Het kroezenstaal zou langs de bekende historische handelsroutes zoals de zijderoute via Perzië de Vikingvolkeren bereikt hebben. Om deze mogelijkheid te ondersteunen wordt er melding gemaakt van het feit dat er op een gegeven moment in Zweden meer zilveren munten uit Afgaanse mijnen te vinden zijn dan in Perzië zelf, wat duidt op duidelijke handelsrelaties tussen Vikingvolkeren en Perzië in die tijd [22].

Vanaf de 11<sup>de</sup> eeuw wordt er in China gietijzer gemaakt in kleine kroezen. China kende het gebruik van gietijzer al van tijdens de late Han dynastie (25 v.C. tot 220 n.C.), toen er gietijzer gemaakt werd in grote kroesvormige ovens. Vanaf de 11<sup>de</sup> eeuw werd dit gietijzer ook in verschillende kleine kroezen gemaakt die tezamen worden gestookt. Dit wordt het Shansi proces genoemd en is er een sterke gelijkenis met het kroezenstaalproces [23]. Deze gelijkenis is echter oppervlakkig, want de verkregen producten hebben zeer uiteenlopende eigenschappen en zijn qua microstructuur totaal niet vergelijkbaar.

In de aanloop van, en tijdens de industriële revolutie was er een enorme interesse in het kroezenstaal. Het wordt in de literatuur uit die tijd vaak 'Indisch staal' genoemd. Het kroezenstaal was tot dan toe het meest zuivere en hoogwaardigste staal dat men kende.

---

<sup>3</sup> Nabij de stad Kislovodsk, tussen de Zwarte en de Kaspische zee in Rusland



Onder andere Francis Buchanan, H.W. Voysey en John Percy schonken aan dit staal grote aandacht tijdens hun reizen naar het Oosten [9, 24, 25].

In 1740 vindt Benjamin Huntsman in Sheffield een nieuw productieproces voor kroezenstaal uit, omdat hij als horlogemaker een hogere kwaliteit staal zocht voor zijn veren. Het proces bestond uit het smelten van staal in grotere hoeveelheden dan het Indische proces. Het eigenlijke doel van dit proces was het reinigen van het zogenaamde 'Blisterstaal' van slak. Door het volledig te smelten werd de slak gescheiden van het staal. Binnen honderd jaar maakte men in Engeland 20.000 ton kroezenstaal per jaar, goed voor 4% van de Europese markt in die tijd [21]. Het Huntsman- proces was kostelijk en langzaam en werd in de loop van de geschiedenis verworpen [26].

In 1805 verschijnt er een artikel van David Mushet in het 'Philosophical Magazine', waar hij vijf stukken kroezenstaal beschrijft in vorm en reactie op smeden, nadat Joseph Banks, de bekende botanicus, hem dit had gevraagd [27]. In 1819 wordt er door Michael Faraday een artikel geschreven waarin hij vermeldt dat hij stukken Wootz of Indisch staal heeft geanalyseerd. Faraday dacht dat een hoeveelheid aluminium en Silex verantwoordelijk was voor de speciale eigenschappen, en startte een serie tests. Dit onderzoek gaf aanleiding tot verdere tests betreffende het legeren van metalen [21]. Het onderzoek naar het kroezenstaal heeft op deze manier dus een directe relatie met de hedendaagse metallurgie.

Vanaf 1821 tot 1847 leidt Pavel Petrovich Anosov een staalfabriek in Zlatoust, een stad in het Oeralgebergte in Rusland. In zijn zoektocht naar het perfecte staal houdt hij zich jarenlang bezig met het ontrafelen van de productietechnieken van het gewaterd kroezenstaal. Hij beschrijft zijn zoektocht en resultaten uitvoerig, en is tegen het einde van zijn carrière in staat om perfect 'Bulat' te produceren. Zijn staal raakt tot in Engeland bekend. Kort na zijn dood zijn er nog twee andere Russen die dit staal konden maken en smeden, namelijk Obukhov en Shvetsov. Aan het begin van de 20<sup>ste</sup> eeuw is ook hun kennis in Rusland verloren gegaan [28, 29].

In 1997 verschijnt er een paper voor het 9<sup>de</sup> Internationale metallurgie- en materiaal congres in Turkije. Hierin wordt door Sherby en Wadsworth beschreven hoe zij tijdens hun onderzoek naar superplastisch gedrag in Ultra Hoge Koolstofstalen (Ultra High Carbon Steels of UHCS) stootten op het historische Wootz. Een staal met vergelijkbare microstructuur werd gemaakt en werd bewezen als superplastisch<sup>4</sup> [30].

---

<sup>4</sup> Superplastische materialen zijn kristallijne materialen die een enorme vervorming (tot 1000% voor UHCS) aankunnen zonder te breken. Dit is mogelijk doordat de materialen een zeer kleine korrelgrootte hebben, en uit twee fasen bestaan, waardoor deze kleine korrels ook bij hogere temperatuur blijven bestaan.

In 2003 wordt er een artikel geschreven waarin er na onderzoek blijkt dat de cementietformaties die verantwoordelijk zijn voor het patroon in het gewaterd kroezenstaal ingekapseld zijn in zogenaamde nanotubes van koolstof. De onderzochte objecten dateren uit de 17<sup>de</sup> eeuw. Deze nanotubes zouden grote effecten hebben op de mechanische karakteristieken van het materiaal, daar CNT (carbon nanotubes) twintig maal sterker zijn dan staal [31]. De aanwezigheid van CNT zou betekenen dat de vroege smeden onbewust al aan zogenaamde nanotechnologie deden [32].

## 2.5. NOMENCLATUUR

Zoals reeds vermeld, wordt er voor dit onderzoek de term 'gewaterd kroezenstaal' gekozen om het staal te beschrijven. Deze term werd gekozen omdat er in de literatuur en communicatie vaak grote verwarring bestaat met verschillende andere naamgevingen. Hieronder worden de andere gebruikte termen aangehaald en uitgelegd.

Vanuit Europa waren het waarschijnlijk de kruisvaarders die voor het eerst, vrij hardhandig, kennismaakten met het superieure gewaterd kroezenstaal. Omdat zij voor het eerst dit staal tegenkwamen in de Syrische handelsstad Damascus werd het staal in Europa Damast-, Damask-, Damascus-, Damacenerstaal genoemd. De kruisvaarders namen waarschijnlijk stukken van hun reis mee terug naar hun vaderland, alwaar de zwaarden van dit staal mytische proporties aangemeten kregen. Damascus was een stad waar veel wapens werden vervaardigd in het tijdvak van Diocletian<sup>5</sup> [1]. Rond 1400 werd de stad veroverd door de troepen van Timur I leng<sup>6</sup> die de wapensmeden gevangennamen. De wapenproductie stierf er hierdoor bijna volledig uit. In die tijd floreerde de textielindustrie er wel, waardoor het bekende Damask textiel nog altijd deze naam draagt. Twee andere theorieën opperen dat de naam 'Damascus' een verwijzing naar de smid Damasqui, of naar het woord Damas<sup>7</sup> zou zijn. In ieder geval werd deze term lang voor de eerste vermelding in Europese literatuur al in Arabische teksten gebruikt [33].

Een tweede veelvoorkomende naam voor het gewaterd kroezenstaal is Wootz. Deze term wordt vaak gebruikt indien men doelt op de Indische variant van het gewaterd kroezenstaal. Het wordt algemeen aangenomen dat Wootz een verbastering is van het Kannadadiaanse<sup>8</sup> woord Ukku, dat 'staal' betekent [13]. Deze benaming voor het 'Indische' staal werd het eerst gebruikt door Pearson in 1795 [34]. Een andere hypothese is dat deze naamgeving van het woord Perzische 'dos' komt, wat 'vloeiend als water' wilt zeggen. De uitspraak zou van 'dws' naar 'wds' getransformeerd zijn, en zo in India opgepikt door Europese reizigers als 'Wootz' [34].

---

<sup>5</sup> Diocletian was een Romeinse keizer die regeerde van het jaar 284 tot 305.

<sup>6</sup> Timur I leng wordt ook Tamerlane genoemd en was een Mongoolse veroveraar.

<sup>7</sup> Arabisch woord voor water.

<sup>8</sup> Een Dravidische taal die wordt gesproken in de staat Karnataka in India.

Een derde gebruikelijke naam voor het staal is Bulat. Nu nog wordt er naar gewaterd kroezenstaal verwezen in Rusland en Slavische landen met het woord Bulat. Bulat heeft een duidelijke connectie met het Perzische woord Fuladh<sup>9</sup>, wat volgens Al-Kindi in de 9-12de eeuw zoveel betekent als 'het gereinigde'. Gezien de samenstelling en fabricage van het staal lijkt deze benaming zeer passend [35]. De eerste vermelding van het woord Bulat wordt gemaakt aan het einde van de 15<sup>de</sup> eeuw [1].

### VERSCHILLENDE DAMASTSOORTEN

Zoals hierboven beschreven zijn er een aantal verschillende populaire namen voor gewaterd kroezenstaal. De populairste is waarschijnlijk Damask- Damascener of Damaststaal. In de geschiedenis, de literatuur en zelfs hedendaagse communicatie ontstaan er vaak misverstanden over wat er precies bedoeld wordt met damaststaal. Deze misverstanden zijn te wijten aan verschillende andere staalsoorten die ook een patroon kunnen bezitten, maar op een totaal verschillende manier worden vervaardigd.

Binnen de naam Damast- en aanverwanten, zijn er buiten het Damast van kroezenstaal (ook *kristallijn-*, *echt-* Damast genoemd) twee andere soorten 'Damast' te onderscheiden, namelijk *geweld damast* en *imitatie damast*. Het geweld damast wordt verkregen door staalsoorten van verschillende kwaliteit op elkaar te stapelen en te wellen<sup>10</sup>. Dit gebeurt door het pakket bij een hoge temperatuur, waarin het staal zich in een 'deegachtige' fase bevindt, te smeden. Hierbij worden atomen uitgewisseld en een hechte binding tussen de verschillende stalen bekomen. Deze techniek, zogenaamd 'stapelen'<sup>11</sup> wordt gebruikt tot ongeveer 200 v.C. Het zogenaamd 'patroon gesmeed' staal komt later in gebruik en vertrekt van het hiervoor beschreven stapelprincipe. Door het gestapelde pakket uit te smeden en te vouwen worden de lagen uitgerokken, dunner gesmeed, en afhankelijk van de hoeveelheid vouwen vermenigvuldigd in aantal [2]. Dit vouwen brengt met zich mee dat het staal beter gebonden wordt, meer verontreinigingen kwijt raakt en vaak een uniformer koolstofgehalte doorheen het staal verkrijgt. Deze techniek wordt omstreeks 200 v.C voor het eerst toegepast [36]. Sommige meesters slagen erin om een structuur met afwisselend hoge- en zeer hoge koolstoflagen te bewaren. Op deze manier verkregen zij een taaie matrix met hardere hoge-koolstoflagen. Deze stalen zijn op die manier tot op een zeker niveau vergelijkbaar met kroezenstaal [37].

---

<sup>9</sup> Ook Pulad

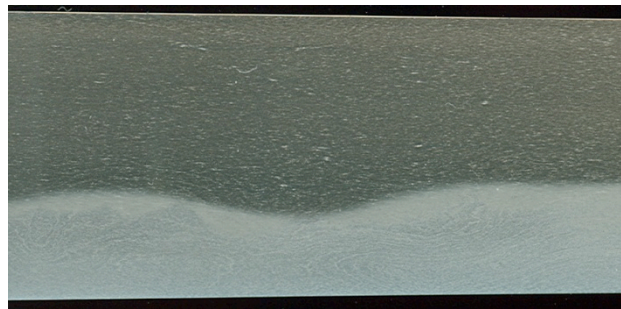
<sup>10</sup> Vuurlassen

<sup>11</sup> 'Piling' in het Engels

Door verschillende bewerkingen in de lagen aan te brengen, en deze dus plaatselijk te verstoren of vervormen kunnen verschillende patronen bekomen worden. Het uiteindelijke patroon kan na etsen zichtbaar worden gemaakt aan het oppervlak van het staal en kan enorm sterk kunnen lijken op gewaterd kroezenstaal. Vaak werden verschillende soorten staal (al dan niet patroongesmeed) met elkaar gecombineerd om bijvoorbeeld een zachtere, taaiere kern te verbinden met een harde, scherpe snede. De meest bekende voorbeelden van het hierboven beschreven damaststaal zijn de Merovingische, Keltische en Turkse voorbeelden, alsook de Katana's uit Japan en de Keris uit Indonesië.



Afb. 9: Detail van een 'yataghan' met typisch getorst damast, ook wel 'Turks' damast genoemd [38].



Afb. 10: 'Hada' of 'huid' van katana waarop ook de 'Hamon' (geharde, witte zone) te zien is [39].



Afb. 11: Indonesische Keris [40].

De derde variant van Damaststaal is het zogenaamde *imitatie*- damast. Hierbij wordt een patroon van lichte en donkere vlakken bekomen door een 'monostaal' selectief te etsen met een zuur [1].

## **2.6. BESLUIT**

In dit hoofdstuk werden de algemene aspecten van het kroezenstaal besproken en werd het onderzoek afgebakend. Enkele belangrijke hoogtepunten in de geschiedenis van het staal werden aan de hand van literatuuronderzoek uitgediept. In het daaropvolgende deel werd via een meer technisch oogpunt ingegaan op het kroezenstaal. Meer bepaald werd er geduid hoe het staal tot zijn specifieke microstructuren komt en hoe deze een patroon kunnen vormen. De verwarring rond het onderwerp werd geïllustreerd en de verschillende naamgevingen van het gewaterd kroezenstaal werden toegelicht. Tijdens dit scriptieonderzoek zal verder gefocust worden op kroezenstaal met een gewaterd patroon.

### 3. TECHNISCHE BESCHOUWING VAN KROEZENSTAALSTRUCTUUR

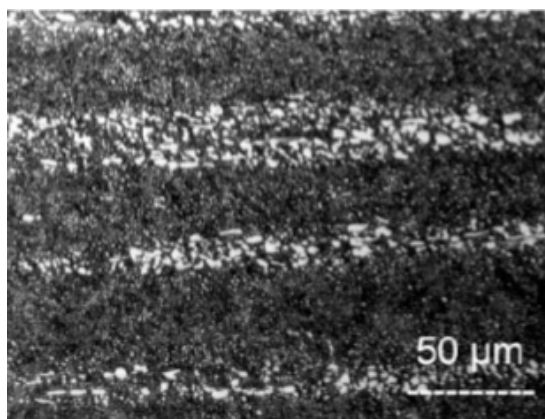
#### 3.1. INLEIDING

In dit hoofdstuk wordt beschreven hoe het kroezenstaal tot zijn typische structuren komt waardoor ze haar specifieke fysische en esthetische eigenschappen krijgt. Deze ingewikkelde en technische materie werd voor het scriptieonderzoek uitvoerig onderzocht, waarbij vele verschillende bronnen en specialisten geraadpleegd werden, zoals beschreven bij punt 1.4 Werkwijze.

De technische beschouwing is opgebouwd uit een aantal verschillende delen; allereerst wordt de algemene metallurgie van ijzer en staal kort toegelicht. Nadien wordt er meer in detail besproken hoe een zuiver hypereutectoïde staal stolt, en welke structuren dit met zich meebrengt. Verder volgt er een algemene uiteenzetting van de werking van microsegregatie en hoe dit in relatie staat tot de vorming van het cementietpatroon. Aansluitend hierop wordt besproken hoe gloei- en smeedcyclussen een effect hebben op de vorming van het cementietpatroon. Tenslotte worden de verschillende legerings- of spoorelementen aangehaald die hiertoe aanzet kunnen geven en hoe dit zou gebeuren.

#### 3.2. MICROSTRUCTUUR VAN GEWATERD KROEZENSTAAL

Door studie van literatuur die reeds gebeurde op historische stukken van gewaterd kroezenstaal, werd vastgesteld dat het patroon gevormd wordt door de microstructuur van het staal zelf. De structuur, typisch voor gewaterd kroezenstaal, is cementiet of ijzercarbide dat in bolvorm, gegroepeerd in groepen die 'vlaggen', 'platen' of 'banden' genoemd worden, in een matrix van perliet en/of ferriet. Aan de hand van de laatste warmtebehandelingen kan deze matrix verschillen en ook in andere vormen voorkomen. De spatie tussen de groepen bolvormig cementiet zit bij historische kroezenstalen in de marge van 30-70 micron [41].



Afb. 12: Opname van een structuur gelijk aan die van historisch gewaterd kroezenstaal. De stroken van witte structuren zijn het harde cementiet [41]

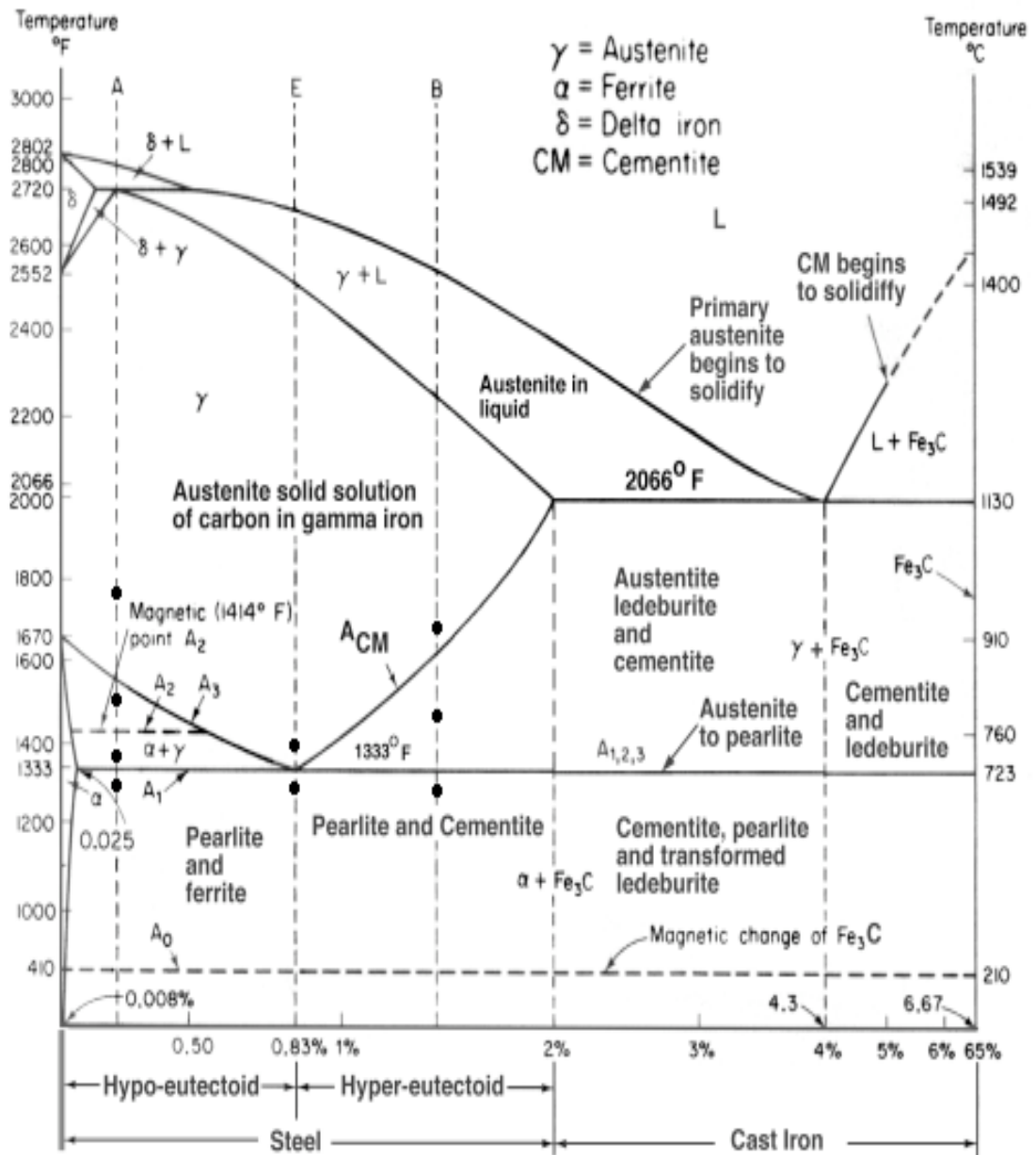
Vooraleer er kan worden gesproken over de microstructuren van het gewaterd kroezenstaal, is het van belang om te weten welke structuren er bestaan in staal, en hoe deze ontstaan. Heel veel informatie over deze structuren is direct af te lezen uit het ijzer-koolstofdiagram, het fasendiagram dat de fasen in staal voorstelt in functie van de temperatuur en het legeringspercentage van ijzer met koolstof.

Om bij deze studie duidelijk en compleet te zijn, wordt het fasendiagram kort uitgelegd. Aangezien het onmogelijk is om hier volledig in te zijn wordt er verwezen naar studieboeken zoals die gebruikt worden in ingenieursopleidingen voor een meer volledige uitleg. De meeste informatie werd geput uit:

- Budinski, K.G., et al., *Materiaalkunde voor technici*. 3de herziende druk ed. 2006, Den Haag: Sdu Uitgevers.
- Kool, P.J., *Warmtebehandeling van staal*. 1957, Groningen: J.B. Wolters.
- Stegwee, J.G.C., J.W.M. Vaessen, and R.C.v.d. Eyk, *Metallografie*. 1947, Den Haag: Excelsior.
- Verhoeven, J.D., *Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist*. 2007, Ohio: ASM International.

In volgend deel zullen sommige faseveranderingen en gebeurtenissen benoemd worden met gebruikelijke afkortingen en letters. Deze afkortingen duiden op lijnen en punten in het ijzer-koolstof fasediagram en zijn aldaar terug te vinden.



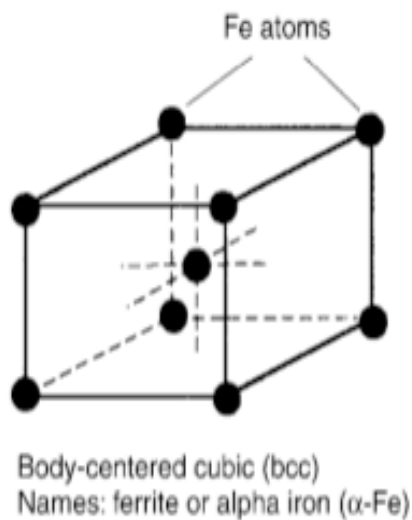


Afb. 13: IJzer-koolstof diagram waarin de verschillende fasen van ijzer en koolstof in functie van de temperatuur worden weergegeven [42]

### 3.3. ALGEMENE METALLURGIE VAN IJZER EN STAAL

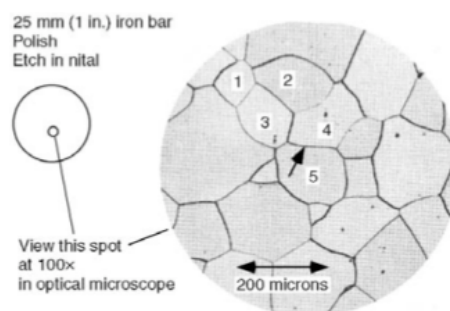
IJzer is een element en wordt in het periodiek systeem aangeduid met nummer 26. Het is een metaal en wordt op aarde gevonden in verschillende vormen (mineralen) zoals bijvoorbeeld hematiet ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). 5% van de aardkorst bestaat uit ijzer. IJzer bestaat net als andere metalen uit atomen, die bijeen worden gehouden door een metaalbinding [43].

Atomen van een vast metaal worden gerangschikt volgens een bepaald patroon. Dit patroon heet een atoomrooster. Bij vloeibare metalen zijn de atomen niet gerangschikt. Voor zuiver ijzer bij kamertemperatuur is dat patroon een kubus, waarvan de hoekpunten en het hart zijn bezet door ijzeratomen. Deze opbouw wordt ook wel een Kubisch Ruimtelijk Gecentreerd (KRG) atoomrooster genoemd.



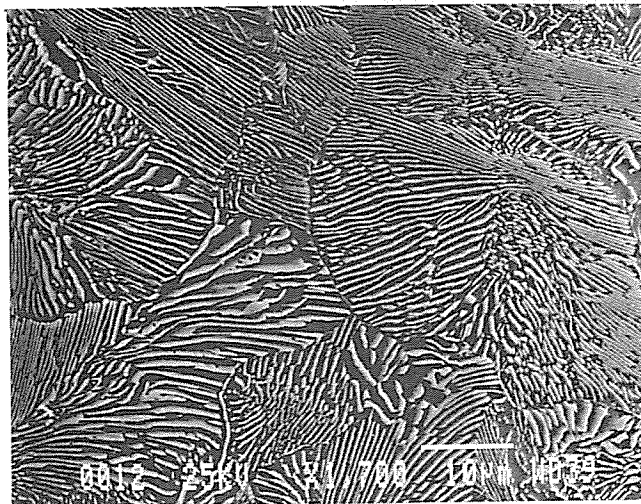
Afb. 14: De opbouw van een KRG (BCC in het Engels) kristal [16]

Deze configuratie heet ferriet, en is bij metallografische studies zichtbaar in de vorm van korrels met een homogene opbouw. Bij kamertemperatuur kan er in dit ferriet tot 0,0218% koolstof opgelost worden.



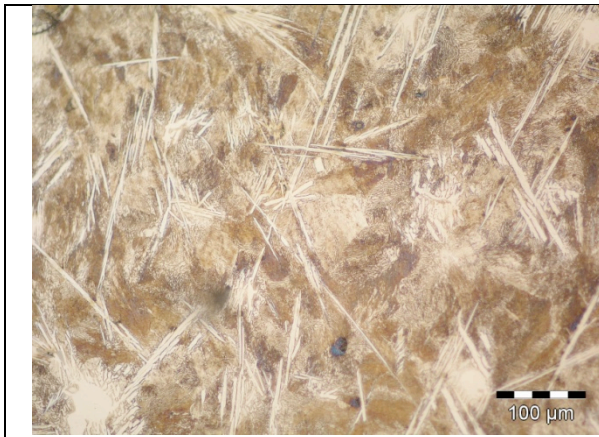
Afb. 15: Ferriet korrels [16]

Indien dit zuiver ijzer gelegeerd met koolstof, dan ontstaat er een hele waaier aan mogelijkheden hoe dit koolstof zich in combinatie met- of binnen het ijzer gedraagt. Het koolstof kan in vrije vorm, als grafiet, voorkomen, of in verbinding met ijzer. Als het koolstof gebonden wordt met ijzer vormt het cementiet. Dit cementiet heeft de chemische formule  $\text{Fe}_3\text{C}$  en bestaat altijd voor 6,67% uit koolstof, wat tegelijkertijd de maximale hoeveelheid koolstof is dat kan oplossen in ijzer. Het cementiet zelf kan binnen het ijzer voorkomen in lamelvorm, in combinatie met een ferritische fase en op deze manier een nieuwe fase vormen. Deze samengestelde fase van cementiet en ferriet begint zich te vormen vanaf 0,0218% koolstof en wordt perliet genoemd. Een dergelijke perlitische korrel bevat altijd 0,77% koolstof. De structuur van het staal bestaat dan voor een deel uit ferritische korrels, en voor een deel uit perlitische korrels. Op deze manier wordt het totale percentage aanwezige koolstof opgebruikt.

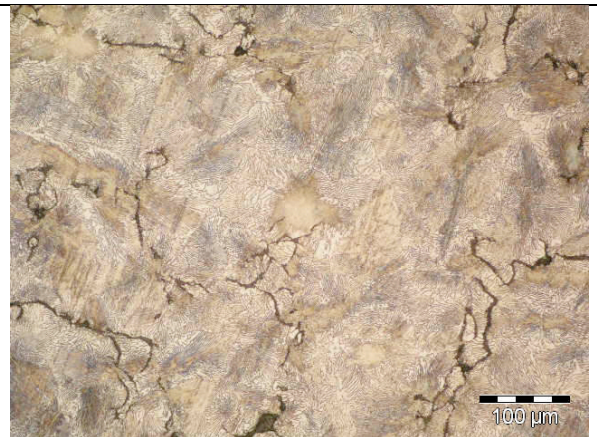


Afb. 16: 100% perlitische structuur met 0,77% koolstof (1250X) [8]

Indien er 0,77% koolstof in het staal zit, zijn alle korrels in het staal dus perlitisch. Indien er meer dan 0,77% koolstof in het staal zit wordt dit onder een andere vorm teruggevonden in de structuur. Deze structuur kan in combinatie met ijzer secundair cementiet zijn, dan is dit dus niet opgenomen in een perlitische korrel, of zonder ijzer vrij voorkomen als grafiet.



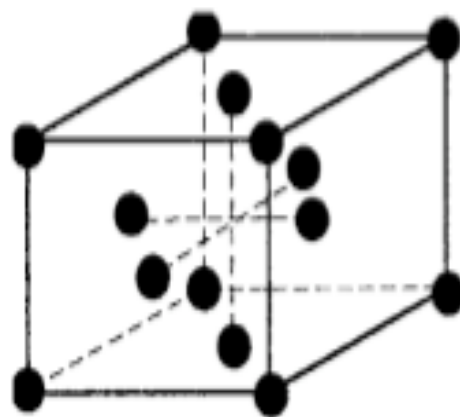
Afb. 17: Perlitische structuur met secundair, vrij cementiet



Afb. 18: Perlitische structuur met vrij grafiet

Als een staalsoort van eender welk koolstofpercentage wordt opgewarmd tot een temperatuur hoger dan weergegeven door de lijn GSE op het fasediagram, klappt de structuur van de kristallen om. In plaats van een kubus met aan de hoekpunten en in het hart de ijzeratomen te dragen, worden deze atomen nu gebruikt in de hoeken en in het centrum van de zes daartussen gevormde vlakken. Deze opbouw van atomen wordt ook wel een Kubisch Vlakken Gecentreerd (KVG) rooster genoemd. Deze vorm is de vorm van een aparte structuur die austeniet wordt genoemd.

Deze KVG structuur heeft grotere ruimtes tussen de ijzeratomen, waardoor het kristal ook groter is. Een staal in austenitische fase, dus met deze KVG kristalstructuur, zal daarom een groter volume hebben dan wanneer hetzelfde stuk staal de KRG kristalstructuur heeft.



Face-centered cubic (fcc)

Names: austenite or gamma iron ( $\gamma$ -Fe)

Afb. 19: Opbouw van een Kubisch Vlakken Gecentreerd of KVG (FCC in het Engels) Kristal [16].

### 3.4. STOLLING VAN HYPEREUTECTOÏDE KOOLSTOFSTAAL

Een eutectoïde is een legering van twee componenten met de laagste omzettingstemperatuur, zonder omzettingstraject. Dit komt voor bij legeringen die bij een hoge temperatuur mengkristallen vormen, waarvan de componenten bij afkoeling terug afgescheiden worden [44].

Het eutectoïde in het ijzer-koolstofdiagram bevindt zich daar waar er 0,77% koolstof in ijzer opgelost wordt. Op dit punt gaat de structuur die dan voor 100% uit perliet bestaat, zonder omzettingstraject om in austeniet, wanneer er tot 727°C wordt verhit. Onder hypereutectoïde staal verstaat men dus staalsoorten die een koolstofpercentage hebben van méér dan 0,77% (punt S), aangezien bij dat punt S de volledige structuur perlitisch is, noemt men deze stalen ook wel 'overperlitisch'.

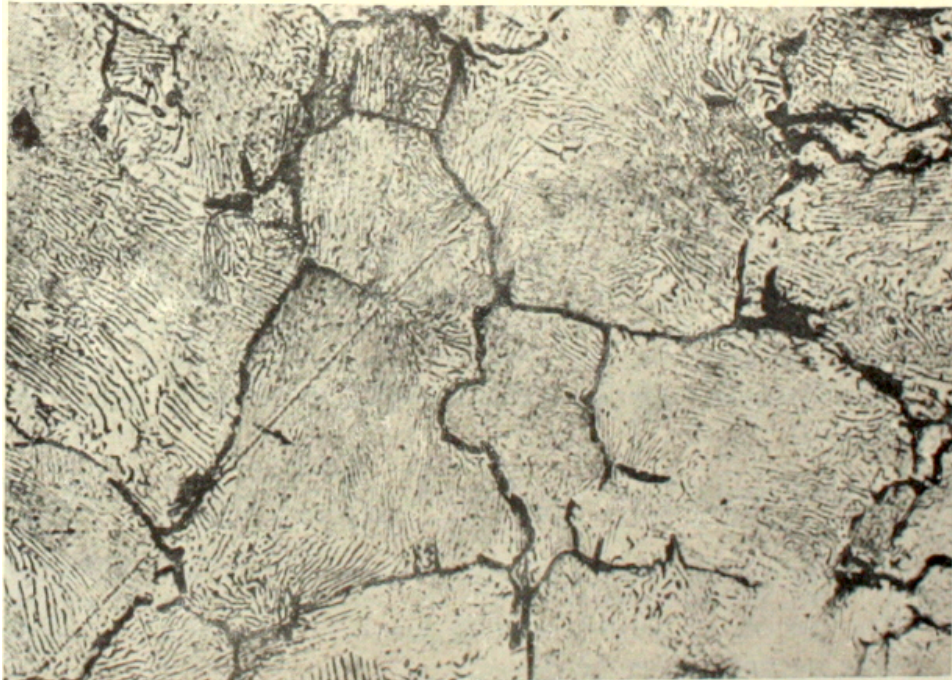
Stel dat een staalmengsel van hypereutectoïde samenstelling wordt gesmolten. De ijzer/koolstof legering zal beginnen stollen eens de temperatuur van het ijzer-koolstofmengsel de ACD lijn snijdt. Op dit punt beginnen de eerste kristallen zich te vormen, en hebben deze een koolstofgehalte van 0,18%. Omdat er na een tijd in verhouding meer koolstof in de gesmolten delen zit heeft het smelt een lager smeltpunt, en dus een lager stolpunt. Het smelt zal dus verder moeten afkoelen indien er nieuwe kristallen willen stollen.

Eens elk deeltje gestold is, is de lijn AEF gesneden en bevat elk kristal een gelijk percentage koolstof. De opbouw van de kristallen is op dit moment KVG, dus op dit ogenblik verkeert het ijzer-koolstofmengsel in de austenitische fase. Austeniet kan maximaal 2,08%C oplossen bij 1148°C, dit is te zien op punt E op het ijzer-koolstofdiagram [43]. De reden voor dit relatief hoge percentage, is dat er grotere ruimtes tussen de atomen komen, en er dus meer plaats voor koolstof is om zich te nestelen [45]. Op dit ogenblik is dus al het koolstof opgenomen in het vlakgecentreerd rooster van het austeniet.

Bij het snijden van de lijn GSE klapt het KVG rooster van het austeniet om naar het KRG rooster van ferriet. In dit ferriet rooster kan maar een zeer kleine hoeveelheid koolstof worden opgelost, namelijk 0,0218% bij 727°C [43]. Er is dus niet genoeg plaats voor de grote hoeveelheid koolstofatomen die zich voorheen in het austeniet wel bevonden. Het teveel aan koolstof zal zich afzetten op de randen van het austeniet, en vormt daar een 'schil' van zogenaamd randcementiet. Eens het mengsel de PSK lijn snijdt, wordt er koolstof opgenomen door de ferritische configuraties, en worden deze ferritische korrels perlitisch. Dit perliet kan tot maximaal 0,77% koolstof oplossen, en bestaat zoals reeds besproken uit een afwisseling tussen ferritische delen die zéér weinig koolstof kunnen bevatten, en 'tertiair' cementiet dat 6,7% koolstof bevat. Indien het staal meer dan 1,5% koolstof bevat, zal er ook

tesamen met het cementiet in de perlitische korrel en het randcementiet, naaldvormig cementiet voorkomen [46].

Samengevat is de structuur van een zuiver hypereutectoïde koolstofstaal na stolling volledig perlitisch, met randcementiet op de grenzen van de voormalige austenitische korrel.



Afb. 20: 500X, geëst met alkalisch natriumpicraat. Perlitische matrix (wit met zwarte streepjes) met korrelgrens cementiet (dikke zwarte lijnen) [47]

### 3.4.1. MICROSEGREGATIE

Omdat het kroezenstaal niet uit honderd percent zuivere legering van ijzer en koolstof bestaat treedt er naast de hierboven beschreven transformaties nog een ander fenomeen op, namelijk microsegregatie. Microsegregatie is het gevolg van verschillen in stoltemperaturen van verschillende legerings- of spoorelementen.

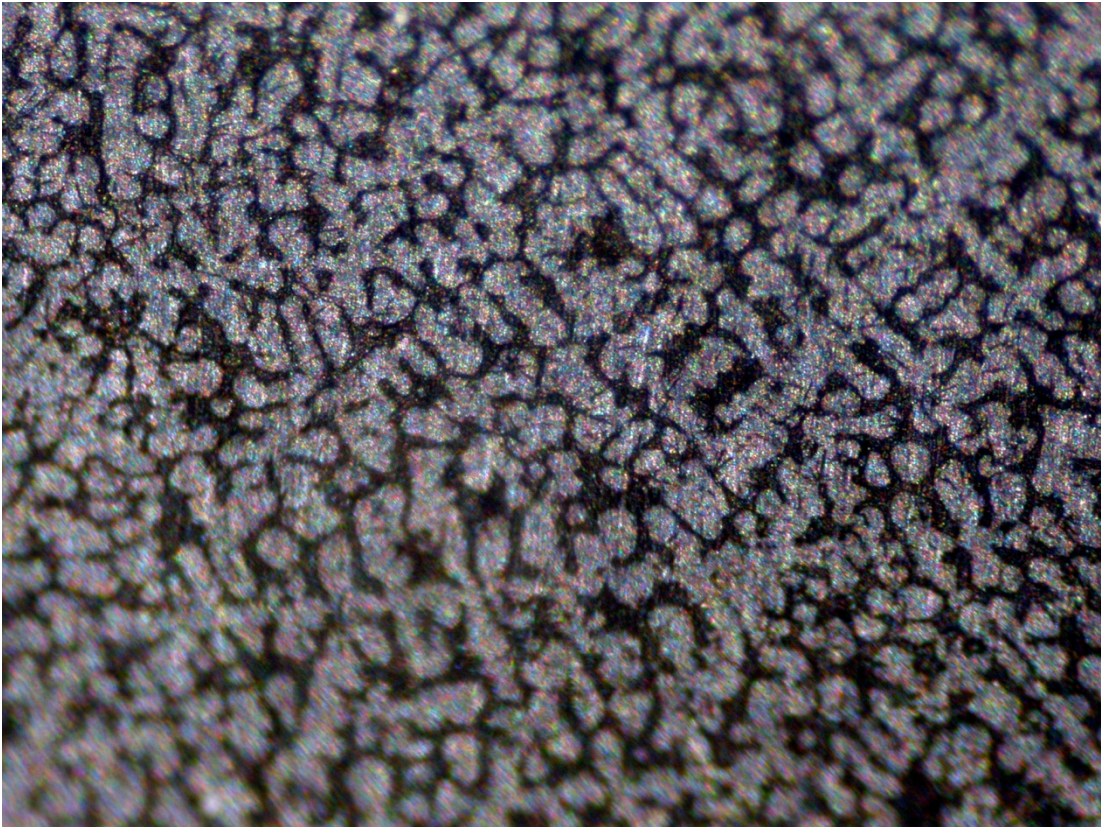
Indien een metaal tot smelten wordt gebracht en wordt afgekoeld zullen bij stolling de elementen in het smelt die de hoogste smelttemperatuur bezitten, het eerst stollen. Tijdens dit stollen vormen er zich langgerekte structuren van gestolde elementen met een hoog smeltpunt. Deze structuren hebben een willekeurige oriëntatie in de smelt, maar groeien vanuit een koude zone, vaak de rand van de smeltcontainer, naar de smelt toe. De reden dat deze structuren in de lengte groeien is te verklaren door het feit dat het metaal bij stolling warmte afgeeft aan het smelt. De delen rond het gestolde deel zijn dus plaatselijk warmer, waardoor het stollen rechtdoor zal gaan, waar het smelt het koudst is. Ook heeft de 'naald' plaatselijk in verhouding een lager koolstofgehalte dan de smelt er rond, en zal het metaal rond de naald tot een lagere temperatuur moeten zakken om te stollen.

Op een gegeven moment kan het zijn dat het smelt voor de, ondertussen langgerekte, gestolde structuur warmer is dan er rond. Indien dit het geval is groeit de structuur verder haaks op de primaire 'naald'. Hierdoor komen de typische takvormige, 'dendritische' vormen tot stand. Dit stollingsprincipe zet zich voort, totdat alle elementen gestold zijn, of deze structuren tegen elkaar groeien [10].

Veel elementen kunnen moeilijk oplossen in het gestolde ijzer, maar hebben geen problemen met oplossen in het vloeibare ijzer. Door dit fenomeen worden ze dus als het ware van de gestolde delen afgestoten, en groeperen ze zich ertussen, alwaar ze zelf zullen stollen.

Eens het volledige metaal gestold is, bestaan de korrels van dit metaal dus uit bepaalde samenstellingen, waarbij de randen andere samenstellingen hebben als de kern van de korrel, en tussen de laatst gestolde delen de 'afgestoten' elementen. Elementen die slecht oplossen in gestold ijzer, en dus goed worden afgestoten zijn fosfor (P), zwavel (S) en mangaan (Mn) [48].

Bij metallografische studies worden de negatieven van deze takvormige structuren zichtbaar gemaakt door het etsen van het metaal, omdat verschillende elementen of samenstellingen anders reageren op het gebruikte etsmiddel. De opbouw van de hiervoor genoemde korrels wordt dus zichtbaar in de typische 'takvorm'.



Afb. 21: Hypereutectoïde staal, geëst met Nital: Takvormige, dendritische vorm van stollen

Berustend op het hierboven beschreven principe ontstaat er bij het smelten van hypereutectoïde staalsoorten, zelfs met een minimale hoeveelheid 'vreemde' elementen, microsegregatie. Dit gebeurt, afhankelijk van het element, in interdendritische, of intradendritische regionen [4].



### **3.4.2. BAND- EN PATROONVORMING**

Zoals beschreven in het eerste deel is het zichtbare patroon op de oppervlakte van hoogwaardig kroezenstaal het effect van microstructuren die in banden in het staal voorkomen. In dit deel wordt de vorming van dergelijke banden verder uitgediept, en wordt de controverse van verschillende theorieën over de oorzaak ervan besproken.

In hypoeutectoïde stalen worden vaak gebande structuren waargenomen. Na stollen van het staal is het staal verdeeld in zones die arm en rijk zijn aan mangaan dat alom aanwezig is in staal. Dit is het resultaat van microsegregatie. Na warm walsen van dit staal worden de structuren met dendrietvormige opbouw gedwongen parallel met de deformatierichting te draaien en uit te rekken. Op deze manier vormen zich 'banden' van ongelijke mangaanconsistentie in de lengterichting van de deformatie. Aangezien mangaan de vorming van perliet in de hand werkt, zal het staal na deformatie vooral perliet hebben rond deze mangaanbanden, en aangezien er niet genoeg koolstof aanwezig is om alle korrels perlitisch te maken, zullen delen zonder mangaan ferritisch van structuur blijven. Op deze manier ontstaat er dus een gelaagde structuur van ferriet en perliet. Volgens dit principe verkrijgen de gewaterd hypoeutectoïde kroezenstalen hun patroon, dat zich vaak toont als een afwisseling van flauwe 'golvende vlaggen' in de lengterichting van het staal.

In hypereutectoïde stalen werkt de bandvorming anders. De bandvorming bij de gewaterd kroezenstalen objecten heeft een andere chemische samenstelling, waarbij de matrix perlitisch en/of ferritisch is, en de banden uit kleine, maar geclusterde ijzercarbiden bestaan. Om bandvorming in hypereutectoïde stalen te krijgen is er voldoende koolstof aanwezig om alle korrels perlitisch te maken, en zal er bijgevolg geen bandvorming van ferriet/perliet optreden.

Hoewel het voorlopig nog niet helemaal duidelijk is wat de precieze aanleidingen voor bandvorming in hypereutectoïde staalstoorten zijn, is het aangetoond dat dit voor een groot deel het gevolg is van de hierboven besproken microsegregatie, hoe dit verloopt wordt hieronder besproken.

#### **3.4.2.1. VERPLAATSING VAN CEMENTIET**

Hierboven werd reeds beschreven welke microstructuur een hypereutectoïde gestold staal heeft, en hoe deze tot stand komt. Bij smeden en bijhorende warmtecycli verandert deze microstructuur volgens het hieronder beschreven principe.

Onder de SE-lijn (ook wel  $A_{cm}$  lijn genoemd, dus onder de  $1000^{\circ}\text{C}$  voor meeste historische kroezenstalen), zal een deel van het koolstof in het randcementiet oplossen in het austeniet.

Ondertussen wordt het staal gesmeed, en zullen de spoorelementen die reeds bij stolling gesegregeerd werden, zich in lijnen parallel met de deformatierichting configureren, volgens hetzelfde principe als hierboven beschreven bij hypoeutectoïde stalen. Tezelfdertijd wordt een deel van de perlitische korrel omgezet naar een austenitische fase. Deze fase ontstaat op de rand van de perlitische korrel, zodat er aan één perlitische korrel verschillende austenitische korrels ontstaan, wat korrelverfijning met zich meebrengt [46].

Omdat het staal ook niet té koud gesmeed kan worden, daar is het te hard voor, heeft men dus maar een betrekkelijk korte fase waarin men het staal kan vervormen. Het beetje cementiet dat bij de opwarming oploste in het austeniet, slaat bij afkoeling neer als bolvormig cementiet, nabij andere carbiden of ander cementiet dat nog niet werd opgelost. Carbidevormende elementen vormen carbiden met een hogere oplossingstemperatuur (dit is ook de reden dat men deze toevoegt aan tragere, in oliehardende staalsoorten [43, 49]) zal het meeste bolvormige cementiet zich hierbij groeperen of aan bestaande carbiden of cementiet aangroeien. Waarom dat precies gebeurt is nog onduidelijk [50]. De reden dat het cementiet zich in bolvorm gaat manifesteren is een effect van het feit dat het streeft naar een minimum aan enthalpie van het oppervlak, met andere woorden streeft het naar een zo laag mogelijke energie [46].

Ander cementiet slaat neer op de grenzen van de austenitische korrel als randcementiet. De gevormde groepen van cementiet zijn groter, en lossen moeilijker op, waardoor steeds de kleinere, ongeclusterde cementietkorrels (hetgeen neersloeg op de austenitische kristalgrenzen) eerst zullen oplossen. Dit cementiet zal, eens het is opgelost in het randcementiet, steeds moeilijker daar terug neerslaan. Dat komt doordat de grotere cementietstukken die dus niet oplossen, sneller hitte onttrekken uit het staal en daarom in hun omgeving het snelst de ideale omstandigheden voorzien voor cementiet om te nucleieren [4]. Ook kan cementiet bij deze grotere cementietclusters aangroeien. Dit aangroeien gebeurt betrekkelijk traag, waardoor de gevormde bolvormige cementiet structuren niet erg groot zijn [41]. Bij een volgende smeedstap, en de daarbij horende opwarming van het materiaal gebeurt dit nogmaals, enzovoort.

Na vele (meer dan 50) smeedcycli, waarbij steeds meer cementiet zich in de buurt van carbidevormende elementen plaatst, vormt zich uiteindelijk een perlitisch of ferritische structuur afgewisseld met banden van geclusterd bolvormig cementiet en carbiden.

De cementietclusters zijn met het blote oog te zien op het oppervlak van het kroezenstaal als 'grote' vlakken, maar blijken bij grote vergroting groepen van zeer kleine cementietstukjes te

zijn (gemiddelde grootte van 1-6 micrometer<sup>12</sup> [19, 48]), in een matrix die afhankelijk van de laatste warmtebehandeling [3, 4].

Indien het staal lang boven de SE lijn verhit wordt, zal al het cementiet oplossen in het austeniet, en zullen er dus geen carbiden of cementiet meer overblijven om 'ankerpunten' voor de carbideneerslag te vormen. Tegelijkertijd kunnen legering- of spoorelementen die zorgen voor de bandvorming migreren doorheen het staal. De carbiden en het cementiet worden dan bij neerslag in andere vormen teruggevonden in de staalmatrix, bijvoorbeeld als randcementiet.

#### **3.4.2.2. HET GLOEI PROCES**

Er werd bij reproductietechnieken aangetoond dat een gloeiprocedure voor het smeden een gunstig effect had op de smeedbaarheid van het staal. De gloeiprocedure bestaat erin het staal tot een hoge temperatuur te brengen in een oxiderende omgeving. Hierdoor wordt aan de rand van het staal koolstof en andere onzuiverheden onttrokken. Door Verhoeven *et al.* wordt beschreven dat deze behandeling best op 1140-1160°C gebeurt gedurende 9-12 uur. Nadien wordt het staal 'middelmatisch snel' afgekoeld.

De oxiderende omgeving zorgt ervoor dat het koolstof in het staal in contact komt met zuurstof. Volgens volgende reactie,  $C+O_2 \rightarrow CO_2$ , zorgt deze behandeling voor een mantel van praktisch zuiver ijzer rond het staal van 4-5 mm dik. Ook zorgt deze warmtebehandeling, die wordt uitgevoerd op temperaturen dicht bij het smeltpunt, dat de microsegregatie van secundaire dendrieten wordt opgelost. Eens dit gebeurd is zou de spatie tussen de primaire dendrieten de juiste grootte hebben aangenomen om goede bandvorming te bekomen [51].

Het is opvallend dat een vergelijkbare warmtebehandeling ook door Percy in 1864 wordt beschreven [24]. Er zijn stukken kroezestaal onderzocht waar deze behandeling op uitgevoerd bleek te zijn [7]. Tijdens het scriptieonderzoek werd een object bekeken waar aan de rug van het sabel duidelijk een stuk zonder golvend patroon aanwezig was. Het zou kunnen dat dit een restant was van een dergelijke behandeling, en bijgevolg dus plaatselijk te weinig koolstof bevatte om de gewenste structuren te vormen en een patroon te dragen.

Andere gloeiprocessen die door hedendaagse smeden gebruikt worden is het langdurig gloeien van het staal op een temperatuur van 600-650°C, waardoor het randcementiet dat ontstaat na het stollen van het staal langzaam bolvormig wordt. Een dergelijk gloeiproces maakt het staal minder bros en gemakkelijker bewerkbaar, en wordt voor die redenen ook in de industrie toegepast bij hypereutectoïde stalen [52].

---

<sup>12</sup> Zie Afb.2.

Tijdens communicatie met specialisten en geïnteresseerden werd vastgesteld dat velen gehoord hebben van een gloeitechniek die door de Perzen zou toegepast zijn. Deze gloeitechniek zou langdurig gloeien op lage temperatuur inhouden, door de Perzen uitgevoerd in gloeiende, gedroogde koeienmest. Deze techniek zou voor het harden plaatsvinden, en zou ervoor zorgen dat het patroon duidelijker en opvallender zwart-wit wordt. Het is geweten dat cementiet bij deze lage temperaturen een bolle vorm zal aannemen. Door de lange tijd zou het mogelijk zijn dat de groepen cementiet dener worden, wat de duidelijkheid van het patroon ten goede komt. Over deze techniek en de invloed ervan zijn nog geen wetenschappelijke werken verschenen, en er is bijgevolg meer onderzoek nodig om hier meer over te weten.

### 3.4.2.3. HET SMEEDPROCES

De oorspronkelijke gewaterd kroezenstalen objecten hebben een zeer hoge concentratie aan fosfor (P) [33, 48]. Fosfor vormt in combinatie met ijzerkoolstof in de legering een eutectisch component dat steediet wordt genoemd. Dit eutectisch component heeft een smeltpunt dat rond 970°C ligt, waardoor het het staal waarin deze zich bevindt bros maakt bij temperaturen hierboven. Dit is ook meteen de reden waarom vroegere experimenten voor het smeden van kroezenstaal door westerse smeden niet lukte, aangezien zij gewend waren om staal te smeden op hogere temperaturen. In 1722 schreef Réaumur dat er in heel Parijs geen enkele smid bestond die het kroezenstaal kon smeden [53]. De relatief grote hoeveelheid fosfor komt waarschijnlijk in het staal door toevoegingen van hout en andere organische bestanddelen die men toevoegde aan de smeltkroes, of het was aanwezig in het halffabrikaat dat men in de kroes liet smelten [54, 55]. De aanwezigheid van een aanzienlijke hoeveelheid fosfor in het historisch kroezenstaal<sup>13</sup> geeft aan dat de vroegere smeden geen andere keus hadden dan op lage temperaturen te smeden. Het smeden op deze relatief lage temperaturen heeft, zoals hierboven beschreven, het gevolg dat het cementiet zich in clusters kan groeperen, en er zodoende een gebande structuur ontstaat.

### 3.4.2.4. BAND- EN PATROONVORMENDE ELEMENTEN

Na uitgebreid onderzoek concludeerde John Verhoeven dat minimale hoeveelheden carbidevormende elementen de oorzaak waren van bandvorming in hypereutectoïde stalen. De belangrijkste van deze elementen werden geanalyseerd als vanadium (V) en molybdeen (Mo). Van het element vanadium waren slechts minimale hoeveelheden<sup>14</sup> genoeg om bandvorming in hypereutectoïde stalen te veroorzaken. Later werd ander gewaterd kroezenstaal geanalyseerd, dat minder vanadium<sup>15</sup> bevatte, maar tegelijkertijd meer mangaan (Mn)<sup>16</sup> en minder koolstof [48].

Onderzoek met behulp van EPMA<sup>17</sup> toonde aan dat de cementietclusters die in banden voorkomen, de spoorelementen V, Mo en Cr bevatten, terwijl bij cementiet elders in de matrix geen van deze elementen gedetecteerd worden [36]. Ook zwavel (S) komt in deze cementietclusters voor, waaruit kan worden afgeleid dat deze clusters zich in voormalig interdendritische regio's bevonden, omdat het geweten is dat zwavel zich daar groepeerd.

Experimenten van Verhoeven toonden aan dat na verwoesting van het patroon door tijdelijk opwarmen boven de SE lijn, het patroon terug gehaald kon worden. Dit gebeurde door de temperatuur herhaaldelijk te schommelen tussen de kritische temperaturen. Dit schommelen

---

<sup>13</sup> Gemiddeld 0,11% soms tot bijna 2%

<sup>14</sup> 0,004-0,027%

<sup>15</sup> 0,001%

<sup>16</sup> 0,5%

<sup>17</sup> Electron Probe Micro Analysis

had tot gevolg dat het cementiet zich terug in de oorspronkelijke lijnen<sup>18</sup> plaatste. Evenwel toonde hij ook aan dat staal het gebande cementiet niet terug kon krijgen na gloeien voor een lange tijd op een temperatuur hoog boven SE. Zelfs moeilijk diffundeerbare elementen zouden bij deze temperaturen wel de kans krijgen om zich te verplaatsen door het metaal, waardoor het cementiet niet meer in lijnen terug zou neerslaan [4].

Deze experimenten tonen aan dat de vorming van banden inderdaad bepaald wordt door gesegregeerde, moeilijk oplosbare elementen, maar is geen bewijs dat het inderdaad minimale hoeveelheden carbidevormende elementen zijn die de bandvorming teweeg brengen.

Barnett bepaalde een nieuwe factor die de plaats en vorm van cementiet kan beïnvloeden: fosfor (P). Het hoge fosforgehalte in historische kroezenstalen zou een effect hebben op de bandvorming. Uitgesegregeerde fosforformaties hebben de neiging de temperaturen in het ijzerkoolstof diagram te verschuiven, en koolstof beter oplosbaar te maken in het staal, bestaand cementiet lost juist slechter op. Dit resulteert in plaatselijk meer diffusie van koolstof, waarna het zich eerder zal groeperen in bolvormig cementiet dan in perliet [55]. Het verplaatsen van cementiet zal op ongeveer dezelfde manier gebeuren als hierboven beschreven.

Onderzoek van Juha Perlutta toont aan dat bandvorming in hypereutectoïde staalsoorten ook het resultaat kan zijn van lagere concentraties vanadium, maar hogere concentraties (0,46%) chroom [56, 57].

---

<sup>18</sup> Dat wil zeggen rond de carbidevormende elementen, in interdendritische zones

### 3.5. DISCUSSIE

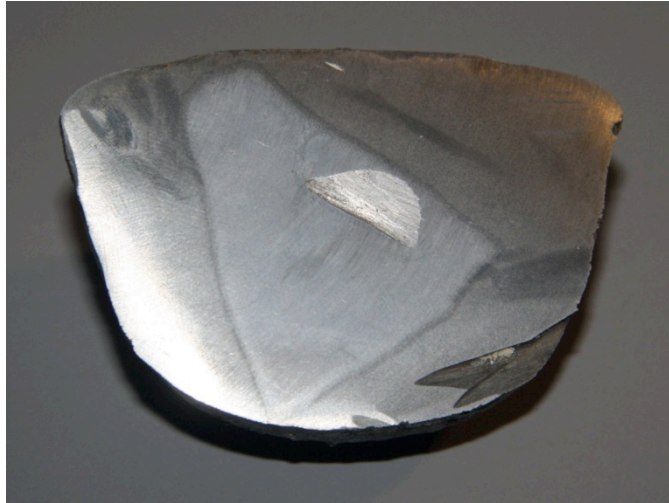
In feite moet er dus aan een aantal voorwaarden voldaan worden om tot een gewaterd patroon te komen in hypereutectoïde stalen. Het patroon wordt gevormd door cementietbanden in een matrix die afhankelijk is van de laatste warmtebehandeling. De voorwaarden zijn:

1. Voldoende (niet te veel en niet te weinig) spoorelementen in het materiaal.
2. Volledig smelten en nadien stollen van het materiaal om microsegregatie te kunnen bekomen.
3. Smeden bij ongewoon lage temperaturen, waarbij koolstof uit bepaalde cementietnetwerken wordt afgebroken en op andere plaatsen terug wordt afgescheiden. Deze plaatsen bevatten de initieel uitgesegregerde carbidevormende spoorelementen.
4. Voldoende warmtecyclussen in combinatie met plastische vervormingen om bandvorming van carbidevormende elementen te bekomen, waardoor als gevolg hiervan het overgrote deel van secundair cementiet ook in die banden neerslaat.

Dit gehele ingewikkelde proces moest door de oude smeden doorlopen worden om een stuk staal te verkrijgen met de gewenste eigenschappen, waarbij het resultaat het gevolg is van de beperkingen van het materiaal dat in die tijd gebruikt werd.

Zoals te zien op het Fe-C fasediagram zal het smeltpunt van de legering dalen naarmate het meer koolstof opneemt. Het koolstofgehalte moest dus hoog genoeg zijn om volledige smelt van het metaal te bekomen. Het wordt algemeen als aanvaard beschouwd dat men vroeger niet de techniek bezat om zuiver ijzer te smelten, aangezien het smeltpunt té hoog, rond 1530°C, ligt. De refractorische materialen van vroeger zouden niet bestand zijn tegen deze hitte, en het zou moeilijk zijn om die temperatuur te halen met een houtskoolvuur. Houtskool was tot voor de industriële revolutie door zijn zuiverheid de meest gebruikte energiebron bij de bereiding van ijzer en staal.

Een kroes, gevuld met bijvoorbeeld stukken smeedijzer en koolstof in de vorm van houtskool of ander organisch materiaal, moest genoeg koolstof bevatten om in eerste instantie het smeedijzer van koolstof te voorzien (het cementeren), om op deze manier het smeltpunt van het ijzer te doen dalen, om zo volledig smelten van het ijzer te verkrijgen. Indien er te weinig koolstof in de kroes aanwezig, of de smelttijd te kort zou zijn, zou het smeltpunt van het staal niet laag genoeg komen te liggen door diffusie van koolstof, en op deze manier zou er in de kroes geen homogene massa terug te vinden zijn, maar een gedeeltelijk gesmolten stuk ijzer met wisselende koolstofgehaltes [13].



Afb. 22: Gedeeltelijk gesmolten kroeslading. Het lichtergrijze, klokvormige gebied is een deel van de kroeslading dat niet gesmolten is, doordat het smeltpunt te hoog lag omdat het nog slechts weinig koolstof uit de gesmolten omgeving opgenomen had

Een gevolg van deze noodzaak aan staal met een dergelijk hoog koolstofgehalte is het feit dat het staal hypereutectoïde van samenstelling wordt. Dit staal heeft de nadelige eigenschap om bij bepaalde warmtebehandelingen brosse structuren (met te veel randcementiet) te vormen, waardoor het smeden niet gemakkelijk is en specifieke kennis vereist.

Door het gebruik van plantaardig materiaal als koolstofbron in de kroes, wordt er een hoeveelheid P (fosfor) toegevoegd aan het staal [58]. Ook kan er fosfor aanwezig zijn in het ijzer dat men gebruikte als kroeslading. Het hoge percentage fosfor resulteert in het ongewenste effect dat het staal bros wordt bij hoge temperatuur. De oude smeden waren bijgevolg genoodzaakt om bij relatief lage temperaturen te smeden, waardoor specifieke transformaties en diffusie van koolstofbindingen plaatsvonden.

Het uiteindelijke resultaat van het omzeilen van deze beperkingen was een stuk staal dat soms een gewaterd patroon bezat, en tegelijk uitzonderlijke eigenschappen had.

Zo was dit staal bijvoorbeeld veel langer scherp te houden, en kon het zo behandeld worden dat de harde cementietstukjes in een taaie matrix vastgehouden werden. Op deze manier was het staal taai en uitzonderlijk goed snijdend tegelijkertijd, wat gewenst is voor elk stuk snijdend gereedschap. Ook was dit staal veel zuiverder van ongewenste elementen dan het alternatief, gecementeerd staal, aangezien door het volledige smelten alle lichtere onzuiverheden bovenop komen te drijven.



### **3.6. BESLUIT**

In dit hoofdstuk werd een algemene inleiding gegeven over de microstructuur van typisch (gewaterd) kroezenstaal. Om volledig te zijn werden de verschillende voorkomende staalstructuren besproken. Verder werd de stolling van een zuiver hypereutectoïde koolstofstaal besproken en het begrip microsegregatie uitgelegd. De vorming van cementietbanden, die verantwoordelijk zijn voor het patroon, werd besproken aan de hand van de verschillende productiestappen. Nadien werden er drie verschillende theorieën over elementen die deze cementietbanden vormen samengevat. Tenslotte werd een eigen theorie geformuleerd waarin werd gesuggereerd hoe de oude smeden erin slaagden het staal zo te manipuleren, zodat dit de uiteindelijke microstructuur en patroon verkreeg.

Uit het gevoerde onderzoek bleek dat er nog een aantal zaken in verband met de patroonvorming onduidelijk zijn. Om hier meer inzicht in te krijgen werd er besloten historische productietechnieken van kroezenstaal verder te onderzoeken. In het volgend hoofdstuk wordt daarom diepgaander ingegegaan op de eerste stap in het productieproces van het kroezenstaal, het smelten zelf.

## **4. HISTORISCH ONDERZOEK VAN PRODUCTIETECHNIEKEN**

### **4.1. INLEIDING**

In dit hoofdstuk wordt de productie van kroezenstaal in een regionaal en historische context besproken. Met de productie wordt het eigenlijke smelten bedoeld, niet de daarop volgende productiestappen. Wat meteen opvalt is dat onderzoek in Centraal Azië erg recent is. De onderzoeken uit deze regio zijn vooral gebaseerd op archeologische vondsten. Het gevonden materiaal komt hoofdzakelijk uit de 8<sup>ste</sup> tot de 12<sup>de</sup> eeuw. Er werd slechts één getuigenis van het productieproces in Centraal Azië gevonden (Massalski, 19<sup>de</sup> eeuw). Het is onduidelijk wat er tussen de 12<sup>de</sup> en 19<sup>de</sup> eeuw gebeurde op het vlak van de productie van kroezenstaal.

De Indisch/Sri Lankaanse methoden worden vooral beschreven aan de hand van etnografische bronnen. Deze bronnen handelen over het algemeen over het proces dat in de 19<sup>de</sup> eeuw gebruikt werd in deze regio, toen er zoals reeds beschreven, een grote interesse vanuit Europa was in het kroezenstaal.

Om bovenstaande redenen wordt het onderzoek naar productietechnieken verdeeld onder 'Productietechnieken in de Indische Regio', en 'Centraal Aziatische productietechnieken'.

Uit het literatuuronderzoek bleek dat er ook in China gebruik werd gemaakt van kroezen om ijzerlegeringen te produceren, zie punt 2.4. Deze legeringen werden bereid in open kroezen met afwisselende groottes [23]. Met deze Chinese methode werd gietijzer geproduceerd en geen staal, waardoor er buiten uiterlijke kenmerken geen relatie is met het onderwerp van deze scriptie, het kroezenstaal. Deze techniek wordt daarom niet verder toegelicht.

#### **4.1.1. KROEZENSTAAL IN DE INDISCHE REGIO**

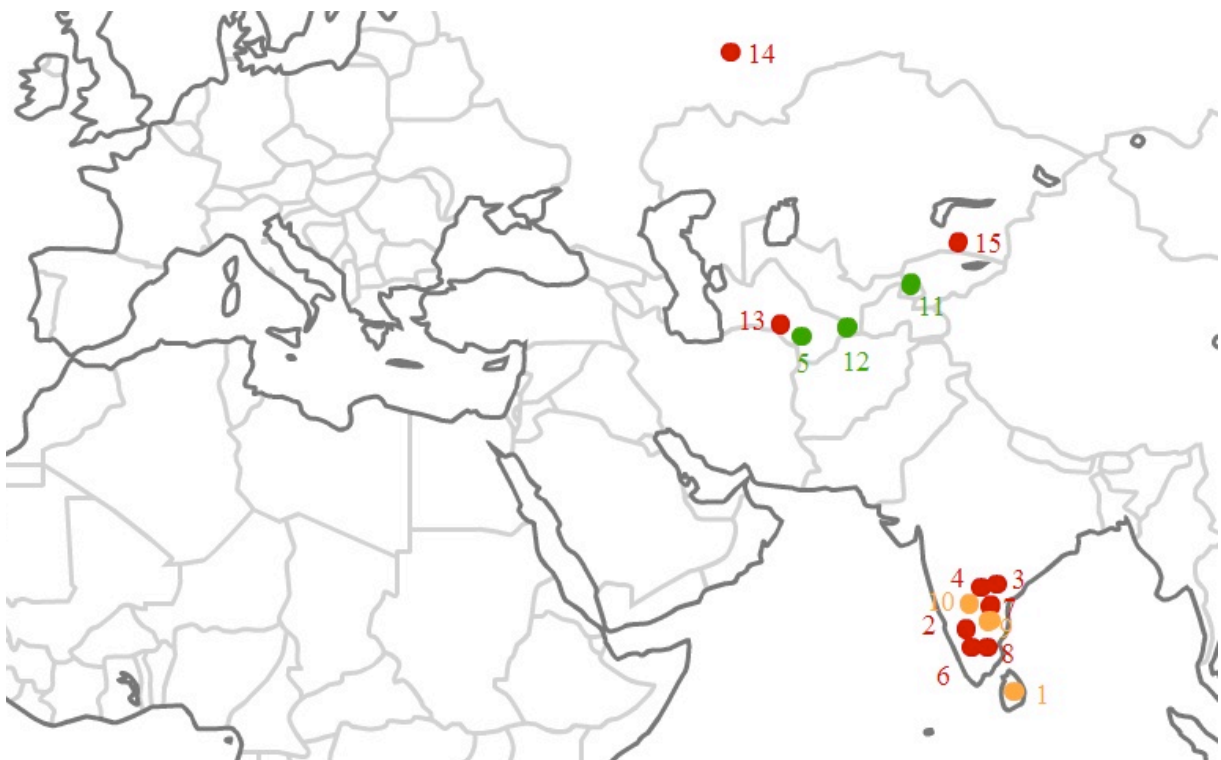
Kroezenstaal werd volgens verschillende bronnen het eerst in India of Pakistan vervaardigd. De eerste zwaarden vervaardigd uit kroezenstaal zouden uit de eerste eeuwen van onze jaartelling, uit Pakistan stammen [13]. Kroezenstaal werd doorheen heel India gemaakt, waarbij grote productiecentra vooral in het zuiden van India lagen, zoals bij Hydebrad, Mysore en Salem.

Er zijn historische getuigenissen die melding maken van grote productie van het staal in India omstreeks 1800-1850 [9]. Uit een onderzoek van Anantharamu blijkt dat men per lot tot 55 stukken staal smolt, in een gelijk aantal kroezen. Dit zou per jaar neerkomen op +/- 1250 kg hoogwaardig staal, alleen al in Ghattihosahalli in het Chitradurge district te

Karnataka [13]. In 1600 maakt de V.O.C melding van een vracht van 10.000 kg Indisch staal van Machilipatnam naar Gamroan in Perzië [21].

#### 4.1.2. KROEZENSTAAL IN DE CENTRAAL AZIATISCHE REGIO

In Centraal Azië zijn de laatste jaren verschillende archeologische opgravingen en onderzoek gedaan naar de productie van kroezenstaal. Verschillende van deze archeologische opgravingen lijken allemaal te dateren uit de periode tussen de 9<sup>de</sup> en 12<sup>de</sup> eeuw. Na de 12<sup>de</sup> eeuw werd dit gebied veroverd door de Mongolen, en verdween daarbij de Islamitische overheersing, schijnbaar simultaan met het verdwijnen van de kroezenstaalproductie [59]. Grote productiecentra waar archeologische opgravingen zijn gedaan zijn de historische steden Ferghana, Termez, Akhiset, Pap en Merv. Er zijn aanwijzingen voor kroezenstaalproductie in huidig Iran, Afghanistan, waar nog geen verder onderzoek naar gebeurd is [33]. Er werd één beschrijving gevonden van het productieproces in Bukhara, Turkmenistan uit de 19<sup>de</sup> eeuw [60]. Hieronder is een landkaart opgenomen waarop alle plaatsen waar kroezenstaal geproduceerd werd staan. In bijlage 2 is elk punt benoemd met bijhorende bronvermelding.



Afb. 23: Kroezenstaal productiecentra tot 19de eeuw

Legende landkaart productiecentra	
Rood	Literaire bron, getuigenis
Groen	Archeologische opgravingen
Geel	Literair en archeologische bron

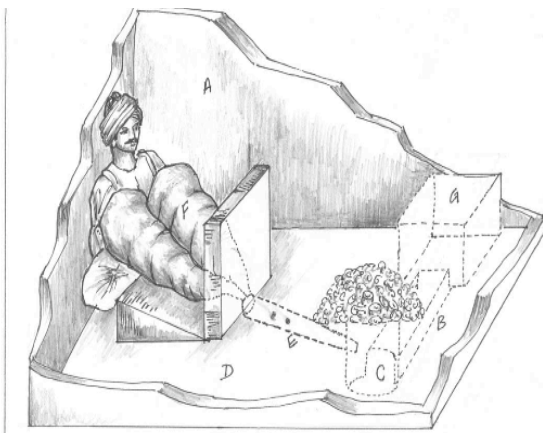
## 4.2. REVIEW VAN HISTORISCHE- ARCHEOLOGISCHE BRONNEN

In dit deel worden alle gekende beschrijvingen van getuigenissen en archeologische vondsten per gebied beschreven. Er wordt een onderverdeling gemaakt met informatie over de gebruikte ovens, de kroezen en hun lading.

### 4.1.3. PRODUCTIETECHNIEKEN IN DE INDISCHE REGIO

#### 4.1.3.1. OVENS IN DE INDISCHE REGIO

De Indische ovens die gebruikt werden voor het smelten van het kroezenstaal werden voor het eerst beschreven door Buchanan in 1807. Bij archeologische opgravingen van kroezenstaalwerkplaatsen vond men vergelijkbare ovens. Op de reconstructie van deze oven, te zien op Afb. 24 uit *India's legendary wootz steel; An advanced material of the ancient world*, is goed te zien hoe deze oven gewerkt moet hebben, en waar de volgende onderdelen op zijn aangeduid;



- A: muur van de werkplaats
- B: tunnel voor verwijderen van assen
- C: oven zelf
- D: muur van aarde om de werkmans te beschermen tegen de hitte
- E: tuyère
- F: blaasbalgen
- G: plaats waarin verzamelde assen verwijderd konden worden

Afb. 24: reconstructie van buchanans ovenbeschrijving [21]

Volgens Buchanan plaatste men een serie van +/- vijftien van deze kroezen in boogvorm in de oven. Een van deze kroezen was leeg en kon uit de oven worden genomen om er brandstof aan toe te voegen. Een enkele smeltcyclus duurde minimum zes uur.

Percy beschrijft een zeer gelijkaardige ovenvorm, maar vermeldt dat het proces slechts vier uur duurt [24]. In dezelfde publicatie vermeldt hij dat Joisch Marshall Heath ook een stuk schreef over de Indische kroezenstaalproductie, en dat hij beschreef hoe de Hindoes twintig tot vierentwintig kroezen tegelijk stookten [24].

Pelouze maakt beschrijving van het proces in 1865, waarbij hij weinig informatie over de ovens geeft. Hij vermeldt dat de fusie twee uur duurt, met een set van ongeveer twintig kroezen per stook [58].

Anantharamu et al. halen het proces uit Ghattihosahalli, beschreven door Sambavisa Iyer in 1889-99 aan. Het beschreven proces lijkt zeer sterk op de hierboven vermelde methoden, al duurt het proces in Ghattihosahalli volgens deze bron vijf uur, en worden de kroezen nadien uit de oven genomen en afgekoeld in water [13].

In Sri Lanka werd het proces beschreven door Ondaatje in 1854 en door Coomaraswamy in 1903-04. Ondaatje vermeldt dat het proces in Sri Lanka gebeurd in twee uur. Coomaraswamy beschrijft dat de productie van staal vrij uitgestorven is in Alutnuvara, maar dat er nog twee oude mannen zijn die dit nog kunnen. Hij beschrijft dat deze smeden een zestal kroezen in een ronde oven verhitten tot de inhoud gesmolten is. Om na te gaan of dit het geval is worden ze met een lange tang geschud om te voelen of de inhoud vloeibaar is. Indien dat het geval is worden de kroezen op hun zijkant naast de oven gelegd om af te koelen [8].

#### **4.1.3.2. KROEZEN IN INDISCHE REGIO**

De manieren van kroesvulling, en dus de manier voor regelen van het koolstofgehalte van het staal verschillen zelfs binnen de Indische regio. In de literatuur werden verschillende manieren voor het vullen van kroezen gevonden, en hieronder opgesomd. Allereerst worden verschillende kroesladingen, gebruikt voor het Mysore proces beschreven. Bij dit proces wordt ijzer gecarburiseerd met plantaardig materiaal. Het Mysore proces werd zowel in India als Sri Lanka toegepast, maar er worden in beide landen verschillende ijzer/hout ratio's gebruikt.

Kroesvullingen in India:

Een stuk ijzer met laag koolstofgehalte, in de vorm van een spie wordt samen met hout en bladeren [24]. Deze manier van kroesvulling werd gedocumenteerd door John Percy in 1864, en gebruikt door Hindoes in India.

IJzer dat in stukjes werd gekapt tezamen met een tiende van het gewicht ijzer in hout, dat in kleine stukjes gehakt werd [24]. Deze techniek werd beschreven door Joisch Marshall Heath in 1830 in India, toen hij daar metallurgische processen van de Hindoes bestudeerde.

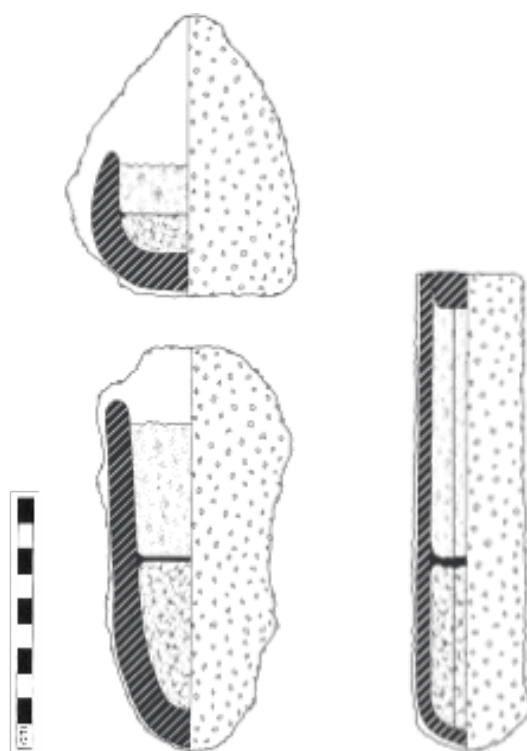
IJzer dat uit 'zwart zand' gemaakt werd, van 1,82 'hondersten van een pound' (berekend op ongeveer 1,5kg), tezamen met een hoeveelheid hout met een gewicht van 531 Grains (0,344kg) [9].

Kroesvullingen in Sri Lanka:

2,5 deel ijzer tezamen met 1 deel houtsnippers van de *Cassia Auriculata*, of 7 delen ijzer tezamen met 3 delen gedroogd hout van de *Toddalia Aculeata* [8].

Een ander proces wordt beschreven door Craddock, en wordt het co-fusion of Konasamudram proces genoemd. Dit systeem gebruikte men waarschijnlijk in Decanni in Zuid-India [21]. Stukken gietijzer met veel koolstof werden in afgemeten hoeveelheden met zacht, koolstofarm ijzer samengesmolten, en vormden op die manier staal met een hypereutectoïde koolstofgehalte. Volgens Craddock werd deze techniek pas gebruikt in de 18<sup>de</sup> eeuw, en er is slechts weinig archeologisch onderzoek naar de resten van dit proces gevoerd [61].

Opvallend is dat de kroezen uit de Indische regio een zwarte scherf vertonen, en uitvoerig getemperd zijn met rijstpelletjes om ze meer refractorisch te maken.



Afb. 25: Kroezen uit India (boven: Konasamudram, Ghattihosahali links onder en rechts Sri Lanka) [61]

#### 4.1.4. CENTRAAL AZIË

##### 4.1.4.1. OVENS IN DE CENTRAAL AZIATISCHE REGIO

In de archeologische site van Akhiset, bleek dat de kroezen in een bed van grint werden geplaatst [61]. Dit grintbed zou een thermostatische functie vervullen, en dus warmte opnemen en geleidelijk aan afgeven, waardoor de kans op thermische schokken geminimaliseerd werd.

In de archeologische site van Merv werden de kroezen geplaatst op een cirkelvormige ronde plaat van klei, met gebroken kroesfragmenten tussen de bodems van de kroezen. Er werden verschillende afmetingen van ovens gevonden, die wel volgens hetzelfde principe werkten. De kleine oven zou +/- vijf kroezen bevat kunnen hebben, terwijl de grotere oven tot twintig kroezen zou kunnen bevatten.

De getoonde reconstructie werd overgenomen uit het doctoraatsthesis van Ann Feuerbach, en toont een tekening van de archeologische vondsten, aangevuld met een reconstructie van de bovenkant van de oven. Archeologische vondsten tonen aan dat de wind door de tuyère in het centrum van de bodem van de oven binnen kwam. Men gaat er vanuit dat deze oven gesloten was met een gewelfde bovenkant, en dat de gassen de oven verlieten aan de zijkant, waardoor de kroezen met een beperkte hoeveelheid brandstof gestookt konden worden [33].

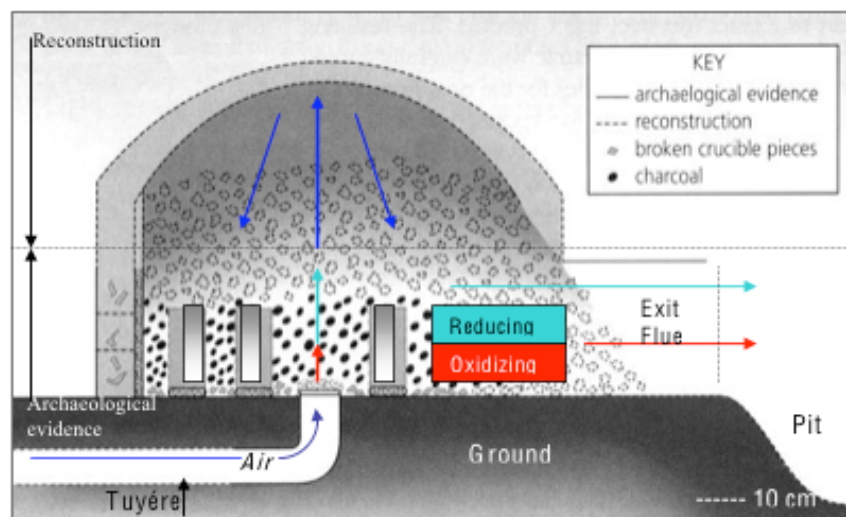


Figure 30: Reconstruction of Furnace used at Merv (From Griffiths and Feuerbach, 1999, 473).

Afb. 26: Reconstructie van de oven in Merv [33]

Khorasani citeerde Massalaski in zijn werk *Arms and Armor from Iran, The Bronze Age to the End of the Qajar Period* en beschrijft het productieproces dat werd toegepast in Bukhara, Turkmenistan in 1841, in opdracht van de Rus Pavel Annosov.

De ovens die werden gebruikt in Bukhara, hadden een vierkante vorm, en bevatte een plaat met holtes waarin de kroezen recht werden gehouden. Er werd beschreven hoe er twaalf kroezen tegelijk werden gestookt, en hoe de inhoud na zes uur stoken een borrelend geluid zou maken. Eens dit geluid was stopte, werden de kroezen uit de oven genomen en werd er een aandeel zilver aan het gesmolten metaal toegevoegd. De kroezen werden dan terug in de oven geplaatst, om af te koelen gedurende drie dagen.

#### **4.1.4.2. KROEZEN IN DE CENTRAAL AZIATISCHE REGIO**

De kroezen van Akhsiket waren typisch cilindrisch van vorm, met een inhoud van ongeveer één liter. De kroezen waren licht gegolfd vanbuiten, met een gewelfd deksel waarin zich een gat van ongeveer 2 cm doorsnede bevond. In Pap werd dezelfde vorm van kroezen gebruikt, al is de klei die voor de kroezen gebruikt werd verschillend [61]. De kroezen die op de archeologische site in Merv gevonden werden zijn typisch om en bij de 20cm hoog, met een plat deksel.

Men gaat ervan uit dat de kroesvulling in Centraal Azië bestond uit ijzer met koolstofhoudend materiaal, al wordt er in de PhD van Ann Feuerbach gesproken over het mogelijke gebruik van gietijzer, naar aanleiding van de vondst van kleine sferische bolletjes gietijzer in de slak van het kroezenstaal. De beschrijving van het kroezenstaalproces van Massalski vermeldt het gebruik van kleine stukjes gietijzer en afvalstukjes zuiver ijzer. De kroeslading bestaat voor twee tot drie delen uit zuiver ijzer, en één deel gietijzer.

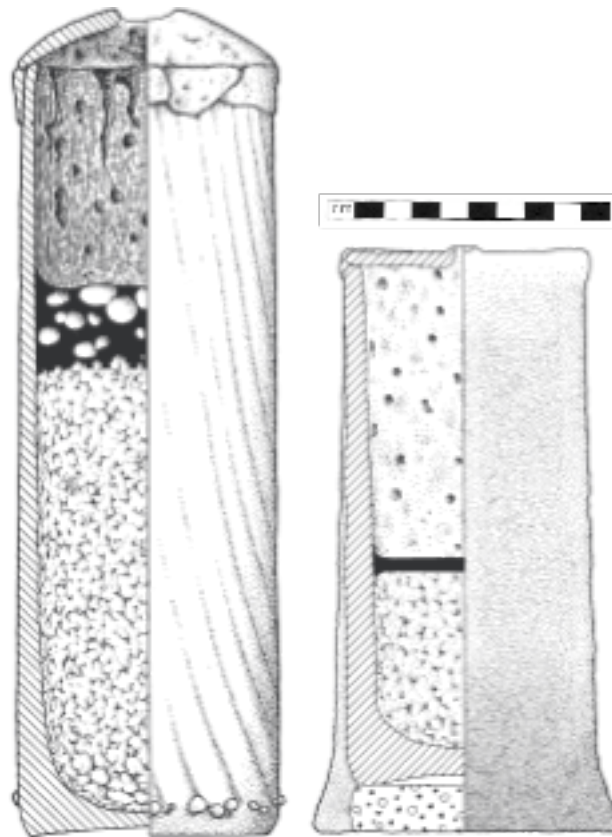
De archeologische kroesscherven hebben een typische witte breuk, gemaakt van een extreem refractorische klei met hoog kaolien gehalte en een dense structuur. Deze dense structuur is tegelijkertijd de verklaring voor het gebruik van een holte in het deksel van de kroes, aangezien eventueel gevormde gassen de kroes niet zouden kunnen verlaten door de kroeswand, zoals dat wel het geval is bij de zwartbakkende, zwaar getemperde kroezen uit de Indische regio.

De beschrijving van het kroezenstaalproces van Massalski vermeldt het gebruik van kleine stukjes gietijzer en afvalstukjes zuiver ijzer. De kroeslading bestaat voor twee tot drie delen uit zuiver ijzer, en één deel gietijzer. De gemiddelde hoeveelheid staal varieerde van 1/4<sup>de</sup> tot 1 batman<sup>19</sup>. De vorm van de kroezen wordt beschreven als 'licht concaaf' [60].

---

<sup>19</sup> 2.46 kg





Afb. 27: Kroezen uit Akshiket en Pap (links), en Merv rechts [61]

### 4.3. BESLUIT

Het principe van de fabricage van kroezenstaal in de verschillende regio's (Indische regio en Centraal Azië) blijkt hetzelfde te zijn. In beide gebieden werd ijzer tot een compleet smelten gebracht in een gesloten kroes met koolstofhoudend materiaal om een fusie van het ijzer en koolstof te verkrijgen. In beide regio's zou het resultaat staal met een hoog koolstofgehalte zijn, en zou het een gegoten structuur hebben.

De vorm, inhoud en samenstelling van de kroezen verschilt echter sterk tussen de twee gebieden. Om dit beter te duiden werd de vergelijkende tabel uit een artikel van T. Rehren en O. Papachristou overgenomen.

Tabel 1: Vergelijkende tabel kroezen [61]

	Akhsiket and Pap	Merv	Old Termez	Gattihosahalli	Konasamudram	Mawalgaha
Height (cm)	29	20	?	18	10-15	18-20
Diameter (cm)	8	8	7-8	6	3-15	4
Total volume	1000	700	?	~100	30-700	150
Ingot volume	600	250	600	~40	10-230	50
Lid type	Domed; hole	Flat; hole	Domed; hole	Domed plug	Conical plug	Flat plug
Shape	tubular	short tubular	tubular	conical	flat tubular	long tubular
Base	Hemispheric	Hemispheric	Hemispheric	Pointed	Flat	Hemispheric
Features	Corrugation	Pad	Corrugation	Outer ceramic	Outer ceramic	Tilted hot
Date (c. AD)	9-12	8-10	12-13	18-19	18-19	19

Archeologische en textuele bronnen tonen aan dat naast de vorm en inhoud van de kroezen ook de smelttijd verschilt tussen de kroezenstaal productie in India en dat in Centraal Azië.

In elke primaire bron die handelt over het proces uit de Indische regio, heeft men het over een vrij snel proces, dat minimum twee tot maximum zes uur duurde. Een enkele bron vermeldt zelfs het snel afkoelen door de kroezen in water onder te dompelen. In Sri Lanka zouden de kroezen met gesmolten staal buiten de kroes aan de lucht afkoelen.

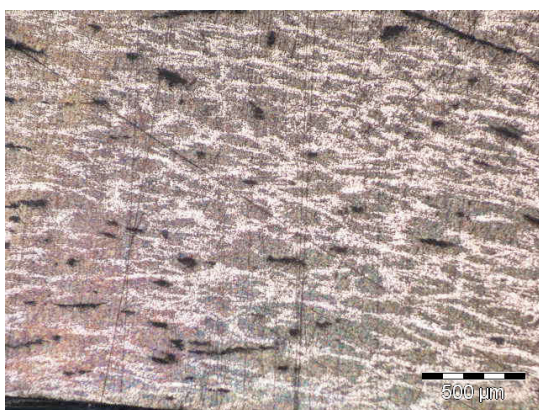
Het archeologisch-wetenschappelijk onderzoek van de productie in Centraal Azië, toont aan dat de productietijd hier veel trager was. De kroezen, en ook de hoeveelheid gefabriceerd staal, was veel groter dan dat in de Indische regio waardoor men hoe dan ook een langere fusietijd nodig gehad zou hebben. Het onderzoek van de verschillende (as) glazuurlagen, slakresten en metallische structuur van de archeologische vondsten toont aan dat de afkoeling in deze regio naar alle waarschijnlijkheid heel traag verliep [33]. Omdat het eindproduct schijnbaar dezelfde chemische analyse vertoont, is het interessant om het verschil in smelttijden dieper te bestuderen. De vorming van het beschreven cementietpatroon, dat eventueel op het staal aanwezig zou kunnen zijn, zou sterk afhankelijk kunnen zijn van de grootte van de initiële dendrieten die gevormd worden bij het stollen van het metaal, en de segregatie die deze dendrieten met zich mee brengen.

## 5. EXPERIMENTELE FASE

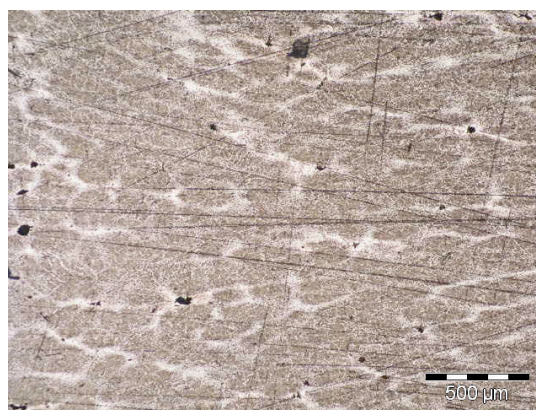
### 5.1. INLEIDING

In dit hoofdstuk wordt besproken hoe het praktische onderzoek van de scriptie vorm kreeg en waarom. De testenreeks die werd opgezet wordt uitgelegd.

In het vorig hoofdstuk werd aangetoond dat het productieproces in Centraal Azië wezenlijk verschilt van het productieproces in India. Systematisch wordt er vastgesteld dat objecten van kroezenstaal uit India een fijner patroon bezitten dan die uit Centraal Azië [60]. Zoals reeds beschreven wordt dit patroon opgebouwd uit groeperingen van bolvormig cementiet. De grootte van het patroon waarop gedoeld wordt is dus de spreiding van deze groepen cementiet. Op volgende afbeeldingen worden twee zelfbereide stukken gewaterd kroezenstaal getoond, met eenzelfde vergroting. Bij de linkse afbeelding is het patroon veel fijner verdeeld over de oppervlakte van het staal dan bij het rechtse. Het linkse patroon op de oppervlakte van het staal is bijgevolg veel fijner dan het rechtse.

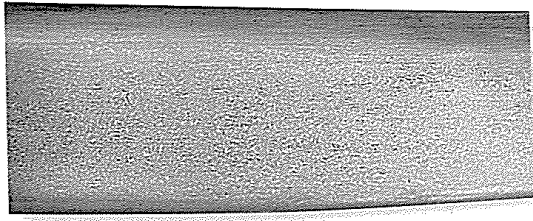


Afb. 28: Kroezenstaal met een fijn gewaterd patroon (5X vergroting, Nital etch)

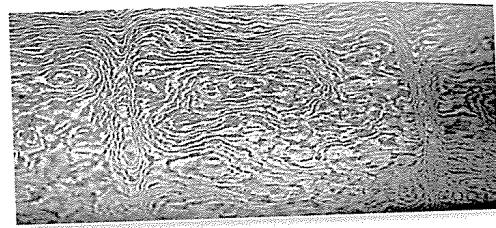


Afb. 29: Kroezenstaal met een groffer gewaterd patroon (5X vergroting, Nital etch)

In het werk *Arms and Armor from Iran, The Bronze Age to the End of the Qajar Period* van Khorasani, wordt de rol van het patroon in de classificatie van gewaterd stalen objecten duidelijk [60]. Er wordt een vergelijking gemaakt van de verschillende gebruikte benamingen voor het patroon. Twee volgende afbeeldingen zijn overgenomen uit dit werk, en tonen links het grove Perzische patroon en rechts het fijnere Indische patroon.



Afb. 30: patroon van een Indisch sabel [60]



Afb. 31: Patroon van een Perzisch sabel [60]

Het is opvallend dat de chemische kwantitatieve en kwalitatieve analyse van verschillende elementen in het kroezenstaal vaak wel in dezelfde marge ligt. Het patroon en zijn grootte zijn bij logisch gevolg het resultaat van bewerkingsstappen die na het initiële smelten plaatsvinden.

Door intensief te communiceren met verschillende specialisten van over de gehele wereld, zoals onder andere Ann Feuerbach uit USA, Alan Williams uit UK, Greg Obach uit Canada, Achim Wirtz uit Duitsland, Zaqro Nonikashvili uit Georgië, Niko Hynninen uit Finland en eigen ervaring op te doen met het produceren en bewerken van kroezenstaal, werden uiteindelijk vier variabelen vastgesteld die invloed kunnen hebben op de grootte van het patroon.

### **1) Het stoltraject van het staal**

Hoe langzamer het staal stolt, hoe groter de initiële dendrieten groeien, en dus hoe groter de spreiding van de microsegregatie, beschreven in deel 3 zal zijn [62]. De grootte van het patroon wordt dus voor een deel bepaald door de grootte van (vooral) de primaire dendriettakken. Hoe groter deze primaire takken worden, hoe verder de uitgesegregeerde elementen van elkaar liggen. Aangezien het cementietpatroon op gesmede stukken afhankelijk is van deze uitgesegregeerde elementen, is het logisch dat grotere primaire dendrieten een grover cementietpatroon in gesmede objecten zullen genereren.

### **2) De gloeiprocedure die voorgaat aan de smeedcyclussen**

Hoe langer deze gloeiprocedure duurt, hoe meer van de zijvertakkingen van de initiële dendrieten zullen oplossen, en hoe rechtlijner de gesegregeerde elementen zullen gegroepeerd zijn. Dit zal een direct effect op het patroon hebben, doordat de cementietgroepering minder onderlinge verbindingen zullen hebben. Een lange gloeitijd zal aanleiding geven tot een rechtlijner patroon, een kortere gloeitijd zal aanleiding geven tot een wilder patroon. Indien de gloeitijd kort wordt gehouden en de smeedcyclussen bij zéér lage temperaturen gebeuren is de kans op een typisch dendritisch eindpatroon reëel. Dit werd reeds in enkele historische stukken waargenomen.

### 3) De smeedcyclussen zelf

Hoe meer smeed- en hittecyclussen er gebruikt worden voor het uitsmeden van het staal, hoe meer van het koolstof gebruikt zal worden voor de vorming van cementiet in banden. Dit heeft als gevolg dat de groeiperingen, en dus het patroon groter worden.

### 4) De manier van smeden (richting, gebruikt gereedschap...)

Indien het materiaal gelijk vervormd wordt in alle richtingen, worden alle spaties tussen de cementiet formaties in gelijke mate vervormd. Dit is het geval wanneer men een stuk kroezenstaal uitsmeedt op de meest logische manier, namelijk door het stuk uit te rekken naar een lat door kracht uit te oefenen op twee zijden, afwisselend met de boven en onderkant, zoals weergegeven op Afb. 32.



Afb. 32: Logische manier van smeden [63]

Indien het gesmolten stuk echter eerst tot een schijf (in de vorm van een hockey puck) wordt platgesmeed en nadien in het midden geponst of geboord, is het mogelijk om deze 'donut' te openen en verder uit te smeden. Op deze manier wordt het stuk veel minder vervormd en zal de spreiding van cementietbanden anders zijn. Ook stollen de meeste gietsels van de koude kroeswand naar de binnenkant, waardoor de meeste verontreinigingen die nog niet afgestoten werden van het smelt zich in het centrum van het gietsel manifesteren. Deze zone met slechter materiaal wordt met deze techniek weggehaald, en de stolstructuren (dendrieten) worden min of meer haaks op hun richting vervormd. Eigen ervaring en die van meer ervaren smeden leert ons dat deze manier van smeden waarschijnlijk een ander patroon tot gevolg heeft.



Afb. 33: Het geponste gat



Afb. 34: Het gat uitgerekt



Afb. 35: De ring geopend



Afb. 36: De ring verder geopend

Door bolle hamers te gebruiken bij het uitsmeden van het staal wordt het staal 'gedeukt', plaatselijk wordt het bij de afdruk van de top van de hamer meer vervormd dan daarrond, wat resulteert in een meer verstoring van de cementietbanden en een 'wilder' patroon als gevolg heeft.

Omdat de eerste van deze variabelen, de invloed van de stolsnelheid, ook werd vastgesteld als verschil in productietechniek in het historisch onderzoek, wordt deze verder onderzocht in de experimentele fase. Indien er kan worden aangetoond dat een langzamere afkoeling een direct verband heeft met de grootte van de cementietformaties en dus de grootte van het patroon, zou dit bruikbaar kunnen zijn voor het determineren van het fabricageproces van een specifiek gewaterd kroezenstaal.

Indien daarbij aansluitend de resultaten van het historisch onderzoek in acht worden genomen, zou bijgevolg het patroon gelinkt kunnen worden aan een productiesite. Als zo de productie van stukken geografisch geplaatst zou kunnen worden, kan dit bruikbaar zijn in verder onderzoek en bruikbaar voor het determineren van stukken waar randinformatie bij verloren is gegaan.

Een voorbeeld van een dergelijk stuk werd gevonden in de collectie van het KLM-MRA te Brussel. Het stuk is een lemme van een Ottomaanse dolk. Indien men meer inzicht in de verschillende patronen zou krijgen, zou dit mogelijk kunnen helpen om meer informatie over dergelijke stukken te vinden. Gezien de waarde van dit materiaal en de heersende geloofsovertuigingen werden deze stukken niet begraven, maar doorgegeven aan volgende generaties of in beslag genomen als oorlogsbuit. Er zijn bijgevolg een heel aantal stukken met een ingewikkelde geschiedenis, waarbij meer informatie en nieuwe inzichten elkaar zouden moeten aanvullen. Voor het stuk op foto 12 is het slechts mogelijk de herkomst te bepalen door vergelijking met gelijkaardige stukken. Voor dit object is dat vrij gemakkelijk door de typische motieven die in reliëf zijn aangebracht.



Afb. 37: Ottomaans lemmet van het KLM-MRA

Een ander object met gelijkaardig probleem werd gevonden in de persoonlijke collectie van Gotscha Lagidse en is een jachtmes, gemaakt van een deel van een gebroken zwaard.



Afb. 38: Jachtmes met lemmet van gebroken kroezenstalen zwaard (Gotscha Lagidse)

De herkomst van het staal is ongekend, maar zou via patroondeterminatie eventueel te weten gekomen kunnen worden.

De onderverdeling van de verschillende patronen is ingewikkeld en erg uitgebreid. Voor een duidelijke samenvatting met bijhorende foto's over deze patronen wordt verwezen naar het werk van Khorasani of Feuerbach [33, 60]. Tijdens de studie van het onderwerp werd het duidelijk dat de relatie tussen productieplaats en de grofte van het patroon nog niet uitgebreid onderzocht werd. Een uitgebreide studie tussen deze gegevens zou zeer waardevol kunnen zijn. Voor de experimentele fase werden verschillende stukken zelfbereid kroezenstaal hersmolten en gestold volgens twee verschillende trajecten. Het ene traject laat het staal snel stollen, het ander veel trager. De metaalstructuren die op deze manieren ontstonden werden volgens gebruikelijke metallografische technieken onderzocht, en met elkaar vergeleken.

## 5.2. DOELSTELLING VAN DE EXPERIMENTELE FASE

Doelstelling van de experimentele fase

Het onderzoeken van het effect van de stolratio van kroezenstaal op de vorming en grootte van primaire dendrieten en structuren die ontstaan door daaropvolgende microsegregatie. Dit met het oog op het verklaren van het verschil in grootte van cementietpatroon van gewaterde kroezenstalen objecten uit verschillende regio's.

### 5.3. WERKWIJZE

Staal met een analyse gelijk aan dat van kroezenstaal wordt niet of zeer weinig in de industrie gebruikt. Het was bijgevolg onmogelijk om dit via staalhandelaars te verkrijgen. Er werd gecommuniceerd met specialisten (beschreven in punt 1.4. werkwijze) hoe deze experimentele fase het best uitgevoerd kon worden. Uit deze communicatie bleek echter geen pasklare oplossing, gezien de beperkte mogelijkheden die voorhanden waren om deze testenreeks op te zetten.

Een oplossing werd gevonden door gebruik te maken van een techniek waarbij kroezenstaal werd gemaakt volgens een manier die reeds vaak praktisch zijn kwaliteit bewezen had. Deze techniek werd aangeleerd tijdens een kroezenstaal symposium in Antwerpen, in november 2010, door de Georgische meester dr. Zaqro Nonikashvili. Met de techniek van dr. Nonikashvili is het mogelijk relatief kleine gietsels typisch kroezenstaal te fabriceren in een gasoven. Deze gietsels werden onderzocht op hun samenstelling met metallografische technieken en indien ze een structuur hadden vergelijkbaar met die van historisch kroezenstaal, werden ze als basismateriaal gebruikt voor de testenreeks. Deze Georgische methode wordt verder uitgelegd in een verslag van de workshop in bijlage 3. Bij kleine vergrotingen van historisch onbewerkt kroezenstaal zijn steeds duidelijke dendritische patronen zichtbaar (5X). Bij grotere vergroting (vanaf 500X) blijken de microstructuren te bestaan uit perliet, met cementiet in naald- en blokvorm [8].

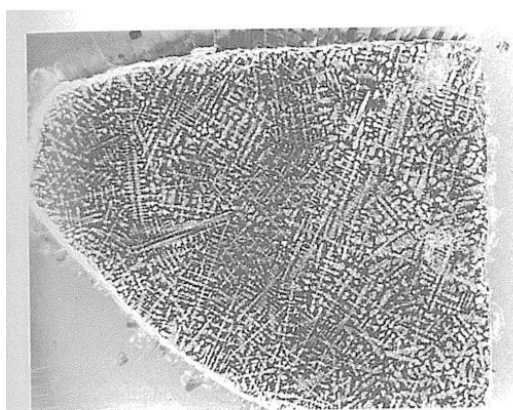


Figure 6: Ingot A showing dendritic solidification pattern. Stead's reagent. Optical micrograph. Magnification 5.5x.

Afb. 39: Dendritisch patroon van historisch kroezenstaal [8]

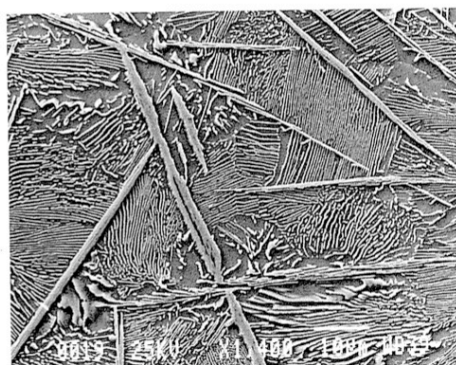


Figure 8: Ingot A hypereutectoid region, Widmanstätten cementite in pearlite. SEM micrograph. Nital etch. Magnification 1050x.

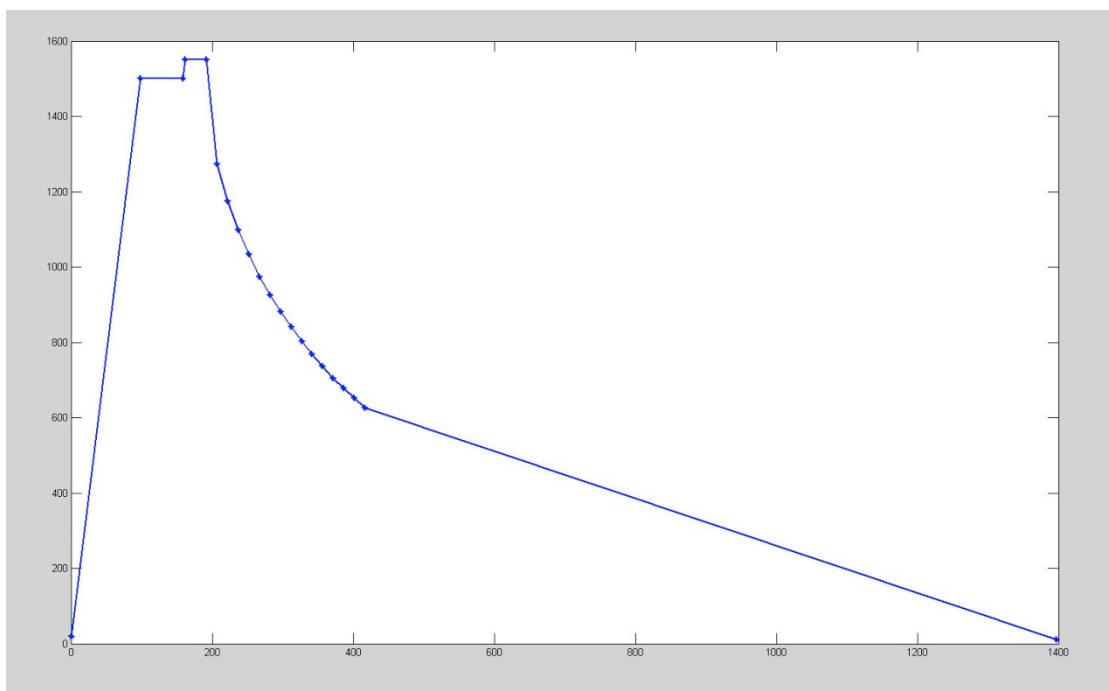
Afb. 40: Naaldvormig cementiet in perlitische matrix [8]

Gietsels die gefabriceerd werden met de Georgische methode en een vergelijkbare structuur hadden, werden in twee delen geslepen en hersmolten in een siliciumcarbide kroes in een elektrische oven. Van elk gietsel werd één deel na smelten snel afgekoeld, om het Indische proces na te bootsen. Met deze methode duurde het stollingstraject ongeveer een



half uur. Het andere deel werd trager afgekoeld, om het proces uit Centraal Azië te imiteren. Hierbij duurde het stollingstraject ongeveer 220 minuten.

Voor de duidelijkheid werden deze verschillende manieren van afkoelen in een grafiek gezet, te zien op grafiek 2 en 3. Het eerste deel, de opwarming en het smelten van het staal, was voor beide processen hetzelfde. Er werd eerst tot een temperatuur van 1500°C gestookt, waarna deze temperatuur voor een volledig uur werd aangehouden. Nadien werd er tot een temperatuur van 1550°C verwarmd, waar het staal een half uur op deze temperatuur werd gehouden. Het snelle afkoeltraject werd gevormd door de maximale snelheid die de oven zelf afkoelt. De berekende exponentiële regressie van deze afkoeling heeft de volgende functie:  $y = 1381.6e^{(-0.004x)}$ . Hierbij moet in acht genomen worden dat dit slechts een theoretische benadering van de afkoeling is en deze mogelijk gemaakt is met onnauwkeurige metingen. Het was niet mogelijk te achterhalen tot welke temperatuur de metingen correct waren<sup>20</sup>. Bij berekening van een bepaalde temperatuur bij een bepaalde tijd met deze functie, moet in acht genomen worden dat deze als los deel van het traject berekend is. De functie geldt dus pas wanneer het opwarmen achter de rug is, bij dit traject is dat dus pas vanaf de 191,6<sup>de</sup> minuut.

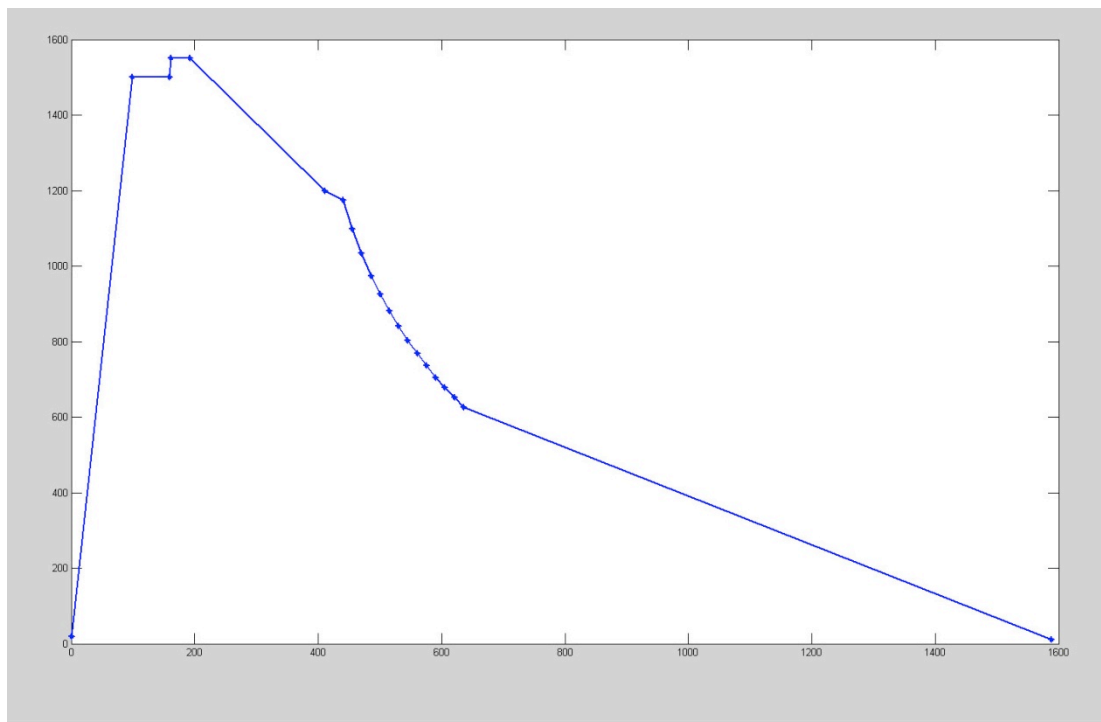


Grafiek 2: Snel Stoltraject

Het trage afkoeltraject laat de oven na de hierboven beschreven opwarming eerst met een snelheid van 1,6°C per minuut afkoelen van 1550°C tot 1200°C. Nadien schakelt de oven

<sup>20</sup> Thermokoppels die gemaakt zijn om hoge temperaturen te meten zijn vaak onnauwkeurig bij lage temperaturen, wat resulteert in foute metingen.

automatisch uit, en heeft de afkoeling vanaf dan dezelfde snelheid als de afkoelingsfunctie van het korte traject. De stolling van het staal gebeurde bij dit traject dus in ongeveer 220 minuten.



Grafiek 3: Traag stoltraject


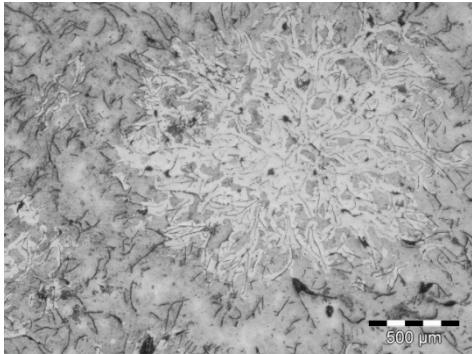
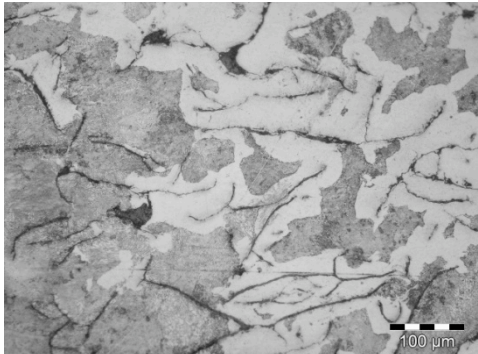
De hierboven beschreven manier van werken heeft het grote voordeel dat eventuele spoorelementen doorheen heel het gietsel evenredig verspreid zullen zijn. Andere technieken zouden kunnen bestaan uit het fuseren van een berekende hoeveelheid zuiver ijzer en koolstof, het samensmelten van een berekende hoeveelheid zuiver ijzer en gietijzer met een hoog koolstofgehalte, of een combinatie van deze twee technieken. Het eerste alternatief werd niet toegepast omdat deze techniek volgens de metallurg en kroesstaalspecialist Achim Wirtz slechts zou werken indien de kroes en zijn vulling gedurende een lange tijd op zeer hoge temperatuur gehouden zou worden. Deze temperatuur zou meer dan 1600°C moeten bedragen, wat niet gehaald kon worden met de elektrische oven die tot onzer beschikking stond. Het samensmelten van zuiver ijzer en gietijzer bleek ook onmogelijk, daar we dan zouden moeten werken met typische analyses van het zuiver ijzer en gietijzer, waardoor deze tests onbetrouwbaar worden, en het resultaat van verschillende smeltcycli wel eens verschillende elementen zou kunnen bevatten. Het spreekt voor zich dat combinaties van de hierboven beschreven alternatieve technieken ook niet het gewenste resultaat zouden hebben.

Met de techniek die werd gebruikt, werd er dus een vergelijking gemaakt tussen materiaal met een zeer waarschijnlijk gelijkende chemische analyse, iets wat, zelfs bij nauwkeurig werken, niet gegarandeerd is op een andere manier. Er werden 14 verschillende instanties gecontacteerd om analyses van het gebruikte materiaal te laten maken, zonder succes, waardoor de gebruikte techniek de best bruikbare leek. Het staal dat verkregen werd met de Georgische techniek had daarbij reeds meermaals bewezen een patroon te kunnen dragen dat zowel chemisch als visueel lijkt op historische patronen [64].


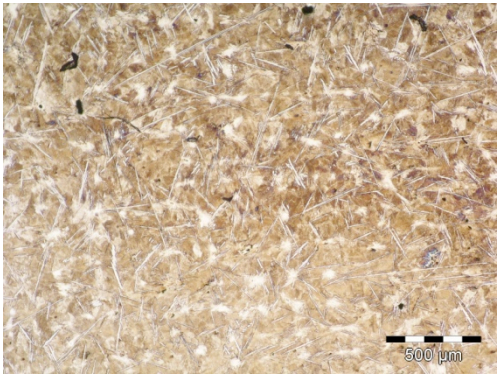
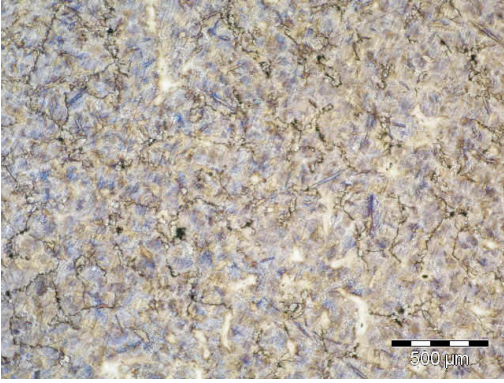
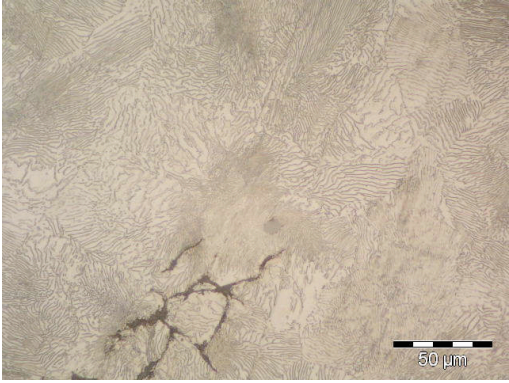
Metallografische monsters van gietsels werden altijd genomen aan een bovenzijkant van een gietsel. Dit naar voorbeeld van andere wetenschappelijke studies. De voorbereiding van metallografische monsters gebeurde volgens de techniek die werd aangeleerd door Alan Williams van de Wallace Collection te Londen, op een workshop die daar plaatsvond in het voorjaar van 2010. Er werd steeds gepolijst tot op een korrelgrootte van 1 micron. Het etsen van het metallografisch monster gebeurde door het etsmiddel over het gepolijste metaaloppervlak te laten lopen, door het erop te druppelen met een pipet. Na het etsen werd het oppervlak goed gespoeld met water en nadien met solventen en een heteluchtblazer gedroogd.

De resultaten van de verschillende tests worden hieronder weergegeven. Voor elke test wordt het startmateriaal en de resultaten van het korte en het lange stoltraject geduid in telegramstijl onder begeleidende foto's. Nadien wordt een vergelijking gemaakt tussen de verschillende testreeksen. In bijlage 4 zijn meer foto's van deze testenreeks opgenomen.

## 5.4. VERSLAG VAN DE TESTENREEKS

Reeks A	
<b>Startmateriaal</b>	 <p>Ingots met een grijze kleur en witte, zwarte en bruine vlekken. Opvallend was dat deze ingot geen dendritische vormen op het bovenzvlak droeg, wel verschillende naar binnen stralende lijnen. Vonk bij slijpen duidt op koolstofgehalte tussen 1% en 2%.</p>
<b>Snel stoltraject</b>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Nital ets, 50X. Op deze opname zijn vele grafiet lamellen zichtbaar. De witte delen eromheen zijn een ferritische fase die al zijn koolstof heeft afgestaan aan het grafiet.</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Nital ets, 200X. Deze opname laat de drie aanwezige fasen zien; grafiet is zwart, perliet grijs en ferriet wit. Typische structuur van grijs gietijzer.</p> </div> </div> <p>Gezien de grote hoeveelheid van het startmateriaal dat voorhanden was werd deze test nogmaals uitgevoerd. Vergelijkbare resultaten werden behaald.</p>
<b>Traag stoltraject</b>	<p>Niet uitgevoerd wegens afkeuring startmateriaal na onderzoek van resultaten snel stoltraject.</p>

## Reeks B

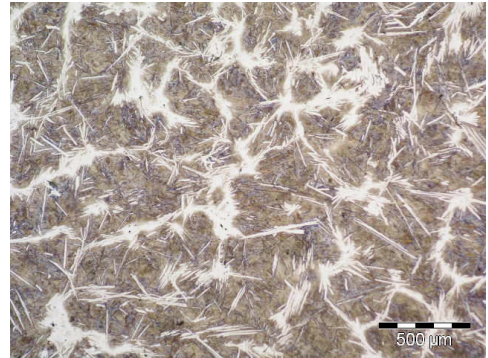
<b>Startmateriaal</b>		
	<p>Ingot met goudachtige kleur en verschillende aanloopkleuren. Ondiepe kraters en resten glas. Typische dendritische vormen op het bovenzvlak. Vonk bij slijpen duidt op koolstofgehalte tussen 1% en 2%.</p>	<p>Nital ets, 50X. Typische structuur van 'rauw' kroezenstaal. Perlitische matrix met cementiet in blokvorm op interdendritische regio's. Naaldvormig Widmanstätten cementiet.</p>
<b>Snel stoltraject</b>		
	<p>Nital ets, 50X. Geen dendritische segregatie zichtbaar. Witte delen zijn blokvormig cementiet. Zwarte lijnen grafiet. Perlitische matrix.</p>	<p>Perlitische matrix. Zwarte lijnen onderaan zijn grafietlamellen.</p>
<b>Traag stoltraject</b>	<p>Mislukt wegens technische problemen met de oven.</p>	

## Reeks C

**Startmateriaal**

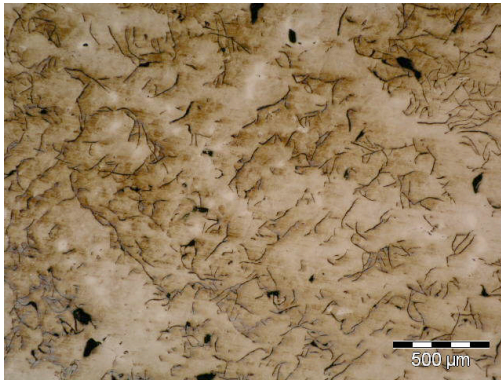


Ingot met blauwe kleur, verschillende aanloopkleuren en ondiepe kraters. Typische dendritische vormen op bovenvlak. Vonk bij slijpen duidt op koolstofgehalte tussen 1% en 2%.



Nital ets 50X. Typische structuur van 'rauw' kroezenstaal. Perlitische matrix van cementiet in blokvorm op interdendritische regio's, in grote clusters door tragere stolling als materiaal reeks B. Naaldvormig Widmanstätten cementiet.

**Snel stoltraject**

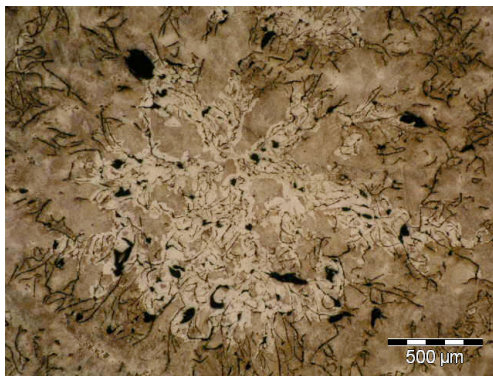


Nital ets 50X. Dendritische vormen van wit ferriet met daartussen zwarte grafietlamellen

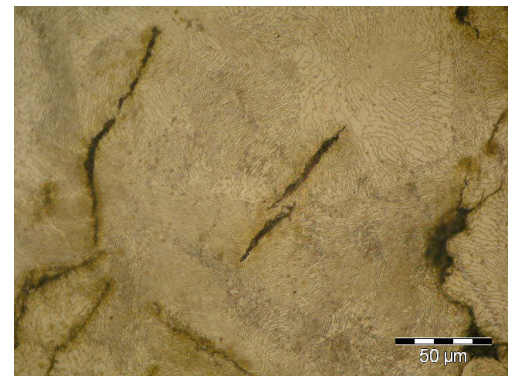


Nital ets 200X. Zwarte grafietlamellen, geel perliet en wit ferriet.

**Traag stoltraject**



Nital ets 50X. Wit ferriet met daarin zwarte grafietlamellen in perlitische omgeving



Nital ets 500X. Zwarte grafietlamellen in perlitische matrix

<b>Vergelijkingstabel experimentele onderzoeksfase</b>			
<b>Reeks</b>	<b>Traject</b>	<b>Structuren</b>	<b>Opmerkingen</b>
A	Snel	Perliet, ferriet, grafiet	Typische 'bloemkoolvorm' van grijs gietijzer, geen dendritische segregatie zichtbaar
	Traag	/	Niet uitgevoerd
B	Snel	Perliet, ferriet, cementiet, grafiet	Dendritische segregatie zichtbaar
	Traag	/	Niet uitgevoerd
C	Snel	Perliet, ferriet, grafiet	Geen dendritische segregatie zichtbaar
	Traag	Perliet, ferriet, grafiet	Typische 'bloemkoolvorm' van grijs gietijzer, geen dendritische segregatie zichtbaar

Om na te gaan of er meer informatie verscholen zat in de resultaten van de testreeksen, werden de monsters van testreeks C nogmaals gepolijst en geëts met Oberhoffers etsmiddel. Dit etsmiddel wordt gebruikt om segregatie van bv arseen te zien. Dit bleek geen nieuwe informatie te bieden.

### **5.5. BESLUIT**

Er werd een testenreeks uitgevoerd waarbij staal met een structuur, typisch voor historisch kroezenstaal, werd gesmolten en volgens twee trajecten afgekoeld. Deze twee trajecten zorgden voor verschillende stolsnelheden, het ene traject liet het staal terug stollen in +/- een half uur, het andere deed er +/- 220 minuten over.

Onderzoek van de metaalstructuren toonde aan dat het staal met een typische kroezenstaalstructuur na hersmelten altijd grafiet bevatte. Er werd nergens een indicatie gevonden dat dit het geval was bij historisch kroezenstaal en de reden voor deze structuurverandering werd gevonden in het materiaal waaruit de gebruikte kroezen gemaakt werden. Deze fabriekskroezen werden gemaakt van siliciumcarbide, een zeer vuurvast materiaal dat goed bestand is tegen thermische schokken. Doordat het staal in deze kroezen vloeibaar bleef voor lange tijd, is er waarschijnlijk een wisselwerking tussen het smelt en de kroes geweest. Op deze manier is het mogelijk dat het smelt een aandeel silicium uit de kroes opneemt. Het is geweten dat silicium de vorming van grafiet promoot en zou daarom bij dergelijke tests best vermeden worden [52].

Gezien de beperkte beschikbare tijd en technische mogelijkheden bij het uitvoeren van de experimenten was het niet mogelijk een grote populatie aan testmateriaal te voorzien om

deze tests uit te voeren. Ook was het niet mogelijk om kroezen uit ander materiaal te gebruiken.

Als dit onderzoek verdergezet zou kunnen worden, is er nu wel expertise opgebouwd. Bij verdere experimenten zal het best zijn om met grotere hoeveelheden staal te werken, en deze te hersmelten in kroezen van een ander materiaal. Er worden voor de industrie verschillende andere bruikbare kroezen verkocht zoals kroezen van puur grafiet, een klei-grafietmengsel of kroezen van aluminiumoxide. Het zou kunnen dat de kroezen waarin grafiet vermengd zit teveel koolstof afgeven aan het staalsmelt en op deze manier de experimenten negatief beïnvloeden. De aluminiumoxide kroezen zijn niet resistent tegen sommige vloeibare fluxmiddelen zoals glas en zullen bijgevolg niet bruikbaar zijn voor tests waarin dit gebruikt wordt. Indien er een andere soort flux, bijvoorbeeld op basis van kalk gebruikt wordt, kan dit type kroes wel bruikbaar zijn.

Er kon geen antwoord gegeven worden op de vooropgestelde (deel)onderzoeksvraag. Er werd uit de testenreeks geen nieuwe informatie over de relatie tussen stoltraject en patroonvorming gevonden met deze experimenten.



## **6. ALGEMENE CONCLUSIE**

In dit scriptieonderzoek werd het onderwerp kroezenstaal behandeld. Dit brede onderwerp werd wat beperkt door te focussen op het kroezenstaal met een gewaterd cementietpatroon. Een uitgebreide literatuurstudie toonde aan dat er veel verschillende naamgevingen voor dit materiaal bestonden en in communicatie en literatuur ontstonden daardoor vaak misverstanden. Een nieuwe term voor dit staal werd uit Engelstalige literatuur overgenomen en de naam 'gewaterd kroezenstaal' werd in deze scriptie voorgesteld als meest duidelijke nomenclatuur. De verschillende staalsoorten waarmee het gewaterd kroezenstaal vaak verward wordt werden besproken en enkele bijzondere gebeurtenissen in de geschiedenis van het kroezenstaal werden toegelicht om de rijke geschiedenis van dit materiaal aan te tonen.

Het daaropvolgende technische luik handelde over de vorming van het cementietpatroon en de theorieën van verschillende wetenschappers daaromtrent. In de masterscriptie zijn voor het eerst vier variabelen opgenomen die de vorming van het cementietpatroon beïnvloeden. Deze vier variabelen werden samengesteld door intensief te communiceren met specialisten van over de gehele wereld en zelf praktische ervaring over het kroezenstaal op te doen. Door het vergelijken van verschillende literaire en archeologische bronnen werd er een verschil in fabricagemethode vastgesteld in verschillende geografische gebieden. In Centraal Azië bleek dat men het staal langzaam liet stollen, terwijl het staal in India snel afgekoeld, en dus snel gestold werd. Het verschil in productietechniek werd vergeleken met verschil in cementietpatroon en er bleek een verband te bestaan tussen dit patroon en de afkoelsnelheid in de verschillende geografische gebieden. Daar waar men het kroezenstaal snel liet afkoelen hebben de objecten een opvallend fijner patroon dan daar waar men het staal traag liet stollen.

Om na te gaan of de grofte van het patroon in verband stond met de stolsnelheid werden verschillende testenreeksen opgezet in een experimentele fase van het scriptieonderzoek. De methode die gebruikt werd in het experimentele deel bleek niet in staat te zijn om de onderzoeksvraag te beantwoorden. Dit kwam waarschijnlijk wegens een negatieve invloed van de gebruikte kroezen op het staal en er kon bijgevolg geen conclusie uit de experimenten getrokken worden.

Met de kennis die bij dit scriptieonderzoek opgedaan werd, werd een andere methodiek voorgesteld waar waarschijnlijk meer succesvolle resultaten behaald mee kunnen worden.

## 7. BIBLIOGRAFIE

1. Panseri, P.C., *DAMASCUS STEEL IN LEGEND AND IN REALITY*. Gladius, 1965. **4**: p. 5-66.
2. Smith, C.S., *A History of Metallography, The development of ideas on the structure of metals before 1890*. 1988, Chicago: University of Chicago press.
3. Piaskowski, J., *Metallographic Examination of Two Damascene Steel Blades*. Journal for the history of arabic science, 1978. **1**: p. 3-30.
4. Verhoeven, J.D., *A Review of Microsegregation induced Banding Phenomena in Steels*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2000. **9**(3): p. 286-296.
5. J.D. Verhoeven, A.H.P., W.E. Dauksch, *The key role of Impurities in ancient damascus steel blades*. 1998, The minerals, metals & materials society.
6. Feuerbach, A., *Indo-Persian Blades in the Collection of E. Gene Beall*.
7. Verhoeven, J.D., A.H. Pendray, and W.E. Dauksch, *The continuing Study of Damascus Steel: Bars from the Alwar Armory*. JOM, 2004: p. 17-20.
8. M L Wayman, G.J., *Crucible steelmaking in Sri Lanka*. Historical Metallurgy, 1999. **33**(1): p. 26-42.
9. Buchanan, F., *On the manufacture of iron and steel (wootz) in India, from "A journey from Madras, through the countries of Mysore, Canara and Malabar*. Journal of the Franklin Institute, 1829. **7**(1): p. 7-16.
10. Virginia, C., *Banding in hypereutectoid steels*. 2010: Antwerp.
11. Williams, A., *Wootz thesis*, Email, Editor. 2010: London.
12. Needham, J., W. Ling, and K.G. Robinson, *Science & civilisation in China*. Vol. 4:1. 1961, Cambridge: Cambridge University Press.
13. TR Anantharamu, P.T.C., K Nagesh Rao, S R N Murthy, M I Wayman, *Crucible steel of Ghattihosahallo, Chitradurga District, Karnataka, Southern India*. Historical Metallurgy, 1999. **33**(1): p. 13- 25.
14. Feuerbach, A.M., J.F. Merkel, and D.R. Griffiths, *An examination of crucible steel in the manufacture of Damascus steel, including evidence from Merv, Turkmenistan*. Metallurgica Antiqua, 1998: p. 37-44.
15. Ashby, M., H. Shercliff, and D. Cebon, *Materials: Engeneering, Science, Processing and Design*. 2007, Oxford: Butterworth-Heinemann.
16. Verhoeven, J.D., *Steel Metallurgy for the Non-Metallurgist*. 2007, Ohio: ASM International.
17. Ouden, A.D., *Een historische schets van de productie van ijzer en staal*. Vol. 2. 1982, Aalst-Waarde: De archeologische pers.
18. "Диана-92", H. *Weapon History Museum*. 2006 [cited 2011; Available from: <http://en.museummilitary.com/?p=10&w=537>].
19. Feuerbach, A., *An investigation of the varied technology found in swords sabres and blades from the russian Northern Caucasus*. Iams, 2005. **25**: p. 27-43.
20. Verhoeven, J.D., *Historical background of Damascus blades*. 2003.
21. Sharada Srinivasan, S.R., *India's legendary wootz steel; an advanced material of the ancient world*. 2004, Bangalore: Indian Institute of Science
22. Williams, A., *Crucible steel in medieval swords*. Metals and Mines, 2007: p. 233-241.
23. Wertime, T.A., *The coming of the age of steel*. 1962, Chicago: The university of Chicago press.
24. Percy, J., *Metallurgy: the art of extracting metals from their ores, and adapting them to various purposes of manufacture*. Vol. Iron and steel. 1864.

25. Voysey, H.W., *Description of the Native Manufacture of Steel in Southern India*. Journal of the Asiatic Society of Bengal, 1832. **2**.
26. Brack, H.G., *Steel toolmaking*. Publication Series Vol. 6. 2008: Davistown museum.
27. Mushet, D., *Experiments on wootz*. Philosophical magazine, 1805. **95**: p. 163-175.
28. Schastlivtsev, V.M., V.Y. Gerasimov, and D.P. Rodionov, *Structure of Three Zlatoust Buats (Damascus-Steel Blades)*. The Physics of Metals and Metallography, 2008. **106**(2): p. 179-185.
29. Bogachev, I.N., *History of technology series; Pavel Petrovich Anosov and the secret of damascus steel*. 1986, New Delhi: Amerind Publoishin Co.
30. O.D. Sherby, J.W. *Ultra-high Carbon Steels, Damascus Steels, and Superplasticity*. in *9th International Metallurgical and Materials Congress*. 1997. Istanbul, Turkey: Lawrence Livermore National Laboratory.
31. Srinivasan, C., *Do Damascus swords reveal India's mastery of nanotechnology?* Current science, 2007. **92**(3): p. 2.
32. Reibold, M., et al., *Discovery of Nanotubes in Ancient Damascus Steel*. p. 305-310.
33. Feuerbach, A.M., *Crucible steel in Central Asia: production, use, and origins*, in *Archeology*. 2002, University College London: London.
34. Agrawal, b.D.P., *Linguistic Avatars of Wootz: The Ancient Indian Steel*. 2003.
35. Coze, J.L., *About the signification of wootz and other names given to steel*. Indian journal of history of science, 2003. **38**(2): p. 117-127.
36. Verhoeven, J.D., *Genuine Damascus steel: a type of banded microstructure in hypereutectoid steels*. Steel research 2002. **73**(8): p. 356-365.
37. Fedosov, S.A., *Investigation of Modern Fabricated Pattern Welded Damascus Steel*. Metallurgist, 2007. **51**(11-12): p. 681-695.
38. Oliver, D.A. and L.A. Jones. *The serpent in the sword*. 1998; Available from: <http://www.vikingsword.com/serpent.html>.
39. Ricecracker. *Item 414*. 2005; Available from: [http://www.ricecracker.com/inventory/item414\\_tanto\\_gassan/414\\_hada.jpg](http://www.ricecracker.com/inventory/item414_tanto_gassan/414_hada.jpg).
40. Djiwa, P.S. *Padepokan Serat Djiwa*. 2009 [cited 2011; Available from: <http://seratdjiwa.files.wordpress.com/2009/02/keris3yn3.jpg>.
41. Yocom, E., *The ancestry, Artistry and Metallurgy of Wootz Damascus Steel*. 2005, Colorado school of mines: Golden.
42. Kriz, R. *Laboratory for scientific visual analysis*. 2004 [cited 2011].
43. Budinski, K.G., et al., *Materiaalkunde voor technici*. 3 ed. 2006, Den haag: Sdu Uitgevers.
44. Kool, P.J., *Warmtebehandeling van staal*. 1957, Groningen: J.B. Wolters.
45. Alan Williams, D.E., *The metallurgy of some Indian swords*. Gladius, 2007. **27**(december).
46. Zaat, J.H., *Technische materiaalkunde: 3: Staal en gietijzer*. 1975, Amsterdam: Elsevier.
47. Stegwee, J.G.C., J.W.M. Vaessen, and R.C.v.d. Eyk, *Metallografie*. 1947, Den Haag: Excelsior.
48. Verhoeven, J.D., *Pattern formation in wootz damascus steel swords and blades*. Indian journal of history of science, 2007. **42**(4): p. 15.
49. Baauw, J.W., *Harderij wijzer*. 1996, Diemen: Staalharderij Neve.
50. J.D. Verhoeven, A.H.P., *On the origin of the damask pattern of Damascus steels*. Materials characterisation 2001. **47**(79).
51. Verhoeven, J.D. and A.H. Pendray, *Method of making "Damascus" blades*. 1992.
52. Neri, M.A., R. Colas, and S. Valtierra, *Graphitization in High Carbon Commercial Steels*. Journal of Materials Engineering and Performance, 1998. **7**(4): p. 467-473.

53. Réaumur, R.-A.F.d., *L'art de convertir le fer forgé en acier, l'art d'adoucir le fer fondu, ou de faire des ouvrages de fer fondu aussi finis que de fer forgé*. 1722, Paris: P.A. Paulus-du-Mesnil.
54. Remmen, K., *Kroezenstaal: productietechnieken in India*, in *Literatuurstudie*. 2010, Artesis college: Antwerp.
55. Barnett, M.R., et al., *Correlation between microstructure and phosphorus segregation in a hypereutectoid Wootz steel*. *J Mater Sci*, 2009. **44**: p. 2192-2197.
56. Perttula, J., *Reproduced wootz Damascus steel*. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2001. **30**: p. 65-68.
57. Perttula, J., *Wootz Damascus steel of ancient orient*. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2004. **33**: p. 92-97.
58. Pelouze, T.-J., *Traité de chimie générale, analytique, industrielle et agricole*. 1865, Paris: Victor masson et fils.
59. Th. Rehren, O.P., *Cutting Edge Technology, The Ferghana process of medieval crucible steel smelting*. *Metalla (Bochum)*, 2000. **7(2)**: p. 55-69.
60. Khorasani, M.M., *Arms and Armor from Iran, The Bronze Age to the End of the Qajar Period*. 2006, Tübingen: Legat-Verlag GmbH.
61. Rehren, T. and O. Papachristou, *Similar like white and black: a comparison of steel-making crucibles from Central Asia and the Indian subcontinent*. *Man and Mining - Mensch und Bergbau: studies in honour of Gerd Weisgereber on occasion of his 65th birthday*, 2003: p. 393-404.
62. Shrager, A.M., *Elementary metallurgy and metallography*. 1969, New York: Dover publications.
63. Verhoeven, J.D., *Method of making "Damascus" blades*. 1993: United States.
64. Remmen, K., *Masterproject Conservatie/Restauratie van metalen*. 2011, Artesis hogeschool Antwerpen: Antwerpen.
65. Gill Juleff, M.B., *Instrumenting an experimental Sri Lankan Wind-driven furnace*. *HMS News*, 2008. **68**.

## 8. LEXICON

carbide	harde verbinding van koolstof met een metaal
cementeren	het toevoegen van koolstof aan ijzer of staal
cementiet	fase van staal met chemische formule $Fe_3C$ , ijzercarbide
coquilles	soort gietvorm
dendriet	stolstructuur van metaal met typische denneboom vorm
diffusie	verplaatsing van vreemde deeltjes in een stof
etsen	(selectief) aantasten van een metalen oppervlak
eutecticum	mengsel van twee of meer elementen die samen een lager smeltpunt hebben dan de componenten waar het mengsel uit bestaat
extractie	een handeling waarbij men stoffen afzondert uit een bepaald materiaal en deze overbrengt naar een andere fase
fase	fysisch onderscheidbare vorm waarin een stof zich kan bevinden
ferriet	Benaming voor alfa ijzer, met kubisch ruimtelijk gecentreerd atoomrooster
flux	smeltend middel dat wordt toegevoegd, om zo in gesmolten toestand het metaal tegen oxidatie te beschermen en verontreinigingen uit te drijven. Flux wordt ook gebruikt bij het solderen of lassen van metalen
frishaard	verwarmingsbron waar gietijzer gefrist wordt
gietijzer	ijzer-koolstof verbinding met meer dan 2% koolstof
grafiet	hexagonale koolstofverbinding
hypereutectoïde	samenstelling van stoffen met hogere concentratie dan het eutectoïde punt
ijzercarbide	zie cementiet
katana	Japans langzwaard
keris	Javaanse dolk
kroes	smeltcontainer
kroezenstaal	staal gemaakt in een kroes
laagoven	lage reduceeroven voor extraheren van ijzer uit erts
martensiet	harde ijzer-koolstofverbinding, ontstaat na snel afkoelen van austenitische fase in een hardingsmedium
meanderend	slingerig, kronkelig
metallografie	de studie van metaalstructuren
metallurgie	scheikunde der ertsen
micron	lengtemaat (0,001mm)
microsegregatie	segregatie op microschaal
nanotubes	Vorm van koolstof met buisvormige structuur
Ottomaans	afkomstig uit het Ottomaans tijdperk (+/-1300-1922, Heden ten dage Turkije)
overperlitisch	meer dan 0,8% koolstof in ijzerlegering
oxideren	chemisch proces waarbij stoffen elektronen afstaan
perliet	ijzer-koolstoffase die 0,8% koolstof bevat
plastische bewerking	deformatie van een lichaam waarbij geen materiaalverlies bekomen wordt
randcementiet	cementiet dat zich aan korrelgrenzen van een austenitische korrel heeft neergezet
reduceren	chemisch proces waarbij stoffen elektronen opnemen
refractorisch	stof met hoge weerstand tegen temperatuur en thermische schokken
segregatie	scheiding
silex	vuursteen (siliciumverbinding)
slak	vloeibare oxides, aanwezig bij metallurgische processen
standtijd	resistentie van snede tegen sleet
subkritisch gloeien	het gloeien van een ijzer-koolstof legering onder of net boven de

	kritische temperatuur (723°C) waarop de kristalstructuur verandert
superplastisch	superplastische vervorming van materiaal doordat korrels langs elkaar schuiven en niet door het breken of verstoren van kristalroosters, hiervoor is weinig energie nodig en ingewikkelde vormen kunnen met weinig moeite worden verkregen
temperen van klei	toevoegen van onzuiverheden aan klei, zoals chamotte om deze vuurvaster te krijgen
Zoroastisch	volgens het Zoroastische geloof

## 9. BIJLAGEN

Bijlage 1: Literatuurlijst

Bijlage 2: Productiecentra wereldkaart (Afb. 23)

Bijlage 3: Verslag workshop

Bijlage 4: Testenreeks uitgebreid